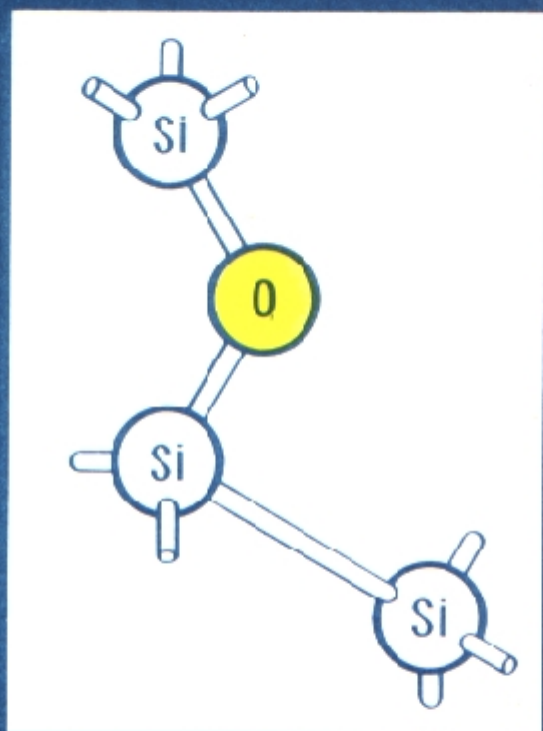


В. М. БАБИЧ, Н. И. БЛЕЦКАН, Е. Ф. ВЕНГЕР



**КИСЛОРОД
В МОНОКРИСТАЛЛАХ
КРЕМНИЯ**

В. М. БАБИЧ, Н. И. БЛЕЦКАН, Е. Ф. ВЕНГЕР

**КИСЛОРОД
В МОНОКРИСТАЛЛАХ
КРЕМНИЯ**

Київ «Інтерпрес ЛТД» 1997

ББК 22.379

Б12

Бабич В. М. та ін.

КИСЕНЬ В МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

В. М. Бабич, М. І. Блецкан, Є. Ф. Венгер. – К. : Інтерпрес ЛТД,
1997.–240 с : Іл. –199 , Бібліогр.: с. 223–239. – Рос.
ISBN 966-501-021-2

У книзі систематизовано обширний експериментальний і теоретичний матеріал по дослідженню властивостей кисню в кремнії. Розглянуто джерела впровадження кисню в монокристали кремнію, властивості атомарного кисню, дефектоутворення в кисневмісних кристалах кремнію в широкій (400–1300°C) температурній області, різні модельні уявлення про природу електрично активних кисневих комплексів-термодонорів. Обговорено вплив легуючих та фонових домішок на кінетику утворення та властивості термодонорів. Призначена для наукових працівників і фахівців в області напівпровідникового матеріалознавства.

Нац. парламент.
б-ка України
15.09.1997

ББК 22.379

К $\frac{1604110000}{97}$

Без

ОГОЛОШ.

ISBN 966-501-021-2

© Текст

Бабич В. М.,
Блецкан М. І.,
Венгер Є. Ф.,
1997

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Монокристаллический кремний.	
Способы получения	7
1.1. Выращивание монокристаллов кремния по методу Чохральского; преимущества и недостатки	7
1.2. Выращивание монокристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки; преимущества, недостатки и перспективы его применения	9
1.3. Контролируемое содержание и распределение кислорода в монокристаллах кремния	10
Глава 2. Кислород – основная фоновая примесь в монокристаллах кремния выращенных по методу Чохральского	14
2.1. Внедрение примеси кислорода в кристалл кремния в процессе выращивания	14
2.2. Распределение примеси кислорода в кристалле кремния при выращивании	16
2.3. Микрораспределение примеси кислорода в кристаллах кремния	21
2.4. Методы исследования кислорода в кремнии	24
Глава 3. Свойства кислорода в кремнии	33
3.1. Положение атомарного кислорода в кристаллической решетке кремния и его колебательный спектр ИК-поглощения	33
3.2. Растворимость кислорода в кремнии	38
3.3. Особенности растворимости кислорода в кремнии при низких температурах	42
3.4. Диффузия кислорода в кремнии	46
3.5. Теоретическое описание процессов диффузии кислорода в кремнии	47
3.6. Экспериментальное определение коэффициента диффузии кислорода в кремнии	51
3.7. Особенности диффузии кислорода в кремнии при низких температурах	54
3.8. Изменение состояния кислорода в кристалле кремния при одновременном воздействии температуры и высокого давления	62
3.9. Взаимодействие дислокаций с кислородом в кристалле кремния	64
Глава 4. Электрически активные кислородные комплексы в термообработанном кремнии	76
4.1. Термодоноры-I	77
4.2. Термодоноры-II	156
Глава 5. Преципитация кислорода в кремнии	203
5.1. Преципитация кислорода в кристаллах кремния и образование сопутствующих ей дефектов	203
5.2. Влияние предварительной термообработки на преципитацию кислорода в кристаллах кремния	208
5.3. Морфология преципитатов (теория). Критический радиус преципитата	211
5.4. Роль кислорода в процессе внутреннего геттерирования	219
Библиографический список	223

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам, неограниченным природным запасам исходного сырья, коммерческой доступности, технологичности процессов выращивания и механической переработки на пластины монокристаллический кремний остается главным и преобладающим среди всех полупроводниковых материалов в приборостроении и электронной технике.

С начала промышленного освоения выпуск монокристаллов кремния во всем мире возростал. Ускорения количественного роста с одновременным качественным скачком наблюдали в начале 70-х годов, когда совершался переход от дискретных полупроводниковых приборов к интегральным схемам (ИС), и в середине 80-х – с появлением сверхбольших ИС (СБИС).

Монокристаллы кремния для микроэлектроники и приборостроения в основном получают методами Чохральского и бестигельной зонной плавки (БЗП). Перспектива дальнейшего развития обоих методов не вызывает сомнения. Первый обеспечивает высокую степень кристаллического совершенства и отличается достаточно простым оборудованием и технологией. Второй при довольно сложном аппаратурном оформлении позволяет получать суперчистые монокристаллы с удельным сопротивлением 500–5000 Ом·см и более. Последние применяют для спецприборов и в качестве исходного материала для нейтронного легирования, в результате чего получают кремний *n*-типа проводимости с чрезвычайно высокой степенью однородности (~3 %) удельного сопротивления по объему монокристалла.

Несмотря на очевидные преимущества монокристаллов, выращенных методом БЗП, большую часть кремния для ИС производят методом Чохральского, хотя при выращивании монокристаллов из кварцевого тигля кремний насыщается кислородом и другими примесями. Преимущества метода Чохральского обусловлены возможностью увеличения размеров кристаллов, достижением повышенных требований к их структурному совершенству. Реализация потенциальных резервов, заложенных в методе, позволяет ужесточить требования по однородности электрофизических параметров: распределению примесей и микрордефектов в объеме кристалла, величине времени жизни неосновных носителей заряда, нормированному содержанию кислорода, микрораспределению основной легирующей примеси и кислорода, уменьшению концентрации углерода, других фоновых примесей, созданию бездефектных приповерхностных зон и пр.

Проблема кислорода в кремнии среди указанных задач на протяжении всего времени развития ростовой технологии остается весьма актуальной. Кислород в кремнии является основной примесью, определяющей поведение термодоноров, термостабильность времени жизни носителей заряда, образование микродефектов, эффективность геттерирования. Кислород является наиболее интересной примесью в кремнии и как катализатор различных физических и технологических эффектов. Он обладает необычными свойствами, характеризующими его поведение в кристаллах кремния:

- растворимость кислорода в кремнии не подчиняется ретроградному закону. Она достигает максимума ($1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в точке плавления, что присуще весьма немногим примесям;
- кислород может находиться в кристаллах кремния как в электрически нейтральном состоянии (в межузельном положении), так и образовывать при отжигах в области температур 350–800°C электрически активные донорные и акцепторные комплексы;
- зависимость коэффициента диффузии кислорода в кремнии от температуры при < 600°C носит аномальный характер;
- кислород в кремнии оказывает как положительное, так и отрицательное воздействие на качество монокристаллов кремния. Его положительная роль состоит в повышении прочностных характеристик монокристаллов и возможности инициирования геттерирующих эффектов. В то же время кислород ухудшает стабильность электрофизических свойств кремния, способствуя дефектообразованию при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода с возникновением донорных и акцепторных центров и соответствующих им уровней в запрещенной зоне кремния.

Таким образом, если исходить из требований суперчистоты полупроводникового материала – избыток кислорода сверх фонового содержания нежелателен. В то же время, как выясняется при более глубоком понимании технологии производства полупроводниковых приборов и особенно интегральных схем, кислород играет важную роль в их функционировании, образуя в объеме полупроводника области-геттеры, способствующие очищению рабочих зон от дефектов и тем самым обеспечивающие устойчивую работу приборов. Отсутствие знания зависимости между технологическими режимами создания приборов и требуемой концентрацией кислорода в кремнии закономерно снижало выход годных приборов до незначительных величин. Лишь после введения в приборную технологию процессов внутреннего геттерирования были определены оптимальные концентрации кислорода и режимы технологических отжигов, гарантирующие существенный рост выхода годных приборов.

Для поддержания требуемой термостабильности удельного сопротивления и времени жизни неосновных носителей заряда кислород из кремния нужно максимально удалять. Для повышения же прочностных характеристик взамен кислорода можно вводить в кремний азот, германий, углерод. Но в существующей технологии ИС множество про-

цессов ведут в среде кислорода и так или иначе насыщают кремний кислородом. Поэтому даже в технологии ультра-СБИС, когда присутствие любой примеси в кремнии критично, кислород, пусть даже в небольших количествах, но присутствовать будет.

Таким образом, задача сводится к поиску надежного механизма дозирования кислорода в кремнии. Известно несколько таких способов. Наиболее простым из них является способ заданных соотношений скоростей вращения тигля с расплавом и кристалла с учетом свободной площади зеркала расплава и глубины вакуума в реакционной камере. Более эффективны способы выращивания монокристаллов из плавящего тигля с подпиткой расплава при воздействии магнитных полей определенной напряженности. Современная технология производства монокристаллов кремния обеспечивает два диапазона содержания кислорода: с малой концентрацией $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – выращивание производят только методом БЗП, с большой концентрацией $(2-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ – методом Чохральского из кварцевого тигля. Промежуточный диапазон содержания кислорода в кремнии от $3 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ технологически не отработан, хотя в технологии микроприборов именно этот диапазон может оказаться весьма полезным.

Исследования свойств кислородсодержащего кремния в течение 40 лет, начало которым положили работы Фуллера (1954 г.), Кайзера (1956–58 гг.), показали, что кислород при различных технологических термообработках может существенно влиять на свойства полупроводникового кремния и, в отличие от других фоновых (углерод, азот и др.) и легирующих примесей, обладает специфическими свойствами. Основная цель, которая преследовалась при написании этой книги, – это систематизация обширного экспериментального материала по основным направлениям изучения свойств кислорода в кремнии, полученного с использованием различных информативных методик исследований.

Г Л А В А 1. МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Основой полупроводниковых приборов и интегральных схем является монокристаллический кремний. Проблема получения совершенного и высокочистого кремния с минимальным содержанием неконтролируемых примесей решена. При очистке технического кремния, являющегося продуктом восстановления чистого кварцевого песка углеродом, получают поликремний высокой чистоты. Степень чистоты поликристаллического кремния составляет $\approx 10^{-7}$ %, что соответствует присутствию одной части примеси на миллиард частей кремния [1]. Однако в производстве приборов кремний в чистом виде практически не используется, поскольку в основе работы полупроводниковых приборов лежит граница между областями кремния двух типов проводимости. Поэтому в дальнейшем такой очищенный поликремний используется для выращивания легированных монокристаллов. Наибольшее распространение получили способы выращивания легированных монокристаллов кремния методом Чохральского ("тигельный" метод) и способ бестигельной зонной плавки (БЗП) (метод "плавающей зоны").

1.1. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО; ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ

Основным промышленным методом для выращивания монокристаллов кремния является метод Чохральского [2]. Впервые метод Чохральского был применен для выращивания монокристаллов кремния и германия в 1950 г. Тиллом и др. [3, 4]. Принцип получения монокристаллов германия и кремния этим методом заключался в следующем. Поликристаллический кремний (либо германий) расплавлялся и содержался в тигле. Для получения кремния использовался кварцевый тигель. Сверху до соприкосновения с расплавом опускалась монокристаллическая затравка требуемой ориентации, которую затем вытягивали с контролируемой скоростью. Затравка и тигель обычно вращаются в противоположные стороны для обеспечения радиальной однородности температурного поля, определяющего однородность параметров растущего кристалла. Этот метод не претерпел за прошедшее время значительных изменений, но во многом усовершенствован технологически.

С помощью этого метода в настоящее время производится ~80 % монокристаллического кремния [5]. Такое широкое применение метод Чохральского получил благодаря своей простоте и достаточно высокой степени кристаллического совершенства выращенных монокристаллов. В первые годы кристаллы получали с дислокациями. В работе [6] разработана специальная техника вытягивания, позволившая выращивать бездислокационные кристаллы, которые широко применяют в электронике.

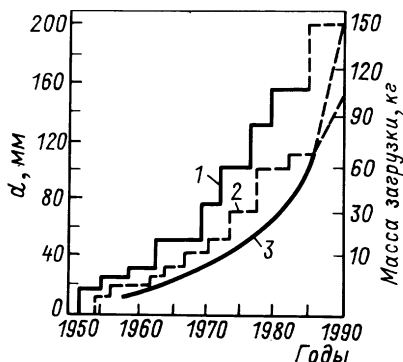


Рис. 1. Развитие диаметров монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского (1), БЗП (2), и массы исходной загрузки по методу Чохральского (3)

Необходимость улучшения технико-экономических показателей производства ИС, а в последние годы развитие технологии СБИС стимулировали разработку и промышленное освоение монокристаллов кремния больших диаметров. Тенденция к повышению диаметра кристаллов была определяющей на

всех этапах развития технологии кремния (рис. 1), что в свою очередь потребовало увеличения массы исходной загрузки. Одновременно с переходом к технологии с использованием исходной загрузки большой массы (при выращивании кристаллов диаметром 100–150 мм) решалась задача постепенного достижения в монокристаллах кремния предельных значений электрофизических и структурных параметров.

Максимальный выход бездислокационных монокристаллов кремния (~ 85–90%) был достигнут при их выращивании в протоке аргона в открытых тепловых системах.

Характерной особенностью этих систем является их способность транспортировать продукты реакции в виде O_2 и CO в вакуумную систему. В результате этого достигаются настолько чистые условия в камере, что процесс может длиться несколько суток. Это создает предпосылки для устойчивого роста монокристаллов весом до 100 кг и более или нескольких кристаллов массой > 30 кг способом непрерывной подпитки. В качестве инертного газа применяют аргон и азот.

Качество монокристаллического кремния определяется прежде всего концентрациями легирующих и фоновых примесей в кристалле, их распределением в осевом и радиальном направлениях слитка. К легирующим примесям относят одну или несколько примесей (P, B, Sb, As, Al, Ga, Zn и др.). К фоновым примесям – кислород, углерод, переходные металлы – железо, золото, медь и др. Кислород в кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского (его содержание достигает $5 \cdot 10^{17}$ – $1.8 \cdot 10^{18}$ см⁻³), в зависимости от его концентрации, распределения и формы существования, может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на структурные и электрофизические свойства этих кристаллов.

К основным недостаткам выращивания кристаллов кремния методом Чохральского следует отнести повышенное содержание в кристаллах кремния фоновых примесей углерода (до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и более) и кислорода (до $1.8 \cdot 10^{18}$ см⁻³), а также других примесей, содержащихся в кварцевом тигле, из которого обычно производится вытягивание

слитка; существование неоднородного распределения легирующих и фоновых примесей, определяемого условиями роста кристаллов ("полос роста"), радиальных неоднородностей различных видов (канальных либо спирально-кольцевых) и др. Причины образования этих неоднородностей поняты и описаны в ряде работ [7–16] и др.

К преимуществам метода Чохральского следует отнести возможность получения слитков большого диаметра и длины, легирования кристаллов из расплава желаемой примесью (или несколькими примесями) с заданным распределением удельного сопротивления по длине слитка, управления содержанием фоновых примесей углерода и кислорода в процессе роста кристаллов и т. п.

1.2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ БСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ; ПРЕИМУЩЕСТВА, НЕДОСТАТКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Другим наиболее распространенным методом получения монокристаллов кремния является метод бстигельной зонной плавки (БЗП), или метод плавающей зоны.

В начале 50-х годов Пфанн [17] разработал теорию многопроходной очистки вещества путем зонной перекристаллизации. Этот метод основывался на преимуществе в изменении концентрации некоторых примесей за счет сегрегации при переходе жидкое-твердое. Тогда же начались работы по применению в исследованиях и промышленности метода БЗП, появились и первые публикации. Основы теории Пфанна и первые положительные опыты получения чистых кристаллов вызвали большой интерес у исследователей, так как появилась возможность производить наиболее эффективную очистку в отсутствие контакта расплава с материалом контейнера.

Конструкция одной из первых установок разработана Эмисом [18]. Он применил впервые вращение растущего кристалла, что позволило получить цилиндрические кристаллы диаметром до 10 мм.

Мюллер [19] и Кек [20] усовершенствовали систему нагрева сплавляемого кристалла, применив непосредственный нагрев его высокочастотным полем, в то время как предшественники использовали радиационный нагрев через графитовые или металлические кольца. Таким образом, к концу 1954 г. были разработаны основные принципы метода БЗП для промышленного производства кремниевых кристаллов. Однако ни геометрические размеры (диаметр) монокристаллов, ни их структурное совершенство уже в то время не удовлетворяли промышленность. Поэтому дальнейшая работа была направлена на усовершенствование метода, в частности, индукционных систем и приемов выращивания. С помощью этого метода в настоящее время получают кристаллы кремния достаточно больших диаметров (до 125 мм) и длиной до 1 м, и предельно большим удельным сопротивлением (до 100000 Ом·см) [21].

В отличие от кристаллов, полученных методом Чохральского, кристаллы, полученные методом БЗП, выделяются отсутствием или очень низким содержанием таких примесей как кислород и углерод. Концентрация этих примесей ниже уровня чувствительности оптических методов (менее $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), что соответственно способствует улучшению термической стабильности материала.

В настоящее время кремний, полученный методом БЗП, широко используют для производства приборов силовой техники. Газовое легирование и особенно нейтронно-трансмутационное легирование кремния, отличающееся высокой степенью однородности по удельному сопротивлению, позволяющие получать кристаллы БЗП любого удельного сопротивления, а также возможность получения крупногабаритных кристаллов (диаметром 100 и 150 мм) в ближайшее время откроют для них широкую перспективу при производстве ИС и СБИС.

1.3. КОНТРОЛИРУЕМОЕ СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Для прогнозирования процессов дефектообразования в кислородсодержащих пластинах кремния во время технологических отжигов при производстве полупроводниковых приборов и ИС необходимо располагать слитками кремния с заданным содержанием (и распределением по слитку) фоновых примесей кислорода и углерода.

В монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, содержанием кислорода можно управлять в пределах $(2 \div 18) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В кристаллах, выращенных методом БЗП как в вакууме, так и в протоке инертного газа, содержание кислорода составляет менее $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Отсюда понятно, почему наименее изучены свойства кремния с содержанием кислорода в интервале $3 \cdot 10^{16} \div 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Установлено, что концентрация кислорода в кристаллах кремния изменяется в зависимости от условий роста: скорости вытягивания, скорости вращения кристалла и тигля, состава расплава, атмосферы выращивания и давления инертного газа [22–27]. Заданный номинал концентрации кислорода в указанных выше пределах можно обеспечить одним из способов: выбором соотношения площади поверхности контакта расплава с тиглем к открытой поверхности испарения; непрерывной подпиткой расплава из которого происходит выращивание кристалла; воздействием соосным с осью роста кристалла постоянным магнитным полем и др.

Контролирующими факторами содержания кислорода в монокристаллах являются, как отмечалось выше, многие факторы, в том числе и степень перемешивания расплава. При вращении кристалла и тигля навстречу друг другу с увеличением диаметра кристалла и скорости его вращения концентрация кислорода возрастает [25].

Увеличение частоты вращения тигля до 20 мин^{-1} приводит к снижению концентрации кислорода почти на порядок [23].

При вращении длинных монокристаллов (~1–1.5 м) концентрация кислорода в них может быть снижена в случае монотонного повышения частоты вращения кристалла от 3–6 мин⁻¹ в начале процесса до 25–30 мин⁻¹ в конце. Причем возрастание скорости вращения кристалла на каждые 10 см его длины должно составлять 0.5–2 мин⁻¹, а частота вращения тигля в течение всего процесса поддерживается постоянной [23]. Помимо снижения концентрации кислорода до уровня ~4·10¹⁷ см⁻³, использование данного технического приема обеспечивает равномерное распределение кислорода по длине монокристалла.

Аналогичный эффект обеспечивает также периодическое выключение вращения тигля при длительности периодов включения и выключения от 1 до 15 с [28]. В данном случае установившиеся потоки в расплаве и на границе расплав-тигель периодически нарушаются, что приводит к периодической интенсификации растворения тигля и подпитки расплава кислородом, компенсирующей снижение его концентрации к концу кристалла, обусловленное сегрегацией.

Используя метод расчета материального баланса по кремнию и кварцу для определения растворимости кварца в расплаве кремния [24], получили, что основной вклад в уменьшение массы тигля и загрузки кремния вносит взаимодействие расплава с кварцем, сопровождающееся образованием и уносом SiO₂, согласно реакции:



Располагая данными по убыли массы кремния и кварца в процессе их взаимодействия при температуре кристаллизации, можно с достаточно хорошим приближением рассчитать скорость растворения кварца расплавом кремния как отношение массы кварца, вступившей в реакцию с расплавом с единицы поверхности тигля в единицу времени.

При исследовании влияния рода легирующей примеси (P, B, Sb) на скорость растворения кварцевых тиглей установлено, что характер зависимости скорости растворения кварца от давления для случаев легирования расплава бором или фосфором идентичен. Однако абсолютные значения скорости растворения кварца выше в расплаве, содержащем фосфор, и для обоих случаев снижаются с понижением степени легирования расплава кремния. Различия в скоростях растворения в нелегированных и легированных расплавах объясняют увеличением вязкости в легированных расплавах, что приводит к уменьшению интенсивности конвекционных потоков и увеличению температуры на стенке тигля и, соответственно, увеличению скорости растворения тигля.

При исследовании распределения кислорода по длине монокристалла от типа легирующей примеси установлено, что концентрация кислорода по длине монокристаллов уменьшается от верхнего к нижнему концу слитка и что эта зависимость больше проявляется в монокристаллах, легированных фосфором. Последнее объясняется большим сродством фосфора к кислороду по сравнению с бором.

Концентрация кислорода в монокристаллах кремния возрастает с увеличением давления в камере. При одинаковом давлении в камере концентрация кислорода выше в монокристаллах, выращенных при меньшем расходе аргона. Осуществление процесса выращивания в области малых давлений в камере (0.13–0.76 кПа) и при больших расходах аргона (более $25 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$) позволяет получить равномерное распределение и величину концентрации кислорода, приближающуюся к значениям для монокристаллов, выращенных в вакууме. Равномерное распределение кислорода в этом случае по длине монокристалла обусловлено тем, что толщина динамического пограничного слоя над поверхностью расплава остается практически постоянной в течение всего процесса выращивания, т. е. процесс протекает при постоянной скорости испарения SiO. В случае малого расхода аргона по мере убывания расплава отвод SiO ухудшается вследствие экранирования области над расплавом от поступления аргона боковой поверхностью тигля. В результате толщина пограничного слоя возрастает, испарение SiO из расплава ухудшается и происходит замедление реакции между расплавом кремния и тиглем.

Влияние магнитных полей на содержание и распределение фоновых примесей в кристаллах Si проявляется благодаря воздействию на свободные конвективные потоки в расплаве, что приводит к изменению скорости растворения кварца и переноса кислорода к фронту кристаллизации. При наложении магнитного поля подавляется свободная конвекция в расплаве, температура стабилизируется, причем вблизи границы раздела снижается, а в объеме расплава увеличивается. При этом механизм массопереноса в расплаве изменяется. Скорость вертикального потока, направленного к границе раздела, в присутствии магнитного поля снижается, что приводит к падению температуры в этой области и к уменьшению кривизны вогнутости границы раздела. Это приводит к изменению картины полос роста, существующей в кристаллах, выращенных без магнитного поля, и обусловленной в основном соотношением скоростей вытягивания слитка и вращения тигля. Приложение магнитного поля устраняет полностью полосы с большим периодом (0.25–0.5 мм) и наблюдается значительное ослабление примесных полос с шагом ≈ 20 мкм. Пример влияния магнитного поля на содержание и распределение фоновых примесей кислорода и углерода приведен на рис. 6. С использованием магнитного поля в сочетании с вращением кристалла и кварцевого тигля с расплавом легко обеспечить контроль теплового поля в расплаве, а следовательно, обеспечить необходимую концентрацию межзельного кислорода в кристаллах кремния. В магнитном поле удается выращивать монокристаллы Si с заданным содержанием кислорода в широких пределах от $(4 \div 5) \cdot 10^{17}$ до $(9 \div 18) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Применение метода непрерывной подпитки в процессе Чохральского позволяет устранить неустойчивости кинетики выращивания, обусловленные, в первую очередь, изменениями объема расплава в течение роста слитка. Это позволяет уменьшить разброс в распределении

примесей по длине слитка, который в кристаллах, выращенных из загрузки 30–60 кг, при эффективном коэффициенте распределения которых 0.3–0.5 достигает 30–50 % от требуемого номинала. Уменьшить этот разброс можно путем выращивания монокристаллов из малых постоянных объемов расплава. Когда при этом ослабляется свободная конвекция, разброс концентрации кислорода уменьшается в результате снижения колебаний температуры около границы раздела кристалл-расплав.

Реализация условий роста слитков Si из малых постоянных объемов достигается применением различных вариаций способа непрерывной подпитки расплава: непрерывного плавления поликристаллического стержня и одновременное выращивание монокристалла в одном тигле; непрерывное плавление поликристаллического стержня в одном тигле и выращивание монокристалла в другом тигле (сообщающемся с первым); непрерывной подпитки гранулированным кремнием в тигель, из которого выращивается кристалл.

Г Л А В А 2. КИСЛОРОД-ОСНОВНАЯ ФОНОВАЯ ПРИМЕСЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО

При выращивании кристаллов кремния по методу Чохральского кислород является основной сопутствующей примесью, которая во многом определяет их электрофизические и механические свойства. Успешное применение в МОП технологии СБИС внутреннего оксидного геттера вызывает повышенный интерес к кислороду в монокристаллическом кремнии [29]. По существу кислород сейчас рассматривается как легирующая примесь с соответствующими требованиями по уровню легирования и равномерности распределения его в объеме монокристалла. До последнего времени лишь констатировался факт, что в монокристаллах кремния, получаемых по методу Чохральского, концентрация кислорода находится в пределах $(5-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в монокристаллах кремния, получаемых методом БЗП, меньше $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

2.1. ВНЕДРЕНИЕ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ

Основным источником "загрязнения" расплава примесью кислорода является кварцевый тигель, который предназначен для содержания расплава и, следовательно, непосредственно контактирует с ним. В процессе выращивания, из-за высокой температуры расплава ($T_{\text{пл}} = 1420^\circ\text{C}$), тигель медленно растворяется и растворенный кислород переносится в объем расплавленного кремния благодаря конвекционным потокам. Одновременно с этим процессом происходит испарение кислорода со свободной поверхности расплава, а также внедрение его в растущий кристалл. Следовательно, концентрация кислорода, находящегося в расплавленном кремнии, является результатом динамического равновесия между скоростью, с которой растворяются стенки кварцевого тигля, скоростью испарения кислорода со свободной поверхности расплава и скоростью внедрения его в растущий кристалл.

В свою очередь, скорость растворения кварцевого тигля зависит от температуры его поверхности ($T_{\text{тиг}}$), которая больше $T_{\text{пл}}$, площади стенок ($A_{\text{тиг}}$) и концентрации кислорода в приповерхностном диффузионном слое вблизи границы раздела расплав/тигель, которая зависит от степени перемешивания расплава. Скорость испарения кислорода с поверхности расплава зависит от концентрации кислорода в жидком кремнии, его температуры и площади свободной поверхности ($A_{\text{расп}}$). Скорость внедрения кислорода в растущий кристалл определяется его концентрацией в расплаве, эффективным коэффициентом сегрегации ($K_{\text{эфф}}$) и скоростью роста массы кристалла.

Если не применять каких-либо специальных мер, то, как правило, содержание кислорода у затравочного конца слитка будет выше, чем на конце слитка. Такое неоднородное распределение примеси кислорода вдоль оси роста вызвано двумя причинами.

Первая причина связана с тем, что концентрация кислорода в расплавленном кремнии (и, следовательно, в растущем кристалле) зависит от соотношения скоростей, с которой растворяется кварцевый тигель и с которой кислород испаряется с поверхности расплава, т. е. пропорциональна отношению площадей $A_{\text{тиг}}$ и $A_{\text{расп}}$. Поскольку площадь поверхности тигля, которая контактирует с расплавом ($A_{\text{тиг}}$) уменьшается по мере роста кристалла, а площадь свободной поверхности расплава в процессе выращивания практически не изменяется, то концентрация кислорода, внедряемого в кристалл, по мере увеличения его длины будет уменьшаться. Для устранения этой причины производят подпитку расплава из другого тигля таким образом, чтобы уровень расплава в тигле, где выращивается кристалл, был постоянным.

Вторая причина неравномерного внедрения кислорода в кристалл заключается в том, что скорость растворения кварцевого тигля в процессе выращивания постепенно уменьшается из-за появления диффузионного барьера между кварцем и расплавленным кремнием. Таким диффузионным слоем, по всей видимости, является оксидная пленка SiO_2 , образующаяся на ранней стадии роста кристалла. Для того чтобы разрушить образующийся оксидный слой и тем самым сделать скорость растворения кислорода из тигля постоянной, в процессе выращивания можно применить следующий метод [28]. В процессе выращивания кристалла создают сдвиговые воздействия на границе раздела расплав/тигель путем периодических остановок и возобновления вращения тигля в направлении, противоположном вращению кристалла. Скорость вращения в противоположном направлении и продолжительность остановки могут меняться, приводя к изменению концентрации кислорода. Таким способом можно получить относительно однородное распределение кислорода вдоль оси роста. Однако в радиальном направлении этот метод не оказывает заметного влияния на однородность распределения примеси кислорода.

На рис. 2 показана равновесная фазовая диаграмма системы Si-SiO₂. Несмотря на то, что тигель изготавливают из расплавленного кварца, а не из кристалла SiO₂, фазовая диаграмма все же достаточно хорошо описывает характерные черты выращивания кристалла кремния по методу Чохральского. Поскольку равновесный коэффициент сегрегации примеси кислорода меньше единицы, то фазовая диаграмма является эвтектического типа и точка плавления кремния эвтектического состава значительно ниже, чем для бескислородного кристалла кремния.

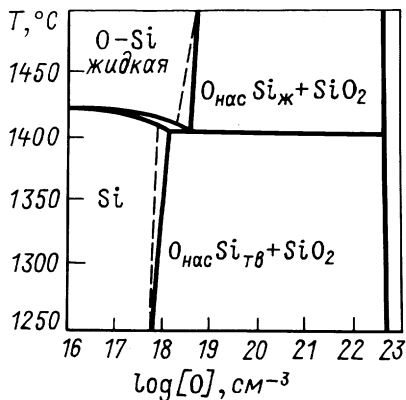
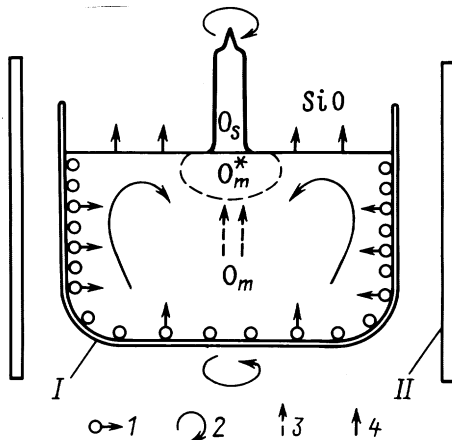


Рис. 2. Фазовая диаграмма Si-SiO₂ [42]

Проследим по фазовой диаграмме процесс выращивания кристалла кремния. Расплавленный кремний растворяет кварцевый тигель (SiO_2), в результате чего устанавливается в расплаве равновесная концентрация кислорода, определяемая фазовой границей диаграммы $\text{Si}_{\text{жид}}(\text{O}_{\text{нас}}) + \text{SiO}_2$. Так как обычно расплав нагревается до температуры, которая на $\sim 40^\circ\text{C}$ выше точки плавления кремния $T_{\text{пл}}$, то между стенками тигля и растущей поверхностью кристалла будут существовать температурный и концентрационный $[\text{O}]$ – градиенты (рис. 2, пунктирная линия). В конце процесса выращивания, по мере того как кристалл охлаждается концентрация кислорода вначале достигает, а затем будет превышать равновесную растворимость при более низких температурах (нижняя часть пунктирной кривой рис. 2). Для сравнения, например, кристаллы кремния, выращенные методом бестигельной зонной плавки, не ограничиваются равновесием с конденсированной фазой SiO_2 и поэтому растут относительно свободными от кислорода (на фазовой диаграмме это соответствует положению вблизи оси ординат).

2.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ

Поведение кислорода в кристалле Si во время термообработок определяется двумя основными факторами: величиной концентрации и однородностью распределения по кристаллу. Следовательно, для того чтобы управлять свойствами полупроводникового кремния во время технологических термообработок, необходимо при выращивании монокристалла контролировать процесс внедрения в него примеси кислорода. В общем случае можно выделить четыре механизма, которыми определяется процесс внедрения кислорода в кристалл кремния при выращивании его по методу Чохральского: процесс растворения тигля;



свободная тепловая конвекция; поверхностное испарение из расплава; принудительная конвекция, обусловленная вращением кристалла и тигля. Комплекс всех этих факторов и будет определять концентрацию кислорода в расплаве вблизи фронта растущего кристалла (рис. 3).

Рис. 3. Схематическое изображение движения кислорода при выращивании кристалла кремния по методу Чохральского: I – кварцевый тигель; II – нагреватель; 1 – растворение тигля; 2 – тепловая конвекция; 3 – принудительная конвекция; 4 – поверхностное испарение

При выращивании кристаллов кремния из расплава примеси обычно стремятся оставаться в расплаве, а не переходить в твердую фазу. Атомы примеси оттесняются в жидкость от фронта кристаллизации совместным действием диффузии и конвекционными потоками в расплаве. Для описания процесса внедрения примеси в растущий кристалл вводят параметр-коэффициент распределения (или коэффициент сегрегации K_0 , который определяется как отношение концентрации примеси в твердой фазе ($[O]_{ТВ}$) к концентрации ее в жидкой фазе ($[O]_{Ж}$), т. е. $K_0 = [O]_{ТВ} / [O]_{Ж}$. Следовательно, концентрация примеси, захваченной растущим кристаллом $[O]_{ТВ}$ зависит от количества примеси в расплаве из которого растет кристалл, $[O]_{Ж}$ и величины коэффициента сегрегации K_0 .

У большинства примесей $K < 1$, т. е. при затвердевании примесь "оттесняется" в жидкую фазу, что приводит к обогащению расплава этой примесью. При медленной кристаллизации оттесняемая примесь успевает диффундировать в объем. Однако при относительно быстрой кристаллизации, как это обычно имеет место при выращивании кристаллов кремния, атомы примеси накапливаются в расплаве вблизи фронта кристаллизации быстрее, чем они могут диффундировать в объем расплава. Поэтому в расплаве в области, примыкающей к растущему кристаллу, возникает градиент концентрации примеси. Следовательно, количество внедряемой в кристалл примеси будет определяться обогащенной областью расплава. Поэтому наряду с равновесным коэффициентом сегрегации K_0 необходимо вводить эффективный коэффициент сегрегации ($K_{эфф}$), определив его как отношение $K_{эфф} = [O]_{ТВ} / [O]_{Ж}^*$, где $[O]_{Ж}^*$ – концентрация примеси в расплаве вблизи фронта кристаллизации.

Возле поверхности кристаллизации имеет место непрерывный процесс обмена между расплавом и твердой фазой. Если скорость кристаллизации равна нулю, то этот процесс обмена достигает равновесия. Но при конечной скорости роста реакция обмена, по всей видимости, должна смещаться в направлении обогащения примесью твердой фазы. Следовательно, увеличение эффективного коэффициента сегрегации ($K_{эфф}$) с увеличением скорости роста может быть вызвано влиянием двух факторов: а – изменением в переносе примесей в расплаве; б – изменением процесса обмена, действующего у поверхности раздела твердой и жидкой фаз.

Разработана теория [30], в которой учитываются диффузионные процессы в расплаве и природа движения жидкости, вызванного вращением кристалла. Если не принимать во внимание эффект (б), предполагая вместо этого, что отношение концентрации примеси в твердой фазе и концентрации в расплаве у поверхности раздела постоянно, то теория приводит к следующему выражению для эффективного коэффициента сегрегации $K_{эфф}$ в установившемся состоянии:

$$K_{эфф} = [O]_{ТВ} / [O]_{Ж}^* = K_0 / \left[K_0 + (1 - K_0) \cdot \exp\left(-f \frac{\delta}{D}\right) \right], \quad (2)$$

где K_0 – равновесный коэффициент распределения; δ – толщина приграничного диффузионного слоя, т. е. толщина прилегающей к фронту кристаллизации области расплава, обогащенной примесью; f – микроскопическая скорость роста кристалла; D – коэффициент диффузии примеси в расплаве.

В случае циклического изменения подводимой мощности к печи для выращивания кристаллов или же вращения кристаллов в несимметричном тепловом поле происходит периодическое изменение мгновенной микроскопической скорости роста кристалла (f), что в свою очередь приводит к периодическому распределению примесей. Мгновенную микроскопическую скорость роста можно оценить по формуле:

$$f' = V(1 - \alpha \cos 2\pi Rt), \quad (3)$$

где

$$\alpha = 2\pi R \Delta T / G_T; \quad (4)$$

ΔT – изменение температуры в какой-либо точке фронта кристаллизации за время одного оборота кристалла; G_T – градиент температуры в расплаве в области, примыкающей к фронту кристаллизации; V – скорость вытягивания кристалла (макроскопическая скорость роста); R – скорость вращения кристалла.

При низкой скорости вытягивания (т. е. при малых значениях V) величина α будет больше единицы, и затвердевающий кристалл в течение каждого оборота будет частично оплавляться. Когда происходит оплавление, макроскопическая скорость роста резко меняется. А так как поведение $K_{эфф}$ определяется изменениями f , внедрение примеси в кристалл будет происходить неравномерно. Период флуктуаций концентрации примеси в кристалле будет равен V/R [31]. Периодические изменения концентраций легирующих и сопутствующих примесей (кислорода и углерода) приводят также к локальным изменениям периода решетчатой структуры.

Коэффициенты распределения всех важных примесей в кремнии $K_0 < 1$. В частности, коэффициенты распределения примесей бора, фосфора и углерода соответственно равны $K_B \approx 0.8$; $K_P \approx 0.35$; $K_C \approx 0.07$. Что касается величины коэффициента сегрегации примеси кислорода, то ситуация оказывается намного сложнее, что привело к некоторым разногласиям в литературе ($K_0 = 0.25 \div 1.25$). Это связано с тем, что в отличие от обычно используемых легирующих примесей концентрация кислорода, внедряемого в кристалл, в основном является результатом динамического равновесия между процессом растворения кислорода из кварцевого тигля и испарением его с поверхности расплава.

Экспериментально коэффициент сегрегации кислорода в кремнии можно определить на основе анализа формулы (2). Если равновесный коэффициент сегрегации K_0 больше единицы, тогда величина $(1 - K_0)$ будет отрицательной, и по мере увеличения скорости роста кристалла f

величина $K_{эфф}$ будет уменьшаться и наоборот. С другой стороны, если K_0 меньше единицы, то $K_{эфф}$ будет изменяться пропорционально с изменением скорости роста. Следовательно, изучая уровень внедрения примеси при различных скоростях роста при выращивании кристалла по методу Чохральского, можно установить взаимосвязь между скоростью выращивания кристалла и уровнем внедрения примеси. В случае легирующих примесей такая взаимосвязь может быть использована для определения некоторых параметров, например коэффициента диффузии. В принципе такой подход может быть применен для исследования коэффициента распределения сопутствующей примеси кислорода.

С точки зрения параметров роста кристалла, внедрение кислорода является функцией многочисленных параметров, таких как: диаметр кристалла, скорости вращения тигля и кристалла и их относительных направлений, давления паров. Следовательно, для того чтобы изучить поведение кислорода при его внедрении в кристалл как функцию скорости роста согласно формуле (2), существенным является поддержание величины $[O]_{ж}^*$ постоянной в процессе выращивания кристалла.

Так, в работе [32] для расчета равновесного коэффициента сегрегации кислорода в кремнии (K_0) согласно формуле (2) авторы проводили исследование зависимости уровня внедрения кислорода в монокристалл от скорости его вытягивания. Для исследований выращивался кристалл кремния достаточно малого диаметра ($\varnothing = 14$ мм, масса 100 г, что составляло ~1 % от общей загрузки) из большого объема расплава. Следовательно, изменения в термических конвекционных потоках, вызванные малым изменением объема расплава в процессе роста кристалла, были незначительными. Поэтому можно полагать, что кристаллы были выращены из "постоянного окружения". Это является основной причиной использования кристалла с малым диаметром. Второй причиной использования кристалла с малым диаметром является минимизация радиального градиента концентрации кислорода, вызванного неоднородностью распределения примеси вследствие гидродинамического эффекта. Кроме этого, исследуемый кристалл из расплава легировался примесью бора, у которого достаточно хорошо известен коэффициент сегрегации в кремнии ($K \approx 0.8$). Поведение бора при выращивании служило эталоном, поскольку бор внедрялся в кристалл одновременно с кислородом.

На рис. 4 представлен типичный профиль распределения удельного сопротивления (ρ), полученный вдоль оси роста кристалла кремния, легированного примесью бора, у которого в процессе выращивания изменялась скорость вытягивания (вначале $V_1 = 25$ мм/ч, затем $V_2 = 250$ мм/ч и в конце $V_3 = 25$ мм/ч). Видно, что с некоторыми флуктуациями в области высокой скорости выращивания уровень внедрения бора является более высоким, чем при низкой скорости. Это согласуется с формулой (2) для примеси с $K < 1$.

В нижней части рис. 4 приведен концентрационный профиль примеси кислорода для этого же кристалла кремния, измеренный по спект-

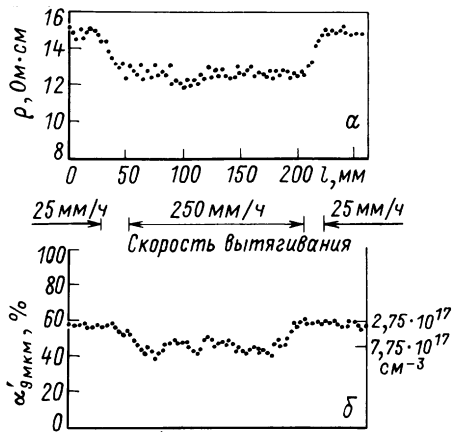


Рис. 4. Концентрационные профили примесей, измеренные вдоль роста кристалла кремния, выращенного по методу Чохральского, с изменяющейся скоростью вытягивания [32]: а – распределение удельного сопротивления, обусловленного легированием примесью бора; б – концентрации кислорода, измеренны по ИК-поглощению на 9 мкм

рам ИК-поглощения на 9 мкм. Анализ концентрационного профиля кислорода показывает, что процесс внедрения кислорода в растущий кристалл аналогичен внедрению легирующей примеси

си бора, т. е. уровень внедрения увеличивается при увеличении скорости роста кристалла и наоборот, что соответствует равновесному коэффициенту сегрегации $K_0 < 1$. Причем величина концентрации $[O_i]$ в начале и конце процесса выращивания (при малых скоростях вытягивания) одна и та же указывала на то, что концентрация кислорода в расплаве вблизи фронта кристаллизации не изменяется в течение всего процесса выращивания.

Далее авторами работы [32] была проведена количественная оценка величины K_0 для кислорода из полученных экспериментальных данных. Используя уравнение (2) можно показать, что эффективные коэффициенты сегрегации примеси при большой и малой скоростях вытягивания (V_2 и V_1) $K_{эфф}^b$ и $K_{эфф}^m$ соответственно, связаны соотношением:

$$\frac{K_{эфф}^m}{K_{эфф}^b} = \frac{[O]_{ТВ}^m}{[O]_{ТВ}^b} = \frac{K_0 + (1 - K_0) \cdot \exp(-f^b \delta / D)}{K_0 + (1 - K_0) \cdot \exp(-f^m \delta / D)}; \quad (5)$$

где $[O]_{ТВ}^m$ и $[O]_{ТВ}^b$ – концентрации примеси в кристалле при малой f^m и большой f^b скоростях вытягивания, соответственно. В уравнении (5) $[O]_{ТВ}^m$ и $[O]_{ТВ}^b$ а также f^m и f^b являются экспериментальными величинами. Следовательно, из этого уравнения можно определить величину K_0 , если известно отношение δ/D , которое для данной примеси зависит от скорости вращения и кинематической вязкости жидкости и не зависит от скорости роста, если f не очень большая.

Отношение δ/D можно определить из анализа формулы, предложенной в [30] для расчета толщины приграничного диффузионного слоя δ , которая учитывает скорость вращения кристалла и некоторые физические свойства жидкой фазы:

$$\delta = 1.6 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (6)$$

где ν – кинематическая вязкость расплава; ω – угловая скорость вращения кристалла. Откуда следует, что

$$\delta / D = 1.6 D^{-2/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} . \quad (7)$$

Точность определения величины δ/D зависит от значения коэффициента диффузии кислорода в расплаве D , которое точно не установлено. Поэтому величину δ/D для кислорода лучше оценить на основе полученных экспериментальных данных, так как в этом случае учитывается эффект термической конвекции.

Для простоты расчета в работе [32] было сделано предположение, что кислород и легирующая примесь имеют одно и то же значение коэффициента диффузии D . Тогда из уравнения (5) в случае легирующей примеси бора, для которой величина K_B хорошо известна, определяют экспериментальное значение δ/D . Для простоты расчета предполагается, что скорость роста кристалла f приблизительно соответствует скорости вытягивания V . После подстановки известных значений получается нелинейное уравнение относительно δ/D , которое решается методом итераций. Затем полученное значение δ/D для примеси бора подставляют снова в уравнение (5) и теперь рассчитывается величина K_O для кислорода.

С учетом вышеуказанных предположений и процедуры расчета было рассчитано значение равновесного коэффициента сегрегации для кислорода, которое оказалось довольно малым ($K_O \approx 0.25$). При вычислении K_O по формуле (5) с использованием формулы (7) получается значение, близкое к вышеуказанному. Однако, предложенный в работе [32] экспериментальный подход определения равновесного коэффициента сегрегации кислорода в кремнии является более правильным, поскольку он учитывает конкретные условия выращивания кристалла.

2.3. МИКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Микроскопическая неоднородность распределения примесей в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, в общем случае является результатом флуктуаций скорости роста слитка во время его выращивания. Флуктуации скорости роста приводят к изменению эффективного коэффициента сегрегации примесей, а следовательно уровня их легирования. Локальные напряжения решетки, обусловленные изменением локальной концентрации примеси, вызывают образование так называемых примесных страт или полос роста, которые можно выявить путем химического травления пластин специальными травителями. Значительные микроскопические неоднородности легирующей примеси приводят также к локальным изменениям концентрации носителей тока, что является нежелательным, особенно когда такие примесные страты сравнимы с размерами элементов мик-

росшем. Большие флуктуации концентрации кислорода могут привести к предпочтительной преципитации в областях максимальной концентрации, которая часто наблюдается в виде концентрических колец на протравленной поверхности кристалла, прошедшего высокотемпературную термообработку.

При выращивании кристалла кремния по методу Чохральского может быть несколько причин, приводящих к микроскопическим изменениям скорости роста слитка и, следовательно, к микроскопическим флуктуациям концентрации примеси. Рассмотрим основные из этих причин [33].

Нецентральная осевая симметрия температурного распределения в расплаве

В больших объемах расплава практически всегда существует небольшая температурная асимметрия вблизи оси роста кристалла. В процессе выращивания кристалла, поскольку он вращается вокруг оси роста, граница раздела расплав-кристалл будет подвержена небольшим температурным колебаниям, обусловленным этой асимметрией теплового поля. Следовательно, скорость роста некоторого участка кристалла, параллельного оси роста будет флуктуировать периодически. В общем случае такие флуктуации роста более выражены в тех участках кристалла, которые расположены дальше от его центра. Периодичность флуктуаций определяется двумя величинами: средней скоростью роста \bar{f} и угловой скоростью вращения кристалла (ω) согласно следующей формуле \bar{f}/ω . В соответствии с изменениями в скорости роста кристалла происходит изменение уровня внедрения примеси. Причем если равновесный коэффициент сегрегации $K < 1$, то уровень внедрения примеси колеблется в фазе с флуктуациями скорости роста, а если $K > 1$, то уровень внедрения изменяется в противофазе.

Флуктуации температуры, обусловленные тепловыми конвекционными потоками

Эти флуктуации температуры, а следовательно, и уровня внедрения примеси, обусловлены тепловыми конвекционными потоками в расплаве, которые по своей природе являются больше случайными и поэтому на протравленных кремниевых пластинах наблюдаются в виде аperiodических полос. Если тепловые конвекционные потоки являются значительными, то микрофлуктуации будут иметь высокую частоту изменения порядка нескольких десятков герц.

Флуктуации скорости роста кристалла, вызванные автоматической системой контроля диаметра слитка

Флуктуации скорости роста кристалла могут также возникнуть вследствие применения системы автоматического контроля диаметра слитка (АДК), которая обычно используется при выращивании крис-

талла кремния по методу Чохральского. Во время выращивания, вследствие различных причин, изменяется диаметр кристалла, который постоянно контролируется системой оптического слежения. Поэтому для поддержания заданного диаметра кристалла система АДК, учитывая флуктуации диаметра в процессе роста, изменяет скорость вытягивания слитка. Регулирование скоростью вытягивания бывает "мгновенным" (несколько секунд) и "длинновременным" (минуты). Длинновременная регулировка скорости вытягивания определяет среднюю скорость вытягивания. Мгновенная регулировка скорости вытягивания оказывает воздействие на микроскопические флуктуации скорости роста кристалла, вызванные термической асимметрией нагрева расплава и тепловой конвекцией. Конечным результатом этих регулировок является сглаживание периодической природы примесной флуктуации, вызванной термической асимметрией расплава.

Высокие требования, предъявляемые в настоящее время к полупроводниковому материалу, используемому для изготовления интегральных схем, вынуждают измерять и контролировать как в макро-, так и в микромасштабе не только легирующие примеси, но также и фоновые, такие как кислород и углерод. Микрораспределение легирующих примесей в общем случае можно получить с высоким разрешением (~ 5 мкм) с помощью метода измерения сопротивления растекания. Для измерения микрораспределения кислорода и углерода обычно используют ИК-спектроскопию, которая с некоторой модификацией позволяет измерять концентрацию фоновых примесей с локальным разрешением порядка 30 мкм.

Для примера, на рис. 5 представлено семейство концентрационных профилей фоновой примеси кислорода в кристалле кремния, измеренных вдоль оси роста кристалла на различном расстоянии от поверхности методом ИК-поглощения с локальным разрешением ~ 30 мкм [34]. Видно, что в исследуемом коммерческом бездислокационном кристалле кремния флуктуации концентрации кислорода находятся в пределах $8 \cdot 10^{17} \div 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Наблюдаемые флуктуации концентрации являются больше случайны-

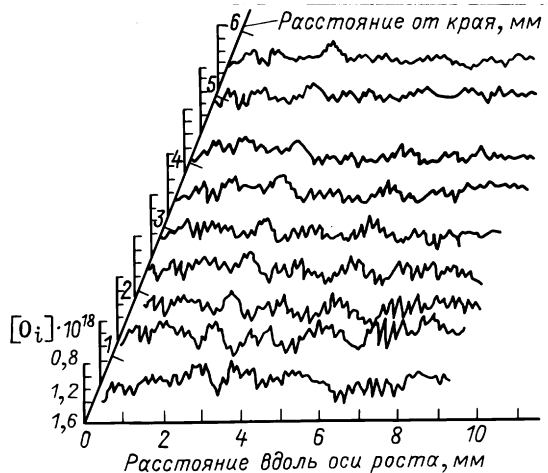


Рис. 5. Распределение концентрации кислорода в кристалле кремния, определенное при сканировании ИК-поглощения вдоль оси роста слитка на различных расстояниях от его края [34]

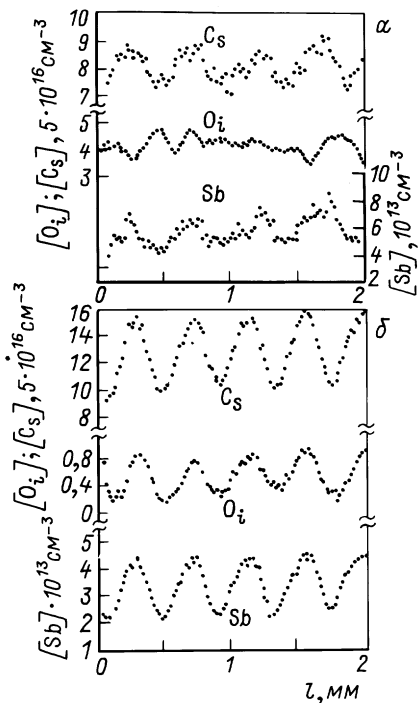


Рис. 6. Распределение примесей углерода, кислорода и сурьмы вдоль оси роста в кристалле кремния диаметром 75 мм, выращенного по методу Чохральского [35]: а – без внешнего магнитного поля; б – с приложенным осевым магнитным полем величиной 0.12 Т

ми, чем периодическими, указывая на то, что изменения уровня внедрения кислорода в основном определяются турбулентными тепловыми конвекционными потоками в расплаве. Видно также, что флуктуации концентрации кислорода являются более выраженными вблизи поверхности кристалла, чем возле его оси роста. Кроме этого, определенные неоднородности распределения прослеживаются от поверхности кристалла к его центру, показывая тем самым полосчатую структуру распределения примеси.

Известно, что процессом перемешивания расплава (т. е. его конвекционными потоками) можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. На рис. 6 показаны

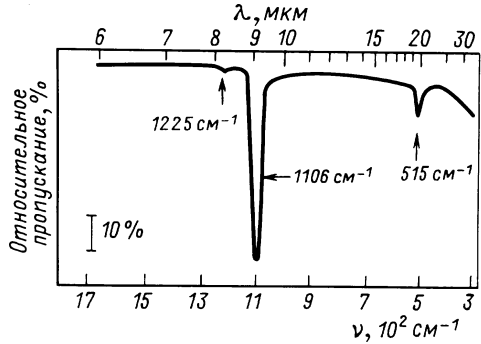
концентрационные профили легирующей примеси сурьмы и сопутствующих примесей кислорода и углерода в кристалле кремния вдоль оси роста как в случае наличия внешнего осевого магнитного поля (рис. 6, б), так и без него (рис. 6, а). Из этих концентрационных профилей видно, что при наличии внешнего магнитного поля, вследствие уменьшения конвекционных потоков в расплаве, остаются только периодические флуктуации концентрации всех примесей, связанные с неосевой симметрией нагрева расплава. Кроме этого, следует отметить, что внешнее магнитное поле не только убирает случайные флуктуации концентрации, вызванные турбулентными потоками в расплаве, но и изменяет уровень внедрения углерода и кислорода. Периодическое изменение концентрации всех примесей (сурьмы, кислорода и углерода), согласованное по фазе, говорит о том, что вышеупомянутые примеси имеют равновесный коэффициент сегрегации $K < 1$.

2.4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

Оптический метод (ИК-спектроскопия)

Основным методом исследования состояния кислорода в кристалле

Рис. 7. Спектр ИК-поглощения кристалла кремния, выращенного по методу Чохральского и содержащего большую концентрацию растворенного кислорода



кремния, а также определения его содержания является оптический метод (по спектрам ИК-поглощения). Оптический метод выгодно отличается от других более высокой производительностью и простотой. Он является бесконтактным, не разрушающим материал, работает в достаточно широком диапазоне концентраций ($[O] \geq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), толщин образцов и характеризуется приемлемой погрешностью.

Известно, что в монокристаллическом кремнии кислород может присутствовать в различных формах (в атомарно-диспергированном состоянии и в виде различных комплексов). В диспергированном состоянии кислород находится в межузельном положении, образуя с двумя соседними атомами кремния квазимолекулу Si-O-Si. При этом атомы кислорода, входящие в состав квазимолекулы Si-O-Si, являются оптически активными и имеют целый ряд собственных частот колебаний 1225, 1106 и 515 см^{-1} (при $T = 300 \text{ K}$) [36] (рис. 7). С понижением температуры происходит сдвиг, расщепление и изменение интенсивности этих полос. Наиболее интенсивной полосой ИК-поглощения является полоса 1106 см^{-1} (9.04 мкм) и поэтому на практике именно эту полосу используют для определения содержания атомарного кислорода в кристалле. Оказывается, что концентрация оптически активного кислорода ($[O]_{\text{опт}}$) пропорциональна коэффициенту поглощения α_{max} в максимуме полосы 1106 см^{-1} :

$$[O]_{\text{опт}} = K \cdot \alpha_{\text{max}}(1106 \text{ см}^{-1}), \quad (8)$$

где K – некоторый коэффициент пропорциональности, который определяется путем сравнения с другими независимыми методами, см^{-2} .

Значение α_{max} определяют из оптических измерений, проводимых абсолютным или дифференциальным способами [37]. Абсолютный способ основан на измерении спектральной зависимости коэффициента пропускания образца $T(\nu)$ с учетом поглощения кристаллической решеткой при вычислении $[O]_{\text{опт}}$ по измеренному $T(\nu)$. При этом

$$\alpha_{\text{max}} = \frac{1}{C} \left(\frac{1}{d} \ln \frac{T_2}{T_1} - B \right), \quad (9)$$

где T_1 – коэффициент пропускания в минимуме полосы на зависимости $T(\nu)$; T_2 – коэффициент пропускания, соответствующий фону при той же

частоте (определяется графической интерполяцией); C – коэффициент, учитывающий многократные отражения излучения в образце; d – толщина образца; $B = 0.52$ – коэффициент, который учитывает поглощение кристаллической решеткой образца.

Дифференциальный способ исключает поглощение кристаллической решеткой кремния и, как правило, свободными носителями заряда. Он основан на измерении кривой относительного пропускания, полученной путем сравнения спектров пропускания измеряемого образца и контрольного образца, помещенных в два канала двухлучевого спектрофотометра. При этом расчетная формула имеет вид:

$$\alpha_{\max} = (1/Cd) \cdot \ln(T_2/T_1). \quad (10)$$

Следует отметить, что в настоящее время значения градуировочного коэффициента K , используемого в различных странах для определения содержания $[O_i]_{\text{опт}}$, сильно различаются. Основные причины такого различия заключаются в следующем: различные свойства образцов из-за их неоднородности по примесному составу, которые приготавливались для оптических и градуировочных измерений; недостаточное разрешение используемой для градуировки аппаратуры; присутствие в исследуемых образцах кислорода не только в виде квазимолекул, но и в виде различных преципитатов; систематические погрешности различного происхождения, в том числе связанные с использованием недостаточно надежных градуировочных методов; отсутствие сведений о типе проводимости и значении удельного сопротивления ρ исследуемых пластин; проведение измерений на малом количестве образцов, а также в узком диапазоне ρ и $[O_i]$. Все эти причины привели к большому разногласиям в оценке градуировочного коэффициента K [$K = (2.45 \div 4.8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$]. В настоящее время в большинстве стран принят коэффициент $K = 2.45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [38].

Точное определение содержания кислорода в кристалле по ИК-спектрам также затруднено появлением в этой области других полос поглощения. Так, в области волновых чисел вблизи $\nu = 1100 \text{ см}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения решеткой кремния с коэффициентом поглощения в максимуме ($\alpha_p = 0.9 \text{ см}^{-1}$), которая накладывается на основную кислородную полосу (1106 см^{-1}) ИК-поглощения. Кроме этого, при высоком содержании легирующей примеси наблюдается дополнительное поглощение в этой области спектра, обусловленное свободными носителями заряда. Это поглощение необходимо уже учитывать при оценке $[O_i]_{\text{опт}}$ для кристаллов n -Si при $\rho < 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и p -Si при $\rho < 50 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Уменьшение температуры, при которой проводятся оптические измерения $[O_i]$, приводит к росту чувствительности оптического метода измерения $[O_i]$ и к расширению допустимого диапазона удельного сопротивления монокристаллов.

Необходимо отметить, что оптический метод позволяет определять содержание кислорода в кристалле, находящегося только в атомарно диспергированном состоянии. Однако известно, что в монокристаллах

кремния, выращенных по методу Чохральского, кислород может находиться не только в виде квазимолекул Si-O-Si, но и в виде различных преципитатов SiO_x , которые образуются в процессе выращивания слитка. Так, в работе [39] было показано, что в некоторых выращенных кристаллах содержание кислорода в различных преципитатах может достигать 20 % от общей концентрации кислорода. Для растворения кислородных преципитатов и перевода всего кислорода в оптически активное состояние необходимо провести диспергирующий отжиг (обычно $T = 1350^\circ\text{C}$ в течение 20 часов) кристалла с последующей закалкой. Однако даже после такого отжига в процессе охлаждения кристалла небольшая часть кислорода все же комплексует на различных примесях и дефектах решетки, которые практически всегда присутствуют в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского.

Кроме этого, кислород, находящийся в различных преципитатах, имеет две широкие полосы ИК-поглощения с максимумами $\nu = 1225 \text{ см}^{-1}$ (в составе SiO_x преципитатов) и $\nu = 1030 \text{ см}^{-1}$ (в примесной атмосфере вокруг дислокаций), которые также накладываются на основную линию ИК-поглощения межзельного кислорода ($\nu = 1106 \text{ см}^{-1}$). Поэтому при оценке $[\text{O}]_{\text{опт}}$ в кристаллах кремния, содержащих значительную часть преципитатов, предпочтительно использовать более слабую кислородную полосу с максимумом $\nu = 515 \text{ см}^{-1}$, которая не подвержена влиянию кислородных комплексов.

Метод введенного давлением дихроизма линии ИК-поглощения межзельного кислорода

Метод введенного давлением дихроизма [40] линии ИК-поглощения межзельного кислорода, в основном применяется для определения коэффициента диффузии кислорода в области низких температур ($T \leq 400^\circ\text{C}$), где его подвижность является достаточно малой и определить ее другими методами практически невозможно. С помощью этого метода впервые установлено, что кислород в кристалле кремния занимает межзельное положение, а ось изогнутой квазимолекулы Si-O-Si ориентирована вдоль кристаллографического направления $\{111\}$ (рис. 8). В условиях термодинамического равновесия в недеформированном кристалле Si все четыре направления $\{111\}$

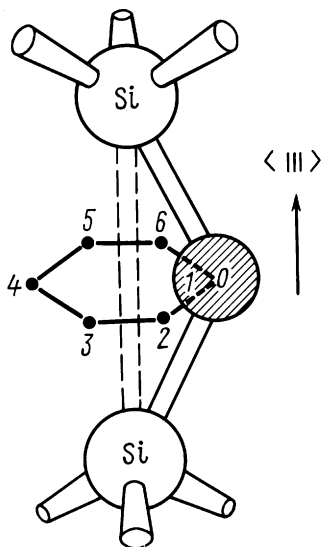
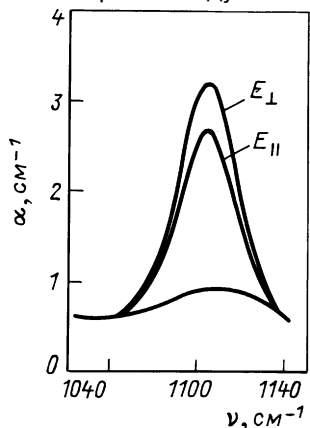


Рис. 8. Структурная модель квазимолекулы Si-O-Si; атом кислорода находится в межзельном положении, прерывая нормальную связь Si-Si, которая направлена вдоль $\{111\}$ [40]

являются энергетически эквивалентными и в каждом из этих направлений находится равное число атомов кислорода. При одноосном давлении направления $\{111\}$ становятся неэквивалентными по энергии (исключение составляет лишь давление вдоль направления $\{100\}$, для которого все направления $\{111\}$ являются энергетически эквивалентными). Тогда при нагревании кристалла ($T = 300 \div 500^\circ\text{C}$), когда атомы кислорода начинают мигрировать, заселенность различных направлений $\{111\}$ станет неодинаковой, отражая больцмановский фактор, связанный с различием по энергиям между неэквивалентными направлениями. На этом свойстве пространственной переориентации атомов кислорода и основан данный метод.

Для создания неравновесной заселенности направлений $\{111\}$ атомами кислорода к кристаллу прикладывают одноосное давление (величиной до $3 \cdot 10^8$ Па) вдоль одного из направлений $\{111\}$ или $\{110\}$. Затем кристалл нагревают до $T = 400 \div 500^\circ\text{C}$ (скорость нагрева не является существенной), выдерживают при этой температуре в течение некоторого времени (от 5 до 60 мин) для создания неравновесной заселенности направлений $\{111\}$ и охлаждают под давлением до комнатной температуры. После этого давление снимают и проводят измерения. Измерив с помощью поляризованного ИК-света коэффициенты поглощения межзельного кислорода (на частоте $\nu = 1106 \text{ см}^{-1}$ или $\nu = 515 \text{ см}^{-1}$) вначале параллельно (α_{\parallel}), а затем перпендикулярно (α_{\perp}) оси давления, определяют величину относительного дихроизма $(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})/\alpha_{\perp}$. Следует подчеркнуть, что скорость охлаждения оказывает существенное влияние на эффект дихроизма. Самая большая величина $(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})/\alpha_{\perp}$ достигается при скорости закалки порядка $1000^\circ\text{C}/\text{ч}$ [41].

На рис. 9 представлены типичные спектры поглощения межзельного кислорода для образца кремния, подвергнутого отжигу при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 30 мин под давлением $X = 2.7 \cdot 10^8$ Па вдоль направления $\{111\}$. Далее, проводя последовательный изотермический отжиг при исследуемой температуре и измеряя после каждого отжига



коэффициенты поглощения α_{\parallel} и α_{\perp} , рассчитывают кинетику восстановления введенного давлением дихроизма линии ИК-поглощения межзельного кислорода. Из анализа этой кинетики теперь можно вычислить время восстановления τ , на основе которого можно определить коэффициент диффузии кислорода при температуре, при которой проводился изотермический отжиг, по следующей формуле [41]:

Рис. 9. Спектр ИК-поглощения межзельного кислорода (1106 см^{-1}) в кристалле кремния, подвергнутому отжигу при 400°C в течение 30 мин под давлением $2.7 \cdot 10^8$ Па вдоль направления $\{111\}$ ($T_{\text{изм}} = 300 \text{ K}$) (E_{\perp} и E_{\parallel} показано поглощение при направлении вектора поляризации \mathbf{E} перпендикулярно и параллельно оси давления $\{111\}$ соответственно) [40]

$$D = a_0^2 / 8\tau, \quad (11)$$

где a_0 – параметр решетки (для Si $a_0 = 0.542$ нм).

Масс-спектро스코пия вторичных ионов (SIMS)

Масс-спектроскопия вторичных ионов традиционно используется для измерения глубинных концентрационных профилей кислорода в приповерхностном слое кристалла (до 20 мкм), полученных либо в результате диффузии кислорода в кристалл Si, выращенный методом бестигельной зонной плавки, либо в результате испарения кислорода в приповерхностной области кислородсодержащего кристалла во время высокотемпературной термообработки. Высокая чувствительность этого метода позволяет получать точные концентрационные профили примеси кислорода, а его избирательная способность по изотопному составу дает возможность различать источники кислорода (например, различать кислород, который был имплантирован в кристалл, от кислорода, растворенного в приповерхностной области пластины или содержащегося в атмосфере отжига).

Основан метод SIMS на том, что высокоэнергетический ионный пучок (например, Cs^+) выбивает с поверхности исследуемого кристалла различные атомы, состав и концентрация которых затем определяются с помощью масс-спектрометра. Для получения высокого разрешения рабочая камера должна быть откачана до высокого вакуума. Одновременное определение концентраций O и Si позволяет получить зависимость относительной концентрации кислорода от глубины проникновения ионного пучка Cs^+ в исследуемый кристалл. Затем полученные экспериментальные результаты калибруются количественно путем сравнения со стандартным глубинным концентрационным профилем, созданным ионной имплантацией.

С помощью масс-спектроскопии вторичных ионов, например, можно определить некоторые параметры примеси кислорода в кристалле кремния (такие как растворимость, коэффициент диффузии) в широком диапазоне температур. Для этого в бескислородном кристалле Si, выращенном методом бестигельной зонной плавки, путем испарения кислорода с поверхности в кристалл во время отжига при определенной температуре создают примесный глубинный концентрационный профиль. Такой концентрационный профиль может быть теоретически описан с помощью выражения для нормальной диффузии, а из анализа этих зависимостей можно получить коэффициент диффузии и растворимость кислорода в кристалле кремния.

Следует отметить, что поскольку в методе SIMS не различаются состояния кислорода в кристалле Si (то ли он находится в атомарном межузельном состоянии, то ли входит в состав кислородного преципитата), то для однозначной трактовки полученных концентрационных профилей необходимо исключить различные термообработки, которые могут привести к преципитации кислорода. Кроме этого, т. к. вакуум в рабочей камере SIMS спектрометра создает эквивалентную концентра-

цию кислорода $[^{16}\text{O}] \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, которая приблизительно в 5–10 раз меньше предела растворимости кислорода в кремнии при температуре расплава, то для повышения точности измерения глубинный концентрационный профиль предпочтительно создавать с помощью ионной имплантации с использованием изотопа ^{18}O . В этом случае точность измерения повышается в 500 раз [42].

Метод рентгеновской дифракции

Поверхностную концентрацию, а также глубинный концентрационный профиль можно определить с помощью рентгеновской дифракции, измеряя изменение угла ($\Delta\theta_B(x)$) вследствие изменения параметра решетки (Δa_0), вызванного внедрением атомов кислорода в межузлия [43, 44]. Такой метод определения концентрации кислорода выполняется в предположении, что деформация решетки является линейной функцией концентрации кислорода.

Поскольку напряжения параллельные поверхности образца содержатся толстым объемом кристалла, то возникает лишь квазиодномерное расширение кристаллической решетки. Поэтому для определения концентрации кислорода в кристалле из данных по рентгеновской дифракции необходимо учесть два члена коррекции.

Первый член связан с одномерным изменением параметра решетки в образце, второй обусловлен изменением соответствующего вектора решетки вследствие асимметричного отражения, обусловленного одномерной деформацией, упомянутой выше.

Исходя из этих соображений можно вычислить концентрацию кислорода для каждой глубины $[O_i](x)$ по следующей формуле

$$[O_i](x) = [O_i](x=0) - \frac{\cos \theta_B}{\cos \alpha \cdot \sin(\theta_B - \alpha)} \cdot \frac{\Delta\theta_B(x)}{\beta \left(1 + \frac{2C_{12}}{C_{11}} \right)}, \quad (12)$$

где x – глубина от поверхности образца; θ_B – угол Брэгга; $\Delta\theta_B(x)$ – различие в угле Брэгга между поверхностью ($x = 0$) и глубиной x ; (α – угол между поверхностью кристалла и отражающей плоскостью решетки; C_{11} , C_{12} – упругие постоянные кристалла; β – коэффициент расширения решетки, соответствующий однородному внедрению кислорода в кристалл кремния.

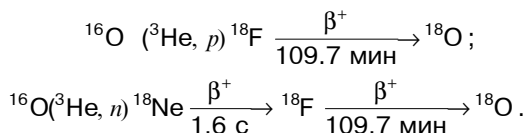
Для определения глубинного концентрационного профиля кислорода с помощью метода рентгеновской дифракции производят последовательное стравливание тонких слоев химическим травлением и после каждого стравливания измеряют параметр решетки и сравнивают его с контрольной поверхностью. Так, в работе [43] авторы использовали этот метод для определения коэффициента диффузии и предельной растворимости кислорода в кристалле кремния. В частности было установлено, что при концентрации межузельного кислорода $[O_i] =$

$= 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ постоянная решетки увеличивается на $4.5 \cdot 10^{-6}$.

Ядерный активационный анализ

Метод ядерного активационного анализа позволяет проводить анализ содержания кислорода в кристалле с очень большой чувствительностью ($[O_i] \geq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) и для определения всей концентрации кислорода в кристалле является наиболее приемлемым, поскольку этот метод выявляет весь кислород, находящийся как в атомарном состоянии, так и в виде различных SiO_x преципитатов [45, 46].

Для определения концентрации кислорода кристалл кремния облучают ионами ${}^3\text{He}$ достаточно больших энергий (10–25 МэВ). В результате ядерной реакции атомов кислорода ${}^{16}\text{O}$ с ионами ${}^3\text{He}$ образуется нестабильный изотоп ${}^{18}\text{F}$, который с периодом полураспада 109.7 мин с испусканием β^+ – частиц переходит в стабильный изотоп кислорода согласно следующим двум реакциям:



По радиационной активности облученных образцов можно определить концентрацию изотопа кислорода ${}^{18}\text{O}$, а следовательно и ${}^{16}\text{O}$. Период полураспада изотопа ${}^{18}\text{F}$ является достаточно большим, что позволяет проводить исследование послойного распределения кислорода по глубине. Поэтому, стравливая с исследуемой поверхности тонкие слои порядка 10 мкм и измеряя уменьшение радиационной активности образца, можно рассчитать глубинный концентрационный профиль кислорода. Обычно глубина облучения ионами ${}^3\text{He}$ при таких энергиях составляет порядка 200–250 мкм, поэтому для исследования более глубоких слоев проводят повторные облучения.

В заключение необходимо отметить, что полная концентрация кислорода в кремнии, измеренная методом ядерного активационного анализа, в некоторых случаях превышает концентрацию оптически активного кислорода почти в два раза (в кристаллах германия иногда на порядок) [47], что затрудняет проведение точного градуировочного расчета.

Определение $[O_i]$ по сопротивлению растеканию

Для анализа профилей концентрационных зависимостей $[O_i] = [O_i](x)$ можно использовать достаточно простой метод, основанный на измерении сопротивления растеканию кристалла Si, в котором отжигом при $T = 450^\circ\text{C}$ созданы термодоноры (ТД-I). Известно, что длительный отжиг кислородсодержащего кремния при $T = 450^\circ\text{C}$ приводит к образованию донорных центров (ТД-I), в состав которых входит кислород. Причем максимально достижимая концентрация ТД-I прибли-

зительно пропорциональна третьей степени исходной концентрации межузельного кислорода:

$$N_{\text{ТД-I, max}} = B_1 [O_i]^n, n \approx 3. \quad (13)$$

Сущность метода заключается в следующем. Кислородсодержащий кристалл Si, предназначенный для исследования, вначале подвергают длительному (порядка 100 ч) отжигу при $T = 450^\circ\text{C}$ (температура максимальной скорости образования ТД-I) для создания в нем максимальной концентрации ТД-I. Затем на отожженном кристалле делают косой срез (с малым углом наклона $\text{tg}\alpha \approx 0.1$) и на этом срезе методом сопротивления растеканию измеряют профиль удельного сопротивления $\rho = \rho(x)$. Используя теперь зависимость (13) и учитывая исходные параметры кристалла, можно пересчитать $\rho(x) \rightarrow N_{\text{ТД-I}}(x) \rightarrow [O_i](x)$.

Описанный метод имеет ряд ограничений. Данный метод неприменим, если кристалл Si содержит малую концентрацию кислорода ($[O_i] \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). В этом случае ТД-I практически не образуются. Кроме того, в зависимости от концентрации кислорода изменяется показатель степени $n = 2.5 - 4$. Такой метод определения $[O_i] = [O_i](x)$ также неприменим для кристаллов Si с высокой концентрацией углерода ($[C_S] \geq 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), поскольку наличие большой концентрации углерода приводит к подавлению процесса образования ТД-I. Необходимо учитывать тот факт, что предварительная высокотемпературная (при $T > 800^\circ\text{C}$) термообработка может оказать существенное влияние на процесс образования ТД-I, что приведет к неточному расчету концентрации кислорода.

Поэтому для того чтобы избежать некоторых неопределенностей, связанных с калибровочной кривой $\rho = \rho([O_i])$, необходимо провести калибровку другим независимым методом.

Исследование методом ЭПР с использованием диффузии Li

Атомарный кислород, находящийся в кристалле кремния в виде квазимолекул Si-O-Si, не регистрируется методом ЭПР. Однако некоторые кислородные комплексы, одним из которых является комплекс Li-O, являются парамагнитными и их концентрацию можно определить по спектрам ЭПР. Следовательно, вводя путем диффузии быстродиффундирующий литий в кислородсодержащий кристалл кремния и создав при этом максимальную концентрацию комплексов Li-O, можно по спектрам ЭПР при низких температурах (при $T < 40 \text{ K}$) оценить концентрацию межузельного кислорода в кристалле. Этот метод обладает очень высокой чувствительностью ($[O_i] > 10^{14} \text{ см}^{-3}$) [48]. Основным недостатком метода является то, что он основан на ряде предположений. Поэтому в некоторых случаях значение концентрации кислорода, полученное методом ЭПР с использованием диффузии Li, может почти в два раза превышать концентрацию оптически активного кислорода.

Г Л А В А 3. СВОЙСТВА КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

3.1. ПОЛОЖЕНИЕ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ КРЕМНИЯ И ЕГО КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ

Атомы кислорода занимают в кристаллической решетке кремния межузельное положение, образуя с ближайшими атомами кремния цепочку Si-O-Si (рис. 8). Такая квазимолекула Si-O-Si параллельна направлению $\{111\}$ и является несколько изогнутой, образуя угол порядка $\alpha_{\text{Si-O-Si}} = 150^\circ$. Из соображения симметрии кристаллической решетки атом кислорода может занимать шесть эквивалентных положений относительно двух ближайших атомов кремния. Причем энергетический барьер переориентации между этими положениями настолько мал, что даже при комнатной температуре атом кислорода достаточно быстро изменяет свое положение. Изменение положения атома кислорода не связано с его диффузионным прыжком, который требует разрыва связи Si-O-Si, как это имеет место при диффузии [40].

В настоящее время установлено, что примесь кислорода в кристалле кремния дает три полосы ИК-поглощения, наблюдаемые в ближней ИК-области (см. рис. 7). При комнатной температуре наблюдается одна полоса поглощения большой интенсивности в области 1106 см^{-1} и вторая, более слабая, в области 515 см^{-1} . С понижением температуры (ниже температуры жидкого азота) наблюдается еще одна полоса 1225 см^{-1} (при $T = 4.2 \text{ К}$, $\nu = 1205 \text{ см}^{-1}$). В [36] первоначально идентифицировали полосы 1205 , 1106 и 515 см^{-1} с симметрично растягивающим, антисимметрично растягивающим и изгибающим колебаниями изогнутой трехатомной квазимолекулы Si-O-Si (рис. 10). Линия поглощения 1106 см^{-1} является наибольшей интенсивности и поэтому обычно ее используют для определения содержания межузельного кислорода в кристалле кремния. При комнатной температуре эта полоса является достаточно широкой ($\Delta\nu \approx 30 \text{ см}^{-1}$), но с понижением температуры она сужается и сдвигается в область более высоких частот, при этом коэффициент поглощения в максимуме полосы увеличивается. Кроме этого, при низкой температуре происходит расщепление полосы 1106 см^{-1} на две полосы 1135 и 1128 см^{-1} (рис. 11).

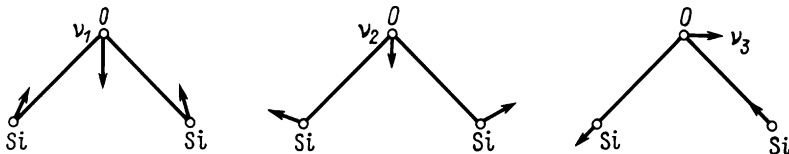


Рис. 10. Схематическое изображение нормальных колебаний квазимолекулы Si_2O .

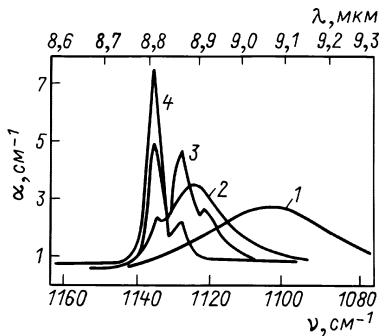


Рис. 11. Изменение спектра основной полосы (1106 см^{-1}) ИК-поглощения кислорода в кристалле кремния при изменении температуры, К [36]: 1 – 297; 2 – 108; 3 – 47.8; 4 – 4.2

В работах [49, 50] было выдвинуто предположение, что полоса 1128 см^{-1} соответствует межузельному атомарному кислороду, а полоса 1135 см^{-1} связана с образованием второй фазы. Другими словами, такое предположение означало, что соотношение коэффициентов поглощения этих полос $\alpha_{\text{max}}^{1135} / \alpha_{\text{max}}^{1128}$ при конкретной температуре будет зависеть от количества выпавшего во вторую фазу кислорода, т. е. от термической истории кристалла. В работах [51, 52] проверено это соотношение в зависимости от содержания кислорода в преципитатах. С этой целью исследовались образцы, в которые кислород был введен либо из расплава при выращивании по методу Чохральского, либо путем диффузии в кристалл кремния, выращенный по методу БЗП. Проведенные эксперименты показали, что для всех образцов (включая образцы, подвергнутые термообработке при $T = 1100^\circ\text{C}$, при которой происходит наиболее интенсивная преципитация кислорода) соотношение этих коэффициентов поглощения одинаково и при $T = 90 \text{ K}$ равно 0.80 ± 0.05 . Из этого был сделан вывод, что обе полосы 1135 и 1128 см^{-1} соответствуют атомарному кислороду, который находится в межузельном положении.

В настоящее время достаточно хорошо установлена идентификация полосы 1106 см^{-1} с антисимметричным колебанием трехатомной квазимолекулы Si-O-Si (ν_3 на рис. 10). Что же касается идентификации полос 1205 и 515 см^{-1} , связанных с кислородом, то относительно их имеются некоторые разногласия. Так, в [53] заметили аналогию между структурой и спектром ИК-поглощения кислорода в кристалле кремния и в силикоксане частота симметричного растягивающего колебания структуры Si-O-Si на несколько сот волновых чисел меньше, чем для антисимметричного колебания. Более того, основываясь на своих данных по спектроскопическим исследованиям комплексов Li-O в кристалле кремния, авторы пришли к выводу, что, по всей видимости, полоса 1205 см^{-1} – суперпозиция двух полос: полосы, связанной с антисимметричным колебанием квазимолекулы (1106 см^{-1}), и полосы, которая существует в далекой ИК-области при $\nu \approx 100 \text{ см}^{-1}$.

Авторы работы [54] подтвердили это предположение на основе детального исследования кислорода в кремнии с помощью ИК-спектроскопии. При исследовании они обнаружили несколько полос ИК-поглощения в области низких частот, одну из которых ($\nu \approx 29 \text{ см}^{-1}$) идентифицировали с изгибающим движением (ν_2 на рис. 10) квазимолекулы Si-O-Si. Кроме этого, из экспериментов по одноосному давлению было установлено, что полоса 29 см^{-1} имеет симметричный характер колебания, в то время как полоса 1205 см^{-1} антисимметричный. Эти авторы предположили, что полоса 1205 см^{-1} вызвана многоквантовым возбуждением, которое в себя включает антисимметричную растягивающую моду и низкочастотные изгибающие колебания. В работе [54] не идентифицировали полосу 515 см^{-1} , однако предположили, что, по всей видимости, она возникает либо вследствие симметричного колебания квазимолекулы Si_2O , либо вследствие введенного примесью поглощения решетки.

Многие вопросы возникают относительно идентификации полосы 515 см^{-1} . Из эксперимента известно, что в результате процесса преципитации кислорода в кристалле кремния во время термообработки уменьшение интенсивности полосы 515 см^{-1} происходит быстрее, чем полосы 1106 см^{-1} , т. е. относительный коэффициент поглощения полос ($\alpha_{\text{отн}} = \alpha_{\text{max}}^{1106} / \alpha_{\text{max}}^{515}$) изменяется в зависимости от концентрации преципитированного кислорода. Поэтому в [55] предположено, что полоса 515 см^{-1} , возможно, обусловлена не межзельным кислородом, находящимся в составе квазимолекул Si-O-Si, а отдельными атомами кислорода, которые находятся в узлах кристаллической решетки. В работе [56] методом введенного давлением дихроизма [40] была проведена идентификация полосы 515 см^{-1} . Проведены измерения коэффициентов ИК-поглощения поляризованного света, направленного либо параллельно приложенному напряжению (α_{\parallel}), либо перпендикулярно (α_{\perp}) для двух полос поглощения 1106 см^{-1} и 515 см^{-1} одновременно. Степень неравновесной заселенности направлений $\{111\}$ определялась по формуле:

$$A(\nu) = (\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}) / (\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}). \quad (14)$$

Для данных условий эксперимента (отжиг при 420°C в течение 30 мин под давлением $2.8 \cdot 10^8 \text{ Па}$ при XII $\{110\}$, ось наблюдения $\{100\}$) были получены следующие результаты: $A(1106 \text{ см}^{-1}) = 0.12 \pm 0.02$; $A(515 \text{ см}^{-1}) = -0.06 \pm 0.02$. Для того, чтобы убедиться, что обе полосы поглощения (1106 см^{-1} и 515 см^{-1}) принадлежат одному и тому же дефекту, были проведены эксперименты по изохронному отжигу (в течение 30 мин) исследуемых образцов. На рис. 12 представлены результаты изменения величины неравновесной заселенности $A(\nu)$ при изохронном отжиге для двух частот ИК-поглощения (1106 и 515 см^{-1}). Как видно из рис. 12, эффект дихроизма исчезает при одной и той же температуре для обеих полос поглощения, что говорит о том, что эти полосы (1106 и 515 см^{-1}) соответствуют различным модам колебаний од-

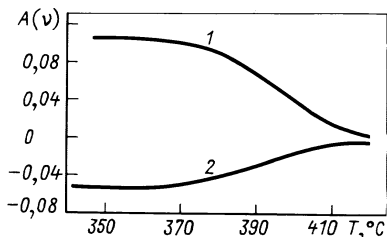


Рис. 12. Изменение степени дихроизма при изохронных (30 мин) отжигах для двух частот ИК-поглощения [56], см^{-1} : 1 - 1106; 2 - 515

ного и того же дефекта (межузельного кислорода). Кроме этого, из рис. 12 следует, что температура, при которой исчезает эффект дихроизма, согласуется с нормальным коэффициентом диффузии изолированного кислорода, согласно работе [40]. Аналогичные эксперименты, выполненные для случая когда одноосное давление направлено вдоль $\{100\}$, показывают, что никакого дихроизма полос 1106 и 515 см^{-1} не возникает, подтверждая то, что обе полосы обусловлены одним и тем же дефектом, направленным вдоль $\{111\}$.

Анализ данных показывает, что величина эффекта дихроизма для полосы 515 см^{-1} противоположна по знаку величине эффекта для полосы 1106 см^{-1} . Это различие в знаках связано с различным направлением колебаний атома кислорода. Полоса 1106 см^{-1} соответствует антисимметричному растягивающему колебанию (ν_3 на рис. 10) квазимолекулы Si-O-Si.

Теоретический расчет показывает, что степени неравновесной заселенности направлений $\{111\}$ для симметричного и антисимметричного колебаний должны быть связаны как $A_{\text{сим}} = -0.5 \cdot A_{\text{антисим}}$. Полученные в работе [56] экспериментальные данные говорят о том, что данное условие выполняется, т. е. $A(515 \text{ см}^{-1}) = -0.5 \cdot A(1106 \text{ см}^{-1})$. Следовательно, полоса поглощения 515 см^{-1} соответствует симметричному колебанию квазимолекулы Si-O-Si.

Описанные эксперименты не позволяют идентифицировать полосу 515 см^{-1} с характером типа колебаний (ν_1 или ν_2 на рис. 10). Однако сравнение экспериментальных данных с результатами по ИК-спектроскопии силиконов (которые изучены достаточно хорошо в ряде как экспериментальных, так и теоретических работ) может прояснить некоторые аспекты. Известно, что дисилоксан $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ имеет полосу поглощения при 1107 см^{-1} которая соответствует антисимметричным растягивающим колебаниям, полосу при 606 см^{-1} , обусловленную симметричным растягивающим колебанием, а также имеет сложный спектр в далекой ИК-области, вызванный изгибающим движением почти линейной молекулы. Все эти полосы очень похожи на спектр ИК-поглощения кислорода в кристалле кремния. Следовательно, по аналогии можно сделать вывод, что полоса 515 см^{-1} обусловлена симметричным растягивающим колебанием (ν_1 на рис. 10) квазимолекулы и что конфигурация кислорода в решетке кремния аналогична структуре Si-O-Si силиксана. Угол изогнутой структуры Si-O-Si в силиксане, рас-

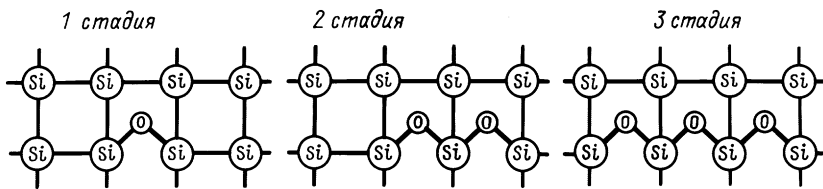


Рис. 13. Схематическое распределение атомов кислорода в матрице кремния на начальной стадии процесса преципитации [57]

считанный на основе анализа колебательного спектра, составляет около $\alpha = 150^\circ$. Это значение очень хорошо согласуется с величиной угла α для цепочки Si-O-Si, полученной в результате теоретического расчета небольшого кислородного комплекса ($\alpha = 149.8^\circ$).

Если полосы ИК-поглощения 515 и 1106 см^{-1} действительно соответствуют различным типам колебаний диспергированной квазимолекулы Si-O-Si, то относительный коэффициент поглощения этих полос $\alpha_{\text{отн}} = \alpha_{\text{max}}^{1106} / \alpha_{\text{max}}^{515}$ должен быть постоянным для всех кристаллов кремния. Другими словами, по мере того как будет происходить преципитация кислорода в результате высокотемпературной термообработки, величина поглощения на частоте 515 см^{-1} будет уменьшаться пропорционально уменьшению поглощения на частоте 1106 см^{-1} . Однако, как показывают эксперименты [57], $\alpha_{\text{отн}}$ увеличивается при увеличении концентрации преципитированного кислорода. Следовательно, по всей видимости, в кристалле кремния, прошедшем отжиг, межузельные атомы кислорода находятся не только в виде квазимолекул Si-O-Si, но и в виде небольших кислородных комплексов (распределенных неоднородно по кристаллу), у которых атомы кислорода расположены таким образом, что это приводит к гашению симметричного колебания квазимолекулы на частоте 515 см^{-1} , в то время как антисимметричное колебание на частоте 1106 см^{-1} менее подвержено влиянию соседнего атома кислорода в комплексе.

Для наглядности, на рис. 13 показаны некоторые стадии комплексообразования кислорода в матрице кремния. Если атомы кислорода распределены однородно по кристаллу (стадия 1), то в этом случае будут наблюдаться все три полосы поглощения межузельного кислорода 515 , 1106 и 1205 см^{-1} . Если же атомы кислорода расположены в виде линейной цепочки (стадии 2 и 3) (эксперименты по высокоразрешающей электронной микроскопии [58] показывают, что при гомогенном зарождении кислородные преципитаты имеют вид линейного дефекта), то, как видно из рис. 13, симметричное колебание квазимолекулы Si-O-Si на частоте 515 см^{-1} будет больше всего подвержено возмущению присутствием соседнего атома кислорода, поскольку энергия связи Si-O ($E_{\text{Si-O}} \approx 3.8 \text{ эВ}$) значительно больше, чем энергия связи Si-Si ($E_{\text{Si-Si}} \approx 1.8 \text{ эВ}$).

Аналогичная ситуация была рассмотрена в работе [59], в которой было показано, что частота деформационного колебания в твердом парафине обратно пропорциональна длине углеродной цепочки или количеству атомов углерода в ней. Если представить цепочку атомов углерода в виде непрерывного однородного стержня, то в этом случае частоту колебаний можно описать выражением:

$$v = (1/2l) / \sqrt{E/\rho} , \quad (15)$$

где E – модуль Юнга; ρ – плотность; l – длина цепочки.

Если такая концепция применима к модели распределения кислорода (рис. 13), то полоса поглощения 515 см^{-1} будет сдвигаться к более низким частотам, по мере того, как будет происходить комплексообразование кислорода, т. е. для стадии 2 частота составляет 257.5 см^{-1} , для стадии 3 – 171.7 см^{-1} , для стадии n – $515/n \text{ см}^{-1}$.

С другой стороны, антисимметричное растягивающее колебание квазимолекулы Si-O-Si, результатом которого является поглощение на частоте 1106 см^{-1} , по всей видимости меньше подвержено влиянию соседних атомов кислорода. Вследствие этого будет происходить незначительное смещение пика поглощения к более низким частотам, что приведет к уширению полосы. Изменение полуширины полосы ИК-поглощения межузельного кислорода 1106 см^{-1} , вызванное преципитацией кислорода в кристаллах кремния, подвергнутых различным отжигам, наблюдалось в [57].

Следовательно, на основании вышеописанных результатов можно сделать вывод, что межузельные атомы кислорода распределены в кристалле кремния неоднородно, особенно если кристалл был подвержен отжигу, и такие скопления кислорода, вероятно, являются центрами преципитации кислорода во время термообработки.

3.2. РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

Кристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского, как правило, содержат высокую концентрацию (на уровне предела растворимости при температуре расплава) примеси кислорода, который внедряется в кристалл в процессе его выращивания. Во время различных технологических термообработок пересыщенный твердый раствор кислорода выпадает во вторую фазу (преципитирует), в результате чего образуются различные кислородные кластеры. Процесс преципитации кислорода определяется различными параметрами, и прежде всего степенью пересыщения твердого раствора ($[O_i]$ - $[O_i]_{\text{рав}}$, $[O_i]_{\text{рав}}$ – предел растворимости кислорода, т. е. максимальное значение концентрации кислорода, находящегося в термодинамическом равновесии со второй фазой в кристалле при данной температуре) при температуре отжига, коэффициентом диффузии и концентрацией центров преципитации. Следовательно, для точного описания процесса преципитации необходимо знать предел растворимости кислорода в кремнии $[O_i]_{\text{рав}}$, а также его изменение с температурой.

Исследованием растворимости кислорода в кремнии занимаются около 30 лет. Начало этим исследованиям положено в [60]. Предполагается, что температурная зависимость растворимости кислорода $[O_i]_{\text{рав}}$ имеет экспоненциальный вид:

$$[O_i]_{\text{рав}} = [O]^0 \cdot \exp(-E_{\text{рав}} / kT), \quad (16)$$

где $[O]^0$ – предэкспоненциальный множитель, который предполагает, что существует единственная фаза преципитатов и эффекты границы раздела являются пренебрежимо малыми; $E_{\text{рав}}$ – теплота растворения.

В основном для определения величины $[O_i]_{\text{рав}}(T)$ используют два экспериментальных метода. В первом методе используется кристалл кремния, выращенный по методу Чохральского, который имеет пересыщенную концентрацию твердого раствора кислорода. Этот кристалл подвергают длительному отжигу при той температуре, при которой необходимо определять предел растворимости. В результате длительного отжига избыточный кислород будет преципитировать, и тогда концентрация кислорода, оставшегося в растворе, будет соответствовать пределу растворимости кислорода в кремнии при температуре отжига $[O_i]_{\text{рав}}(T_{\text{отж}})$ [60–63].

Во втором методе используется бескислородный кристалл кремния, выращенный методом БЗП. Для исследования такой кристалл подвергается отжигу в атмосфере кислорода или водяных паров с целью создания на его поверхности оксидной пленки. Иногда после такого процесса следует вторая термообработка (разгонка примеси), при которой кислород диффундирует в объем кристалла. Тогда значение концентрации кислорода на границе раздела Si-SiO₂ будет соответствовать пределу растворимости при температуре термообработки [43, 64–66]. Экспериментальный график зависимости $[O_i]_{\text{рав}}$ от обратной температуры позволяет определить параметры $[O]^0$ и $E_{\text{рав}}$. Однако, как было отмечено в работе [66], несмотря на то, что существует достаточно хорошее согласие между экспериментальными данными различных авторов при высоких температурах ($T > 1000^\circ\text{C}$), расчетная теплота растворения ($E_{\text{рав}}$) различается более, чем в два раза, поскольку в каждой работе проводилось исследование $[O_i]_{\text{рав}}(T)$ в относительно узком интервале температур (рис. 14, табл. 1).

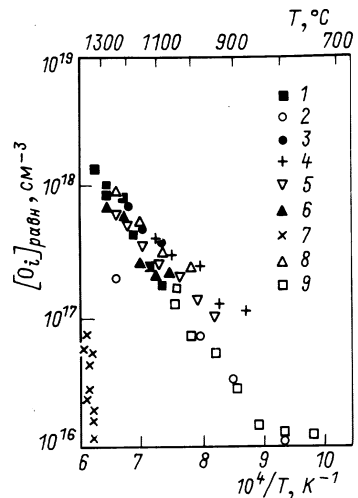


Рис. 14. Зависимость растворимости кислорода в кремнии от температуры по данным работ: 1 – [61]; 2 – [66]; 3 – [43]; 4 – [62]; 5 – [63]; 6 – [65]; 7 – [64]; 8 – [60]; 9 – [69]

Таблица 1. Растворимость кислорода в кремнии
 $[O]_{\text{рав}} = [O]^{0} \exp(-E_{\text{рав}}/kT)$

$[O]_0^0$, (см^{-3})	$E_{\text{рав}}$, эВ	Используемый метод	Работа	Год
$1.2 \cdot 10^{21}$	0.94	Отжиг Si (Чохр.) ИК-спектроскопии ($\lambda = 9$ мкм, $T_{\text{изм}} = 4.2$ К)	[60]	1959
$1.8 \cdot 10^{23}$	2.3	Диффузия кислорода в Si (БЗП) + отжиг 450 °С для создания ТД-I + электрические измерения	[64]	1959
$1.2 \cdot 10^{23}$	1.57	Отжиг Si (Чохр.) ИК-спектроскопии ($\lambda = 9$ мкм, $T_{\text{изм}} = 77$ К)	[61]	1971
$8.2 \cdot 10^{21}$	1.20	Диффузия кислорода в Si (БЗП) + метод рентгеновской дифракции	[43]	1973
$1.9 \cdot 10^{21}$	0.99	Отжиг Si (Чохр.) ИК-спектроскопия ($\lambda = 9$ мкм, $T_{\text{изм}} = 300$ и 77 К)	[62]	1977
$2.8 \cdot 10^{21}$	1.07	Диффузия ^{18}O в Si (БЗП) + ядерный активационный анализ ^{18}O (p,n) ^{18}F	[65]	1980
$2.0 \cdot 10^{21}$	1.03	Отжиг Si (Чохр.) + ИК-спектроскопия ($\lambda = 9$ мкм, $T_{\text{изм}} = 300$ К)	[63]	1981
$6.4 \cdot 10^{20}$	1.02	Диффузия ^{18}O Si (БЗП)+SIMS-метод	[66]	1982
$7.1 \cdot 10^{21}$	1.2	Отжиг Si (Чохр.) + ИК-спектроскопия ($\lambda = 9$ мкм, $T_{\text{изм}} = 4.2$ К)	[69]	1984
$2.6 \cdot 10^{22}$	1.4	Анализ данных всех работ	[69, 61, 66]	1984

Множество проблем при расчете величины $[O]_{\text{рав}}$ связано с точностью определения остаточной равновесной концентрации кислорода по спектрам ИК-поглощения на 9 мкм по формуле (8). Вначале [67] предложили калибровочный коэффициент $K = 4.82 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В настоящее время в большинстве стран применяется другой стандарт [38, 68], согласно которому, при определении концентрации кислорода по ИК-поглощению на 9 мкм при 300 К необходимо использовать калибровочный коэффициент $K = 2.45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Поэтому при проведении сравнительного анализа данных, полученных различными группами авторов, необходимо пересчитать концентрацию согласно одному, калибровочному коэффициенту. К сожалению, такая процедура не всегда оказывается корректной, поскольку ИК-измерения проводились при различных температурах ($T = 300$ К; 77 К или 4.2 К). Поэтому при со-

поставлении различных данных необходимо их уточнить с учетом температуры измерения (т. е. для каждой температуры ИК-измерения нужно выбирать свой калибровочный коэффициент).

В работе [69] был проведен анализ и корректировка данных по растворимости кислорода в кремнии, полученных различными авторами, согласно вышеуказанным замечаниям (см. табл.1). В некоторых образцах не всегда учитывались эти замечания, и поэтому разброс данных оказывался значительно больше, чем он есть на самом деле.

Кроме этого, необходимо отметить, что при нахождении предела растворимости при температурах ниже 1100°C по спектрам ИК-поглощения возникают некоторые трудности, связанные с появлением полосы поглощения от преципитатов вблизи 9 мкм . Поэтому если измерения не выполняют при низкой температуре ($T = 4.2\text{ К}$) и поглощение от преципитатов является достаточно большим относительно поглощения растворенного кислорода, то довольно трудно разделить поглощение, вызванное растворенным кислородом, от поглощения преципитатов, что приведет к повышенному значению наблюдаемой растворимости. Во-вторых, в большинстве работ исследования ограничиваются временами термообработок до 200 ч , являющимися короткими, особенно для низкотемпературных отжига [69]. Влияние этого фактора будет таковым, что это приведет к более высокому значению растворимости кислорода в кремнии, особенно если не анализируется общая кинетика распада твердого раствора кислорода.

Наконец, в работах [42, 66, 70] было обнаружено, что наблюдаемая растворимость кислорода в кремнии сильно зависит от ориентации кристалла и среды отжига в случае диффузии кислорода в объем кристалла. Так, в работе [42] показано, что растворимость кислорода в приповерхностной области при диффузии кислорода в объем кристалла Si (БЗП) в направлении $\{111\}$ приблизительно в два раза выше, чем в направлении $\{100\}$. Кроме этого, было установлено [66], что при диффузии кислорода из окисляющей среды концентрация диффундированного кислорода $[\text{O}]_s$ в приповерхностной области превышает предел растворимости при температуре отжига. Если далее такой кристалл подвергнуть отжигу при той же температуре в вакууме или среде инертного газа, то избыток кислорода диффундирует на поверхность кристалла и в приповерхностной области установится более низкое значение $[\text{O}]_s$, соответствующее равновесному значению предельной растворимости $[\text{O}]_{\text{рав}}$. Следовательно, самая высокая растворимость кислорода в приповерхностной области кристалла кремния $[\text{O}]_s$ достигается в случае диффузии кислорода в кристалл, выращенный методом БЗП, в направлении $\{111\}$ из окисляющей среды (среды водяных паров), а самая низкая, которая считается равновесным значением, получается при отжиге кислородсодержащего Si, выращенного по методу Чохральского, находящегося в равновесии с защитной пленкой SiO_2 .

На рис. 15 приведены зависимости растворимости кислорода в кристалле кремния от температуры, полученные при отжиге в окис-

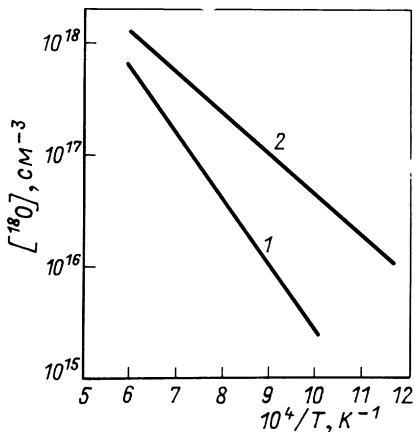


Рис. 15. Зависимости растворимости кислорода в кристалле кремния от температуры, полученные при отжиге кристалла в окисляющей среде (2) и среде инертного газа (1) [66]

ляющей среде и в среде инертного газа (N_2). Повышенная растворимость кислорода в кремниевых пластинах в окисляющей среде оказывает существенное влияние на технологию изготовления МОП структур, поскольку окисление пластин Si приводит к большему значению концентрации кислорода в приповерхностной области, чем это ожидается из кривой равновесной растворимости. Кроме этого, в процессе внутреннего геттерирования, при создании обедненной зоны при высокой температуре необходимо учитывать влияние среды отжига.

Следует отметить особенность поведения растворимости кислорода в кремнии при низких температурах. Как видно из рис. 14, при $T < 850^\circ C$ величина $[O]_{рав}$ мало изменяется с температурой и не описывается формулой (16) [69]. По всей видимости, это связано с тем, что при низких температурах преципитаты имеют довольно малый размер (10 нм) и поэтому энергия границы раздела Si-SiO₂ оказывает существенное влияние на предел растворимости кислорода в кристалле кремния.

3.3. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследование растворимости кислорода при $T < 850^\circ C$ показало, что в этой области температур наблюдается отклонение $[O]_{рав}$ от экспоненциальной зависимости (16) (рис. 14). В работе [71] были проведены исследования растворимости кислорода в кристалле кремния при $T < 650^\circ C$. С этой целью кислородсодержащие кристаллы Si, полученные методом Чохральского, подвергали длительному отжигу, после которого ИК-методом определяли ту часть кислорода, которая выпадает во вторую фазу $[O]_0 - [O](t)$. Полученные экспериментальные данные сравнивали с теорией Хэма [72, 69] для диффузионно-лимитируемого

роста преципитатов, которая учитывает увеличение радиуса преципитата с увеличением времени термообработки $r_{np}(t)$, предполагая, что во время отжига концентрация преципитатов (n) и коэффициент диффузии кислорода (D_o) не изменяются. Эта теория привела к следующему решению диффузионного уравнения [69, 71]:

$$Kt = D_o t \left(\frac{4}{3} \pi n \right)^{2/3} \left[\frac{[O_i]_0 - [O_i]_{рав}}{[O]_{np} - [O_i]_{рав}} \right]^{1/3} = f([O_i](t) - [O_i]_{рав}), \quad (17)$$

где параметры

$$K = \frac{D}{R} \left[\frac{[O_i]_0 - [O_i]_{рав} (1 + Z)}{[O]_{np} - [O_i]_{рав}} \right]^{1/3}, \quad (18)$$

$[O_i](t)$ – концентрация межзельного кислорода, которая остается в матрице после времени t , $[O_i]_{рав}$ – концентрация кислорода в матрице, находящегося в равновесии с преципитатами (предел растворимости); $[O_i]_0$ – исходная концентрация кислорода при $t = 0$; $[O]_{np}$ – концентрация кислорода в преципитате, $[O]_{np} = 4.65 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$; D_o – коэффициент диффузии кислорода в кремнии; n – средняя плотность преципитатов; R – радиус сферической области, которая окружает преципитат, определяемый требованием $4/3\pi R^3 n = 1$.

Функция $f([O_i](t) - [O_i]_{рав})$ описана в работе [69]. Следовательно, получив из ИК-измерений значения $[O_i]_0$ и $[O_i](t)$, тогда величины $[O_i]_{рав}$ и K можно рассчитать подгонкой этих величин в уравнении (17) методом наименьших квадратов.

Если предположить, что все преципитаты сферической формы с радиусом $r_{np}(t)$, то выпавшая во вторую фазу часть кислорода за время t

$$[O_i]_0 - [O_i](t) = n \frac{4}{3} \pi r_{np}^3(t) \cdot ([O]_{np} - [O_i](t)), \quad (19)$$

которое при длительных временах отжига (при $t \rightarrow \infty$) будет иметь вид:

$$[O_i]_0 - [O_i]_{рав} = n \frac{4}{3} \pi r_{np}^3(\infty) \cdot ([O]_{np} - [O_i]_{рав}). \quad (20)$$

Предполагается, что в процессе отжига величина n не изменяется и все частицы второй фазы растут с одинаковой скоростью (т. е. имеют один и тот же размер $r_{np}(t)$). Совсем не обязательно, чтобы преципитаты были однородно распределены по всему объему кристалла, поскольку градиенты примесной концентрации в матрице существуют лишь вблизи границ растущих преципитатов, а диффундирующий атом проделывает большой путь в матрице в трех измерениях с малой вероятностью быть захваченным растущей частицей. Следует также отметить, что уравнение (20) описывает рост сферических преципитатов, однако оно

не очень заметно изменяется в случае, если они будут иметь другую форму.

Сравнение теории [69, 72] с экспериментальными данными [71] показывает, что формула (17) дает хорошее описание процесса преципитации для области $650^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$. При более низких температурах согласия с теорией (17) не достигается. По всей видимости, это связано с тем, что преципитаты, образованные при низких температурах, включают относительно малое количество атомов кислорода. Поэтому для таких маленьких частиц уравнение (17) не будет корректным, поскольку в этом случае физический радиус преципитата необходимо заменить радиусом захвата $r_{\text{захв}}$ и, кроме этого, неизвестно, что надо понимать под величиной $[O]_{\text{пр}}$. Самый маленький преципитат состоит из двух атомов кислорода, расстояние между которыми меньше, чем радиус захвата. Следовательно, когда к этой паре атомов кислорода присоединится третий атом, радиус захвата увеличится незначительно. Таким образом, на ранней стадии этого гомогенного процесса зарождения преципитатов эффективный радиус остается практически постоянным $r_{\text{пр}}(t) = r_{\text{захв}}$. Тогда согласно теории преципитатов мы получим более простой результат:

$$\{[O_i](t) - [O_i]_{\text{рав}}\} / \{[O_i]_0 - [O_i]_{\text{рав}}\} = \exp(-t/\tau), \quad (21)$$

где

$$\tau^{-1} = 4\pi D_0 n r_{\text{захв}}. \quad (22)$$

На основании этих формул можно рассчитать предел растворимости кислорода в кремнии при низких температурах. Для расчета в работе [71] было принято, что коэффициент диффузии кислорода D_0 имеет нормальное значение, т. е. описывается одной экспоненциальной зависимостью $D_0 = 0.17 \cdot \exp(-2.54/kT)$, $\text{см}^2/\text{с}$, [73, 74], а $r_{\text{захв}} = 1$ нм, что согласуется с исследованиями по кинетике распада твердого раствора кислорода при низких температурах [71, 74, 75].

Теоретический расчет показывает [71], что процесс преципитации кислорода в кремнии при $T > 600^{\circ}\text{C}$ достаточно хорошо описывается уравнением (17), а при $T < 600^{\circ}\text{C}$ формулой (21) (табл. 2). Согласно формуле (21) при 500°C предел растворимости кислорода равен: $[O_i]_{\text{рав}} = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, т. е. такого же порядка, как при 1050°C . Этот результат является неординарным и отмечается впервые в работе [71]. Для проверки этого факта авторы провели измерение остаточной концентрации межузельного кислорода в матрице после очень продолжительного отжига (10000 ч) при 500°C , после которого кинетика выпадения межузельного кислорода во вторую фазу должна выходить на насыщение, и тогда остаточная концентрация будет соответствовать пределу растворимости кислорода. Оказалось, что даже после такого продолжительного отжига остаточная концентрация была равна $[O_i]_{\text{рав}} = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что даже несколько выше, чем рассчитанное значение (рис. 16).

Таблица 2. Основные параметры процесса преципитации кислорода в кремнии, полученные на основе экспериментальных данных ИК-спектроскопии и малоуглового нейтронного рассеяния с использованием формул (17) для 1050–650°C и (21) для 600–500°C (*) [71]

$T_{\text{отж}}, ^\circ\text{C}$	$[O_i]_0 \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$n, \text{см}^{-3}$	$[O_i]_{\text{рав}} \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$	$r_{\text{пр}}^{(\infty)}, \text{нм}$	N
1050	7	$1.1 \cdot 10^9$	1.64	135.9	$5 \cdot 10^8$
1000	7	$3.6 \cdot 10^9$	0.71	96.5	$2 \cdot 10^8$
950	7	$1.3 \cdot 10^{10}$	0.51	63.6	$5 \cdot 10^7$
900	7	$4.4 \cdot 10^{10}$	0.29	42.8	$2 \cdot 10^7$
850	7	$1.3 \cdot 10^{11}$	0.142	30.1	$5 \cdot 10^6$
800	7	$5.8 \cdot 10^{11}$	0.128	18.3	$1 \cdot 10^6$
750	7	$3.2 \cdot 10^{12}$	0.120	10.3	$2 \cdot 10^5$
700	7	$2.5 \cdot 10^{13}$	0.110	5.2	$3 \cdot 10^4$
650	7	$2.0 \cdot 10^{14}$	0.078	2.6	$3 \cdot 10^3$
(*)600	7.5	$5.8 \cdot 10^{15}$	0.32	0.9	100
575	7.3	$2.8 \cdot 10^{15}$	0.7	1.1	200
550	7.5	$2.1 \cdot 10^{16}$	0.9	0.5	30
525	7.9	$1.4 \cdot 10^{16}$	1.2	0.6	50
500	8	$3.7 \cdot 10^{16}$	1.5	0.5	20

Примечание: $r_{\text{пр}}^{(\infty)}$ – предельный радиус преципитата (при $t \rightarrow \infty$),

$$r_{\text{пр}}^{(\infty)} = \left(\frac{3}{4\pi n} \cdot \frac{([O_i]_0 - [O_i]_{\text{рав}})}{([O]_{\text{пр}} - [O_i]_{\text{рав}})} \right)^{1/3};$$

N – количество атомов кислорода в одном преципитате
 $N = ([O_i]_0 - [O_i]_{\text{рав}}) / n$; n – концентрация преципитатов.

В работе [69] было обнаружено, что равновесная концентрация межзельного кислорода при $T < 850^\circ\text{C}$ не подчиняется экспоненциальному закону $[O_i]_{\text{рав}} = 2.6 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-1.4 \text{ эВ}/kT)$. Данные, полученные в работе [71], впервые демонстрируют увеличение растворимости межзельного кислорода в кремнии при $T < 650^\circ\text{C}$. Этот необычный результат можно объяснить, предположив, что равновесная концентрация $[O_i]_{\text{рав}}$ изменяется с температурой по формуле [76]:

$$[O_i]_{\text{рав}} = [O_i]_{\text{рав}, \infty} \cdot \exp(2\gamma \Omega / kT r_{\text{пр}}), \quad (23)$$

где $[O_i]_{\text{рав}, \infty}$ – растворимость кислорода в кремнии при отсутствии эффектов, связанных с границей раздела Si-SiO₂ ($r \rightarrow \infty$);

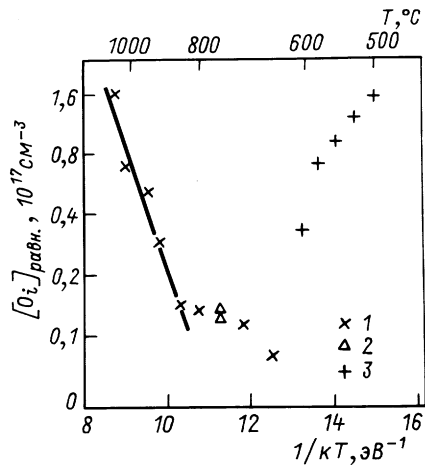


Рис. 16. Зависимость растворимости кислорода в кремнии от температуры [71] по данным работ: 1 – [69]; 2 – [74]; 3 – [71] (прямая линия соответствует зависимости (24))

$$[O_i]_{\text{равн.}, \infty} = [O]_0 \cdot \exp(-E_{\text{рав}}/kT) = 2.6 \cdot 10^{22} \cdot \exp(-1.4/kT), \text{ см}^{-3}, \quad (24)$$

$E_{\text{рав}}$ – теплота растворения; $[O]_0^0$ – предэкспоненциальный множитель; γ – плотность энергии границы раздела; $r_{\text{гр}}$ – радиус преципитата; Ω – объем, приходящийся на один атом в преципитате.

Отличительной чертой уравнения (23) от (16) является то, что согласно уравнению (23) равновесная концентрация кислорода $[O_i]_{\text{рав}}$ увеличивается при понижении температуры (рис. 16).

Следовательно, согласно рис. 16, наибольшая степень пересыщения кислорода в кремнии достигается при 650°C, т. е. при этой температуре процесс преципитации кислорода будет протекать наиболее эффективно, хотя и с меньшей скоростью, чем при высокой температуре, вследствие малого коэффициента диффузии. Поэтому для создания высокой плотности преципитатов, как это требуется для внутреннего геттерирования, образцы вначале подвергают отжигу при 600–700°C, при котором создается высокая плотность преципитатов, а затем высокотемпературному отжигу, при котором происходит их рост.

3.4. ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

Диффузия кислорода в кристалле кремния является важной характеристикой при рассмотрении явлений распада пересыщенного твердого раствора кислорода и связанного с ним процесса образования электрически активных центров. Кроме этого, с точки зрения технологии ясное понимание механизма диффузии позволяет управлять технологическим процессом окисления кремниевых пластин и процессом внутреннего геттерирования быстродиффундирующих примесей тяже-

лых металлов при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Коэффициент диффузии кислорода в кремнии, аналогично другим примесям, зависит от температуры и описывается следующим выражением:

$$D_0 = D^0 \exp(-E_{\text{диф}}/kT), \quad (25)$$

где D^0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{диф}}$ – энергия активации диффузии.

В действительности же коэффициент диффузии зависит не только от температуры, но и определяется рядом других факторов (ориентацией кристалла; зависит от среды, из которой проводится диффузия; наличием примесей и дефектов кристалла, особенно в приповерхностном слое). Кроме этого, расхождение с простой теорией диффузии наблюдается в результате воздействия электрических полей внутри кристалла, имеющих в кристалле механических напряжений, а также адсорбирования поверхностью различных примесей.

На практике коэффициент диффузии кислорода в кремнии, как правило, определяют из анализа глубинных концентрационных профилей, полученных различными методами, описанными в разделе 2.4. Такие концентрационные профили создаются либо в результате испарения кислорода во время отжига из приповерхностной области кислородсодержащего Si(Чохр.) наружу (*out-diffusion*), либо путем диффузии кислорода извне как из среды, так и ионной имплантацией в объем бескислородного кристалла Si (БЗП) (*in-diffusion*). Далее измеренные глубинные концентрационные профили можно теоретически описать с помощью функции ошибок, как это следует из простой теории диффузии, которая предполагает, что коэффициент диффузии примеси не зависит от ее концентрации. Рассмотрим теоретическое описание процессов *in-* и *out-diffusion*.

3.5. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФфуЗИИ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

Диффузия кислорода из кристалла наружу (out-diffusion)

Теоретическое описание процесса диффузии кислорода из кристалла кремния наружу (*out-diffusion*) было предложено в работе [77]. Удаление кислорода из приповерхностного слоя кристалла Si (Чохр.) наружу происходит в виде испарения монооксида кремния SiO. Если предположить, что скорость испарения кислорода пропорциональна разности между концентрацией кислорода на поверхности $[O_2](t)$ в данный момент времени t и концентрацией кислорода $[O_2]_s$, которая будет находиться в равновесии с кислородом, находящимся в атмосфере от-

жига, то граничные условия на поверхности кристалла можно записать в следующем виде:

$$-D_o \partial[O_i] / \partial x = \alpha ([O_i]_s - [O_i]); x = 0, \quad (26)$$

где D_o – коэффициент диффузии кислорода в кремнии при данной температуре; α – коэффициент пропорциональности.

Исходная концентрация кислорода на поверхности (при $t = 0$) равна концентрации кислорода в объеме кристалла, т. е. $[O_i]_o = [O_i]_V$. Если длина диффузии примеси $L = 2\sqrt{D_o t} \ll d$ (d – толщина пластины) и изменение концентрации на поверхности $[O_i](t)$ определяется выражением (26), то решение этого уравнения можно записать в виде дополнительной функции ошибок, значения которой табулированы:

$$\begin{aligned} & ([O_i](x,t) - [O_i]_V) / ([O_i]_s - [O_i]_V) = \\ & = \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D_o t}) - \exp(hx + h^2 D_o t) \cdot \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D_o t} + h\sqrt{D_o t}), \end{aligned} \quad (27)$$

где $h = \alpha / D_o$.

Это уравнение используется для теоретического описания экспериментально полученных концентрационных профилей кислорода. Параметр h является подгоночным (в литературе отсутствуют какие-либо сведения об h). Равновесие концентраций $[O_i]_s$ на границе раздела кремний-атмосфера предполагает, что для газов H_2 , N_2 , Ar и др. величина $[O_i]_s = 0$. Для кислородной атмосферы $[O_i]_s$ используется как подгоночный параметр. Учитывая, что, как правило, выполняется условие $h\sqrt{D_o t} \gg 1$, вторым членом в уравнении (27) можно пренебречь. Следовательно, концентрация кислорода в приповерхностной области кристалла на некоторой глубине x в момент времени t будет определяться приблизительно следующей формулой:

$$[O_i](x,t) = ([O_i]_V - [O_i]_s) \cdot \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D_o t}) + [O_i]_s. \quad (28)$$

Это уравнение достаточно хорошо описывает экспериментально полученный концентрационный профиль кислорода в приповерхностной области кристалла кремния, и поэтому его используют на практике для определения коэффициента диффузии примеси. Уравнение (28) является корректным для случая $L \ll d$. Кроме этого, экспериментально полученный концентрационный профиль анализируется в предположении, что исходная концентрация кислорода однородно распределена по глубине и поверхностная концентрация поддерживается постоянной во время термообработки.

Диффузия кислорода внутрь кристалла (*in-diffusion*)

Диффузия кислорода внутрь бескислородного кристалла кремния Si(БЗП) обычно осуществляется двумя методами. Либо подвергают кристалл отжигу в окисляющей атмосфере, либо методом ионной имплантации имплантируют атомы кислорода в приповерхностную область кристалла, а затем проводят отжиг. Как правило, диффузия примеси внутрь кристалла представляет двухступенчатую операцию. Первая стадия называется загонкой примеси и осуществляется в присутствии диффузионного источника. После стадии загонки отжигом производят разгонку примеси по кристаллу. Эта стадия обычно проводится в отсутствие источника диффузии; при этом происходит лишь перераспределение уже имеющихся в кристалле атомов примеси.

В процессе загонки величина поверхностной концентрации примеси $[O_i]_s$ остается неизменной, поскольку на поверхности пластины имеется "бесконечно большое" количество диффузанта. Следовательно, граничное условие, которое используется в данном случае для решения уравнения закона диффузии (второго закона Фика) будет иметь вид:

$$[O_i](0, t) = [O_i]_s, x = 0. \quad (29)$$

Если коэффициент диффузии примеси $D_o = \text{const}$ и не зависит от концентрации примеси, то уравнение диффузии можно записать в следующем виде:

$$\partial[O_i] / \partial t = D_o \partial^2[O_i] / \partial x^2. \quad (30)$$

Решение этого уравнения с граничным условием (29) будет иметь вид дополнительной функции ошибок, как это следует из простой теории диффузии:

$$[O_i](x, t) = [O_i]_s \cdot \text{erfc} \left(x / 2\sqrt{D_o t} \right). \quad (31)$$

На рис. 17 приведено распределение примеси в кремнии, получающееся в результате загонки; показана зависимость приведенной концентрации (нормированной относительно поверхностной концентрации) от расстояния до поверхности кристалла при различных величинах длины диффузии $2\sqrt{D_o t}$, соответствующих трем различным значениям времени загонки. С увеличением времени загонки примесь лишь глубже проникает в кристалл, поверхностная концентрация остается постоянной. Общее количество атомов кислорода в диффузионном объеме

$$Q = \int_0^{\infty} [O_i](x, t) dx. \quad (32)$$

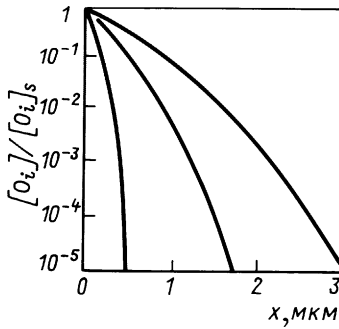


Рис. 17. Распределение примеси кислорода в кристалле кремния после стадии загонки при различных длительностях процесса [1]

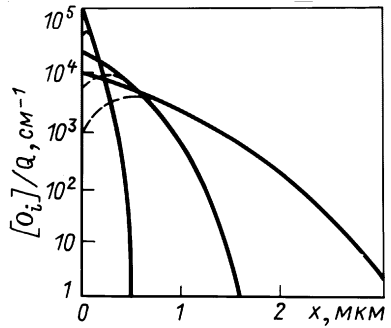


Рис. 18. Распределение примеси кислорода в кристалле кремния после стадии разгонки в течение различного времени отжига (пунктирная линия – распределение примеси кислорода после стадии разгонки в случае испарения его с приповерхностной области, т. е. без защитной пленки [1])

Подставляя в эту формулу выражение (31) и интегрируя, получаем:

$$Q = \left(2 / \sqrt{\pi} \right) \sqrt{D_0 t} \cdot [O_i]_s \cdot \quad (33)$$

После стадии загонки следует стадия разгонки примеси. Профили диффузии, получаемые в результате разгонки, описываются гауссовым распределением, как это следует из решения уравнения с граничными условиями вида:

$$\partial [O_i] / \partial x |_{0,t} = 0; \quad [O_i](\infty, t) = 0, \quad (34)$$

соответствующими условием постоянства величины Q в течение всего процесса разгонки. Концентрационный профиль в этом случае будет определяться выражением:

$$[O_i](x, t) = [O_i]_s \cdot \exp(-x^2 / 4D_0 t). \quad (35)$$

Соответствующие профили распределения примеси показаны на рис. 18. Показаны зависимости приведенной концентрации кислорода (нормированной на Q) от расстояния до поверхности кристалла, или глубины проникновения примеси, для различных значений длины диффузии $L = 2\sqrt{D_0 t}$. С увеличением времени разгонки глубина диффузии увеличивается, а поверхностная концентрация $[O_i]_s$ уменьшается. Как указывалось ранее, некоторые факторы, например, ориентация кристалла, поверхностная концентрация примесей, атмосфера, в которой проводится диффузия и т. д., вызывают отклонение от простой теории диффузии.

Диффузию кислорода в кристалл Si (БЗП) можно также осуществить с помощью ионной имплантации атомов кислорода с последующим отжигом. В результате ионной имплантации концентрационный профиль кислорода будет приблизительно иметь вид гауссовой кривой с максимумом в точке R ($R < 1$ мкм) и стандартным отклонением S . После стадии разгонки примеси (после отжига) полученный концентрационный профиль остается почти в виде гауссового распределения и может быть приблизительно описан следующим выражением:

$$[O_i](x,t) = \left\{ [O_i]_{\max} / \sqrt{1 + (2D_0t / S^2)} \right\} \exp\left[-(x - R)^2 / (2S^2 + 4D_0t)\right], \quad (36)$$

где $[O_i]_{\max}$ – концентрация кислорода в максимуме гауссовой кривой; поскольку во время отжига (особенно при $T \geq 850^\circ\text{C}$) кислород испаряется с поверхности кристалла (рис. 18, пунктирная линия), то уравнение (36) будет корректно описывать концентрационный профиль только при $x > R$. Если построить полулогарифмический график зависимости концентрации кислорода от величины $(x - R)^2$, то он будет иметь вид прямой линии для $x > R$ в большинстве случаев. По наклону этой прямой можно определить коэффициент диффузии кислорода для температуры разгонки примеси.

3.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

До недавнего времени коэффициент диффузии кислорода в кремнии был известен лишь в области высоких температур, причем в довольно узком интервале ($1100\text{--}1200^\circ\text{C}$). Кроме этого, определение коэффициента диффузии кислорода различными методами привело к некоторым разногласиям и неудовлетворительной экстраполяции высокотемпературных данных к низким температурам.

В последние годы с помощью масс-спектроскопии вторичных ионов исследован процесс диффузии кислорода в кристалл Si (БЗП) в окисляющей атмосфере в широком диапазоне температур ($700\text{--}1240^\circ\text{C}$) [70]. Коэффициент диффузии кислорода [70] достаточно хорошо совпадает с данными [65], которые получены из концентрационного профиля кислорода с помощью ядерного активационного анализа согласно реакции $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$, и с результатами [43], для получения которых использован метод рентгеновской дифракции (определение концентрации кислорода проводилось по изменению параметра кристаллической решетки, вызванному внедрением кислорода).

Авторы работы [78] проводили исследование диффузии кислорода, введенного различным способом в кристаллы Si (Чохр.) и Si (БЗП), методом масс-спектроскопии вторичных ионов при различном содержании точечных дефектов. Установлено, что процесс диффузии кислорода в кристалле Si (Чохр.) в интервале $700\text{--}1160^\circ\text{C}$ зависит от темпе-

ратуры согласно экспоненциальному закону $D_0 = 0.14 \cdot \exp(-2.53/kT)$ и мало зависит от концентрации точечных дефектов. Авторы показали, что на процесс испарения кислорода из кислородсодержащего кристалла (т. е. на диффузию атомов кислорода в приповерхностной области кристалла) не оказывает существенное влияние одновременный процесс внедрения примеси фосфора из атмосферы во время отжига, при котором, как известно, образуется большая концентрация межузельных атомов кремния. Кроме этого, коэффициент диффузии кислорода (^{18}O), имплантированного в бескислородный кристалл Si (БЗП) в области $700\text{--}1100^\circ\text{C}$, описывается аналогичным законом $D_0 = 0.13 \cdot \exp(-2.50/kT)$ и не зависит от дозы имплантированных атомов. При относительно большой дозе имплантированных атомов ($N_0 = 1 \cdot 10^{15}$ атом/ см^2) измеренные концентрационные профили кислорода мало изменяются во время термообработки, показывая малую диффузию кислорода вблизи максимума (рис. 19). После отжига (после стадии разгонки) концентрационный профиль даже сжимается, причем тем сильнее, чем выше температура. По всей видимости, такое поведение кислорода связано с процессом преципитации в области максимума, который приводит к сужению концентрационной кривой.

Известно, что при ионной имплантации в приповерхностной области кристалла образуются собственные дефекты, причем их концентрация оказывается довольно высокой. Так, в работе [78] авторы рассчитали, что каждый имплантированный атом ^{18}O в кристалл Si (БЗП) с энергией 200 кэВ смещает около 1000 атомов Si из своих узлов, т. е. образуется около 1000 пар межузельный кремний-вакансия. Однако, несмотря на высокую концентрацию собственных точечных дефектов, они не оказывают влияния на диффузию кислорода при $T > 700^\circ\text{C}$. Следует заметить, что во время отжига часть собственных дефектов будет рекомбинировать, поэтому их концентрация с длительностью отжига будет уменьшаться.

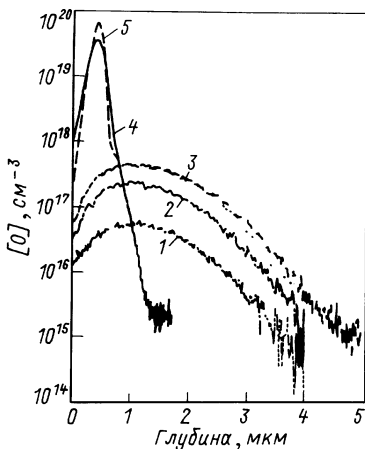


Рис. 19. Концентрационные профили имплантированного кислорода ^{18}O с энергией 200 кэВ в кристалл Si (БЗП) после стадии разгонки 900°C в течение 40 мин в атмосфере азота [78] при различных дозах имплантации, атом/ см^2 : 1 — $1 \cdot 10^{13}$; 2 — $3 \cdot 10^{13}$; 3 — $1 \cdot 10^{14}$; 4 — $1 \cdot 10^{15}$ до стадии разгонки; 5 — $1 \cdot 10^{15}$ после стадии разгонки

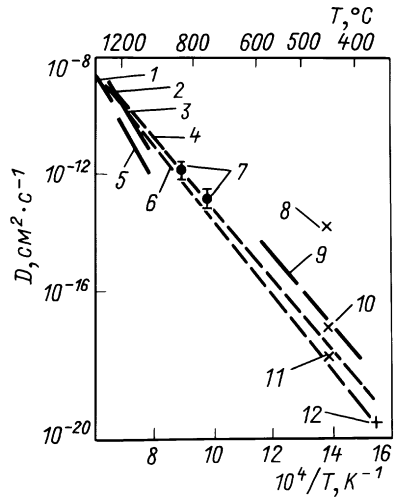


Рис. 20. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в кремнии от температуры [76] по экспериментальным данным различными методами: 1 – [64]; 2 – [65]; 3 – [43]; 4 – [86]; 5 – [87]; 6 – [70]; 7 – [316]; 8 – [77]; 9 – [75]; 10 – [99, 221]; 11 – [317]; 12 – [40]

Следовательно, поскольку диффузия кислорода в Si при $T > 700^\circ\text{C}$ не зависит от способа его внедрения (либо из расплава во время выращивания Si (Чохр.), либо в результате ионной имплантации атомов ^{18}O в кристалл Si (БЗП)) и на нее не влияет наличие большой концентрации собственных точечных дефектов, то можно сделать вывод, что при высоких температурах преобладает основной механизм диффузии атомов кислорода (по межузельным местам).

Несмотря на то, что в диапазоне $700\text{--}1240^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии кислорода изменяется более чем на пять порядков, оставался открытым вопрос о подвижности кислорода при низких температурах ($350\text{--}500^\circ\text{C}$), при которых, как известно, образуются кислородные донорные центры (ТД-I), окончательно природа которых еще не установлена.

Впервые в работе [40] измерили коэффициент диффузии атомарного кислорода при достаточно низкой температуре (377°C) методом введенного давлением дихроизма $9\ \mu\text{м}$ линии ИК-поглощения межузельного кислорода. Впоследствии в [79] использовали этот же метод для изучения подвижности кислорода в более широком интервале температур ($T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$).

Вся совокупность полученных экспериментальных результатов по диффузии кислорода в Si представлена на рис. 20 и в табл. 3. Анализ этих данных показывает, что коэффициент диффузии кислорода в Si в интервале $330\text{--}1240^\circ\text{C}$ можно описать экспоненциальной зависимостью:

$$D_0 = 0.17 \cdot \exp(-2.54/kT), \text{ см}^2/\text{с}, \quad (37)$$

что указывает на то, что, по всей видимости, во всем температурном

диапазоне механизм диффузии кислорода в кристалле кремния один и тот же (межузельный).

Важно отметить, что все результаты по диффузии кислорода в Si при низких температурах хорошо описываются зависимостью (37) лишь в том случае, если перед измерениями кристалл был предварительно подвергнут диспергирующему отжигу при 1350°C в течение нескольких часов с последующей закалкой до комнатной температуры. Результаты, полученные на кристаллах кремния, не подверженных такому отжигу отличаются (коэффициент диффузии кислорода оказывается несколько выше) и представляют отдельный вопрос исследования.

Т а б л и ц а 3. Диффузия кислорода в кремнии, $D_0 = D^0 \exp(-E_{\text{диф}}/kT)$

D^0 , см ² ·с ⁻¹	$E_{\text{диф}}$, эВ	Работа	Год
2.0	2.47	[75]	1958
135	3.5	[64]	1959
0.21	2.55	[86]	1960
0.23	2.56	[40]	1964
83	3.5	[87]	1972
0.091	2.4	[43]	1973
0.07	2.44	[70]	1982
0.02	2.42	[88]	1983
0.17	2.54	[89]	1983

3.7. ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Большой интерес представляют исследования диффузии кислорода в области низких температур (350–500°C), при которых, как известно, в кислородсодержащих кристаллах кремния образуются небольшие кислородные комплексы, некоторые из которых проявляют донорную активность (ТД-I). В работе [75] на основе анализа зависимости начальной скорости образования ТД-I от исходной концентрации кислорода предположили, что в состав ТД-I входят четыре атома кислорода (т. е. ТД-I-это комплекс SiO₄). Эта модель объясняет все основные свойства кинетики образования термодоноров. Однако для объяснения образования большой концентрации ТД-I ($N_{\text{ТД-I, max}} = 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при 450°C за время ~100 ч) необходимо было предположить, что коэффициент диффузии кислорода в этой области температур на несколько порядков выше, чем значение, экстраполированное из области высоких температур, согласно формуле (37).

Кроме этого, в работе [80] методом ИК-спектроскопии измеряли кинетику выпадения твердого раствора кислорода во вторую фазу при 450°C. Оказалось, что скорость уменьшения концентрации межузельного кислорода во время отжига в 6 раз выше, чем ожидалась из оценки, сделанной в предположении, что при 450°C коэффициент диффузии укладывается на зависимость (37).

Эти и другие экспериментальные факты натолкнули некоторых исследователей на проведение более детального изучения коэффициента диффузии кислорода в Si при низких температурах. Поскольку подвижность кислорода при таких температурах является очень малой, то измерить его можно лишь методом введенного давлением дихроизма полосы ИК-поглощения межузельного кислорода. Однако спецификой этого метода является то, что он измеряет не обычную диффузию примеси (макродиффузию), а время одиночного диффузионного прыжка атома от одного межузельного места к другому (т. е. определяет микродиффузию), которое затем пересчитывается в коэффициент диффузии. Вследствие этого возникают некоторые разногласия в трактовке полученных результатов.

Впервые проведены исследования подвижности кислорода при низкой температуре (377°C) [40]. Оказалось, что экспериментально полученное значение коэффициента диффузии хорошо описывается зависимостью (37). В другой работе [79] методом введенного давлением дихроизма исследовали зависимость времени одиночного диффузионного прыжка атома кислорода (τ) в кристалле кремния от температуры отжига (в интервале 330–400°C) после различных предварительных термообработок: 1350°C – 20 ч (диспергирующий отжиг); 900°C – 2 ч (технологический отжиг).

Было установлено, что для любой температуры в исследуемом диапазоне время переориентации атомов кислорода (а следовательно, и коэффициент диффузии) в кристалле, прошедшем предварительную термообработку 900°C – 2 ч, на два порядка меньше, чем в кристалле, прошедшем диспергирующий отжиг. Следовательно, в кристалле кремния, прошедшем предварительный технологический отжиг, наблюдается ускоренная диффузия кислорода при низких температурах.

Более детальное исследование механизма низкотемпературной ускоренной диффузии атомов кислорода в кремнии было проведено в работе [41]. Авторы исследовали зависимость влияния предварительной термообработки (900°C – 2 ч), наличия различных примесей (Cu, Fe, Sn, Ge) на процесс низкотемпературной диффузии кислорода в Si (Чохр.). На рис. 21 приведена зависимость величины относительного дихроизма 9 мкм полосы ИК-поглощения межузельного кислорода $(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})/\alpha_{\perp}$ от времени отжига при 330°C для образца, прошедшего предварительную термообработку 900°C – 2 ч. Из этого графика видно, что в таком образце наблюдается ускоренная диффузия атомов кислорода ($D_{\text{ускор}}(330^{\circ}\text{C}) = 2.0 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{с}$), которая после $t = 200$ мин постепенно выходит на нормальное значение ($D_{\text{норм}}(330^{\circ}\text{C}) =$

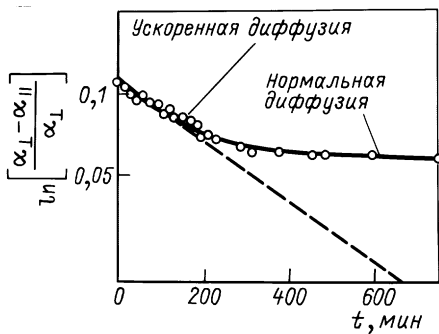


Рис. 21. Изменение величины относительного дихроизма в зависимости от времени отжига при 330°C; кривая соответствует нелегированному образцу Si (Чохральского), прошедшему предварительный отжиг при 900°C в течение 2 ч; дихроизм создавался $\rho = 1.3 \cdot 10^8$ Па вдоль направления [111] при 420°C в течение 5 мин с последующей закалкой при $V_{\text{охл}} = 1000^\circ\text{C}/\text{ч}$ [41]

$= 1.0 \cdot 10^{-22}$ см²/с). Т.е. в эксперименте по дихроизму ускоренная диффузия кислорода наблюдается только в начале отжига, при котором происходит переориентация атомов кислорода. Тем не менее в некоторых работах авторы не наблюдали эффекта ускоренной диффузии кислорода методом введенного давлением дихроизма полосы ИК-поглощения. Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, как показывают эксперименты, относительное увеличение коэффициента диффузии кислорода при низких температурах вследствие эффекта ускоренной диффузии ($D_{\text{ускор}}/D_{\text{норм}}$) зависит от скорости заковки образца под давлением при создании неравновесной заселенности направлений {111} атомами кислорода. В случае, когда образец охлаждался очень быстро или очень медленно, эффект ускоренной диффузии кислорода практически не наблюдался. Самый большой эффект ускоренной диффузии кислорода при 330°C наблюдался при скорости заковки $V_{\text{охл}} = 1000^\circ\text{C}/\text{ч}$. Во-вторых, максимальный эффект ускоренной диффузии наблюдался для образцов, предварительно прошедших технологический отжиг 900°C – 2 ч.

Кроме этого, в работе [41] было замечено, что еще больший эффект наблюдается в том случае, когда во время предварительной высокотемпературной термообработки проводилась диффузия меди или железа до насыщения. Однако ускоренная диффузия кислорода не была обнаружена в образцах, которые отжигались в окисляющей среде.

На основании описанных экспериментальных фактов можно сделать вывод, что при определенных условиях в кристаллах кремния можно наблюдать уменьшение времени одиночного диффузионного прыжка атомов кислорода на начальной стадии низкотемпературной термообработки. Однако факт ускоренной низкотемпературной макродиффузии не был однозначно установлен.

В последнее время для исследования подвижности кислорода в кристалле кремния используется метод масс-спектропии вторичных ионов. В работе [81] этим методом провели исследование подвижности кислорода в кремнии и впервые представили экспериментальные факты по ускоренной низкотемпературной макродиффузии. Коэффициент диффузии кислорода, полученный в результате подгонки тео-

ретической кривой к экспериментальным данным [81] $D_0(500^\circ\text{C}) = (2.5 \div 4.0) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, в то время как нормальный коэффициент диффузии кислорода по формуле (37) $D_0(500^\circ\text{C}) = 4.9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$. Т. е. полученное значение приблизительно на четыре порядка выше, чем рассчитанное по формуле.

Кроме этого, в работе [81] были проведены исследования низкотемпературной макродиффузии кислорода (^{18}O), имплантированного в кристалл Si (БЗП). Измеренные концентрационные диффузионные профили после стадии разгонки в течение 67 часов при различных температурах (525; 480; 425) приведены на рис. 22. Было установлено, что для каждой измеренной кривой наклон диффузионного хвоста не зависит от дозы имплантации (т. е. не зависит от концентрации собственных точечных дефектов), времени отжига и предварительной термообработки (при 900°C в течение 10 с), в то время как концентрация ^{18}O на диффузионном хвосте увеличивается при увеличении дозы имплантации, времени отжига и предварительной термообработки. Из рис. 22 видно, что экспоненциальный диффузионный хвост имплантированного кислорода, простирающийся на 4–16 мкм, значительно больше, чем диффузионная длина после 67 ч отжига, рассчитанная на основе нормального коэффициента диффузии согласно формуле (37) $L = 2\sqrt{D_0 t} < 0.1 \text{ мкм}$. Следовательно, такой длинный диффузионный хвост является дополнительным доказательством ускоренной макродиффузии кислорода в кремнии при низких температурах.

Для объяснения ускоренной низкотемпературной диффузии предлагаются различные модели, основная идея которых заключается в том, что в результате отжига образуется молекула, не имеющая общих связей с кристаллической решеткой, а следовательно, обладающая по-

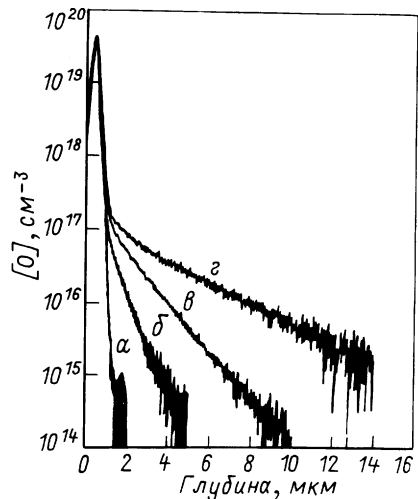


Рис. 22. Концентрационный профиль имплантированного кислорода ^{18}O в кристалле Si (БЗП) [81]: а — после имплантации дозой $N = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ с энергией 200 кэВ и после отжига в течение 67 ч при температуре, $^\circ\text{C}$: б — 525; в — 480; г — 425

вышенной по сравнению с атомарным кислородом подвижностью. В качестве такой подвижной молекулы может выступать один из следующих комплексов: вакансия-кислород (V-O) [82]; межузельный атом кремния-кислород (Si_i-O) [80, 83]; молекулярный кислород (O₂) [76]. Любой из этих комплексов способен объяснить ускоренную диффузию.

Рассмотрим механизм ускоренной диффузии, предполагая, как в работе [76], что подвижным комплексом является газообразная молекула O₂. Согласно гипотезе авторов этой работы, во время термообработки образуется газообразная молекула кислорода, которая находится в равновесии с межузельным кислородом, т. е.:



где K_{comb} и K_{diss} – константы прямой и обратной реакции.

Если такое предположить, то диффузию кислорода можно описать следующим образом. В имплантированной области, где имеется очень высокая концентрация кислорода, во время отжига образуется некоторая концентрация молекулярного кислорода. Образованные молекулы O₂ будут диффундировать в глубь кристалла и там диссоциировать, поскольку в этой области концентрация межузельного кислорода мала. Следовательно, можно написать следующее уравнение диффузии:

$$d[O_2]/dt = D_{O_2} \cdot (d^2[O_2]/dx^2) - K_{\text{diss}}[O_2] + K_{\text{comb}} \cdot [O_i]^2, \quad (39)$$

где D_{O_2} – коэффициент диффузии молекулярного кислорода; $[O_i]$ и $[O_2]$ – соответственно концентрации межузельного и молекулярного кислорода.

При расчете концентрации кислорода за имплантированной областью последним членом в уравнении (39) можно пренебречь, поскольку $[O_i]$ является малым. Далее, для данных условий эксперимента можно считать, что скорость изменения концентрации $[O_2]$ также является малой, т. е. $d[O_2]/dt \approx 0$. Учитывая это, тогда уравнение (39) можно переписать в следующем виде:

$$D_{O_2} \cdot (d^2[O_2]/dx^2) = K_{\text{diss}}[O_2], \quad (40)$$

решением которого будет

$$[O_2] = [O_2]^0 \cdot \exp\left(-x \sqrt{K_{\text{diss}} / D_{O_2}}\right), \quad (41)$$

где $[O_2]^0$ – константа интегрирования. Поскольку

$$d[O_i]/dt = 2K_{\text{diss}}[O_2], \quad (42)$$

тогда, интегрируя и подставляя вместо $[O_2]$ выражение (41), получим:

$$[O_i] = 2[O_2]^0 K_{\text{diss}} \cdot t \cdot \exp\left(-x \sqrt{K_{\text{diss}} / D_{O_2}}\right). \quad (43)$$

Это уравнение объясняет экспоненциальный хвост концентрации кислорода за имплантированной областью. Из этого уравнения также следует, что величина наклона диффузионного хвоста равна $\sqrt{K_{\text{diss}} / D_{O_2}}$, и, следовательно, не зависит от дозы облучения и времени отжига. С другой стороны, согласно формуле (43) концентрация кислорода в объеме кристалла увеличивается с временем отжига и дозой облучения, поскольку концентрация имплантированного кислорода, а следовательно, и молекулярного, увеличивается с дозой в имплантированной области.

Из модели для молекулярного кислорода можно получить выражение для расчета эффективного коэффициента диффузии кислорода. Предполагая, что между O_i и O_2 существует динамическое равновесие, коэффициент диффузии

$$D_{\text{эфф}} = (D_0[O_i] + 2D_{O_2}[O_2]) / ([O_i] + 2[O_2]). \quad (44)$$

Поскольку при всех температурах $[O_i] \gg [O_2]$, то, используя выражение

$$K_{\text{diss}} \cdot [O_2] = 8\pi r D_0 [O_i]^2, \quad (45)$$

где r – радиус соответствующей реакции, можно уравнение (44) переписать в следующей форме:

$$D_{\text{эфф}} = D_0 + 16\pi r [O_i] \cdot D_0 (D_{O_2} / K_{\text{diss}}). \quad (46)$$

Отношение $D_{O_2} / K_{\text{diss}}$ можно получить из экспериментальных данных (по наклону диффузионного хвоста). Принимая радиус реакции $r = 5 \cdot 10^{-8}$ см, а коэффициент диффузии согласно (37), эффективный коэффициент диффузии кислорода в Si [81]:

$$D_{\text{эфф}} = 0.17 \cdot \exp(-2.54 / kT) + 3.3 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-0.88 / kT), \quad \text{см}^2 / \text{с} \quad (47)$$

Аналогичный анализ процесса диффузии кислорода можно провести и для других быстродиффундирующих комплексов, таких как (V-O) или (Si_i-O), получив при этом подобные выражения.

В работе [84] был предложен новый механизм ускоренной диффузии кислорода при низких температурах. Известно, что в результате термообработки в интервале 350–500°C в кислородсодержащем кремнии образуются кислородные комплексы, проявляющие донорную активность (термодоноры). Исследования по ИК-спектроскопии показали,

что термодоноры являются двухзарядными центрами, причем их существует по крайней мере девять типов с близкими энергиями ионизации. Кроме этого, было установлено, что последующий тип $(\text{TД-I})_N$ образуется в результате присоединения к $(\text{TД-I})_{N-1}$ подвижной структурной единицы (ПСЕ), которая включает в свой состав кислород. В работе [84] авторы провели исследование ПСЕ на основе анализа кинетики образования $(\text{TД-I})_1$ и $(\text{TД-I})_2$. При небольших временах термообработки скорость образования $(\text{TД-I})_2$ прямо пропорциональна концентрации $(\text{TД-I})_1$:

$$dN_{(\text{TД-I})_2} / dt = K_2 N_{(\text{TД-I})_1}, \quad (48)$$

где

$$K_2 = 4\pi r N_{\text{ПСЕ}} \cdot D_{\text{ПСЕ}}; \quad (49)$$

$N_{\text{ПСЕ}}$ – концентрация ПСЕ; r – радиус захвата ПСЕ на $(\text{TД-I})_1$; $D_{\text{ПСЕ}}$ – коэффициент диффузии ПСЕ, который на 3-4 порядка выше нормального коэффициента диффузии кислорода.

Таким образом, исследуя кинетику накопления $(\text{TД-I})_1$ и $(\text{TД-I})_2$ в кристаллах с различным содержанием примесей и дефектов и определяя зависимость K_2 от примесно-дефектного состава материала, можно получить дополнительную информацию о природе ПСЕ и соответственно о механизме ускоренной диффузии кислорода.

В работе [84] изучена зависимость величины K_2 при 427°C от содержания кислорода в исследуемых кристаллах. Оказалось, что K_2 , а соответственно и концентрация ПСЕ линейно зависят от концентрации кислорода. Этот факт говорит о том, что в состав ПСЕ входит только один атом кислорода, т. е. ПСЕ не является квазимолекулой O_2 . Кроме этого, было установлено, что значение K_2 не зависит от содержания сопутствующей примеси углерода и термической предыстории кристалла.

Для проверки возможности участия вакансий и собственных межузельных атомов Si_i , в процессе образования ТД проводилось исследование кристаллов кремния, подвергнутых высокотемпературному (при 427°C) облучению быстрыми электронами ($E \approx 4 \text{ МэВ}$ потоком $I = 4 \cdot 10^{12} \text{ e}^-/\text{см}^2 \cdot \text{с}$) в течение 100 мин. При таком облучении в кристаллах создается повышенная по сравнению с равновесной концентрация вакансий и межузельных атомов. В кристаллах, подвергнутых облучению, термодоноров образовалось меньше, чем в кристаллах, прошедших аналогичный отжиг без облучения. На основании полученных экспериментальных фактов, установили, что, по всей видимости, как собственные дефекты решетки, так и другие примеси не участвуют в формировании ТД и соответственно не обуславливают стимулированную диффузию примесных атомов кислорода. Т. е. механизмы ускоренной диффузии кислорода, предполагавшиеся ранее, не реализуются. Поэтому предложен свой механизм ускоренной диффузии кислорода.

Предполагается, что как в области высоких температур, так и в области 300–500°C кислород мигрирует в виде одиночных атомов. Однако механизм диффузии в этих температурных областях различен. Обусловлено это тем, что кислород в кристаллической решетке кремния может находиться в двух состояниях (конфигурациях): в основном O_i (в виде квазимолекул Si-O-Si) и в метастабильном O_i^* (в виде свободных межузельных атомов, не связанных с решеткой). Данные состояния разделены энергетическим барьером. В силу того, что в метастабильном состоянии атомы кислорода не связаны с решеткой, они могут обладать высокой миграционной способностью (как это уже отмечалось в [85]), и, несмотря на относительно небольшую долю атомов кислорода в этом состоянии, их вклад в диффузию может быть существенным. Эффективный коэффициент диффузии кислорода при наличии двух состояний последнего

$$D_{эфф} = (D_O[O_i] + D_{O^*}[O_i^*]) / ([O_i] + [O_i^*]), \quad (50)$$

где $[O_i]$ и $[O_i^*]$ – концентрация кислорода в основном и метастабильном состояниях соответственно; D_O и D_{O^*} – коэффициенты диффузии кислорода в этих состояниях.

В равновесных условиях концентрация атомов кислорода в метастабильном состоянии

$$[O_i^*] = [O_i](v/v^*) \exp(-\Delta E/kT), \quad (51)$$

где ΔE – разность полных энергий кристалла с атомом кислорода в метастабильном и основном состояниях; v и v^* – частотные факторы вероятностей прямых и обратных переходов между двумя состояниями.

Учитывая, что

$$D_O = D^0 \exp(-E_{диф}/kT); \quad (52)$$

$$D_{O^*} = D_{O^*}^0 \exp(-E_{диф}^*/kT) \quad (53)$$

и при $\Delta E \gg kT$; $[O_i] \gg [O_i^*]$

$$D_{эфф} = D^0 \exp(-E_{диф}/kT) + (v/v^*) D_{O^*}^0 \exp[-(E_{диф}^* + \Delta E)/kT], \quad (54)$$

где D^0 и $D_{O^*}^0$ – предэкспоненциальные множители; $E_{диф}$ и $E_{диф}^*$ – энергии активации атомов кислорода в основном и метастабильном состояниях.

Если $E_{диф} > E_{диф}^* + \Delta E$, а $(v/v^*) \cdot D_{O^*}^0 \ll D^0$, то в области высоких температур $D_{эфф}$ будет определяться первым слагаемым, а в области

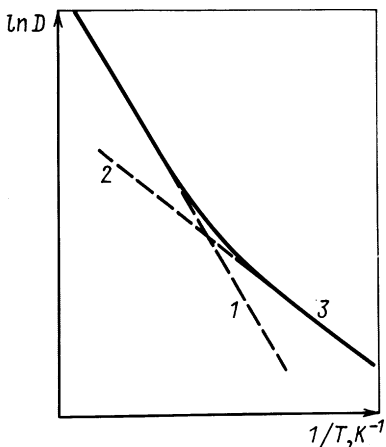


Рис. 23. Теоретическая зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода в кремнии от температуры в предположении, что атомы кислорода могут существовать в двух состояниях (в основном – междузельном и в метастабильном, не связанном с решеткой) в кристалле Si [84]:

$$1 - D_{O_i} = D^0 \exp(-E_{O_i} / kT);$$

$$2 - D_{O_i}^* = D_i^0 \exp[-(E_{O_i}^* + \Delta E) / kT];$$

$$3 - D_{эф} = D_{O_i} + D_{O_i}^*$$

низких – вторым (рис. 23), т. е. ускоренная диффузия кислорода в температурной области образования ТД-I (350–500°C) может быть обусловлена миграцией атомов кислорода в метастабильном состоянии. Другими словами, именно такие атомы кислорода представляют собой, по мнению авторов, подвижные структурные единицы, формирующие термодоноры.

В заключение следует отметить, что несмотря на то, что имеется много экспериментальных данных, механизм ускоренной диффузии кислорода при низких температурах не выяснен и поэтому необходимы дополнительные исследования в этой области.

3.8. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Известно, что высокое гидростатическое давление оказывает существенное влияние на некоторые физические параметры твердых тел (температуру плавления, характер пластической деформации и др.), а также на коэффициент диффузии и растворимость в них некоторых примесей. Учитывая это и принимая во внимание возможность изменения состояния атомарного кислорода и образование различных его фаз с атомами кремния, авторы работ [90–92] провели исследование влияния отжига при высоком давлении на состояние оптически активного кислорода.

Такие исследования, в частности, показали, что термообработка кристалла кремния с большим содержанием кислорода, выращенного по методу Чохральского, в области 650–800°C при высоком гидростатическом давлении (до $7 \cdot 10^9$ Па) в течение 1 ч приводит к значительному (более чем на порядок) уменьшению интенсивности основной

(1106 см⁻¹) полосы ИК-поглощения межузельного кислорода. Причем результаты экспериментов не зависели от способа легирования кристалла кремния кислородом (либо во время выращивания кристалла по методу Чохральского через расплав, либо путем диффузии в кристалл кремния, выращенный по методу бестигельной зонной плавки). Контрольные эксперименты, проведенные на таких кристаллах, показали, что концентрация оптически активного атомарного кислорода ($[O]_{\text{опт}}$), измеренная по интенсивности полосы 1106 см⁻¹ ИК-поглощения, изменяется незначительно, если кристалл кремния либо только отжигать при 800°C при нормальном (атмосферном) давлении, либо его подвергать высокому ($7 \cdot 10^9$ Па) давлению при комнатной температуре. Т. е. лишь совместное воздействие высокого давления и высокой температуры приводит к уменьшению $[O]_{\text{опт}}$.

Кроме этого, детальный анализ таких экспериментов показал, что уменьшение величины $[O]_{\text{опт}}$ зависит от скорости деформации. Так, например, термообработка в интервале 500–900°C под давлением (7–8) · 10⁹ Па кислородсодержащего кристалла кремния до степени деформации $\varepsilon \approx 3\%$ приводит к уменьшению $[O]_{\text{опт}}$ более чем на два порядка, в то время как при большей степени деформации ($\varepsilon = 10\text{--}12\%$), но достигнутой меньшим давлением (1–1.2) · 10⁹ Па, наблюдается лишь частичное уменьшение концентрации оптически активного кислорода.

Уменьшение концентрации $[O]_{\text{опт}}$ вследствие отжига под высоким давлением можно объяснить двумя причинами: либо в результате высокого давления происходят структурные изменения в кристалле кремния из-за ослабления связей Si-Si, вследствие чего кислород переходит в оптически неактивное состояние; либо при высоком давлении происходит зарождение и движение дислокаций внутри кристалла кремния, которые, захватывая кислород при движении, выносят его на поверхность либо переводят его в оптически неактивное состояние в примесной атмосфере дислокаций.

Оптическую активность атомарного кислорода в кристалле кремния, подвергнутого отжигу под высоким давлением, можно восстановить, если деформированный кристалл отжечь при более высокой температуре (1100–1150°C) в течение 1–3 с. Поскольку за такое малое время практически весь кислород переходит в оптически активное состояние, следовательно, во время деформации он не уходит из объема кристалла на поверхность.

Следует также отметить, что уменьшение или практически полное исчезновение пика поглощения 1106 см⁻¹ в некоторых случаях сопровождается появлением других полос поглощения с максимумами при 1220, 1080, 1036 и 810 см⁻¹. Появление этих полос связано с образованием в процессе термообработки под давлением оксидной пленки, поскольку после травления деформированных кристаллов в травителе CP-4 они исчезают.

Отжиг под давлением пластин кремния с поверхностной пленкой SiO₂, предварительно полученной термообработкой при 1250°C в течение 130 мин в кислородной среде, приводит не только к уменьшению

коэффициента поглощения кислорода α^{1106}_{\max} в объеме кристалла, но и к значительному изменению спектра поглощения поверхностной пленки SiO_2 . Спектр пленки становится идентичным спектру пленки, полученной при термообработке под высоким давлением. Кроме этого, сравнение спектра ИК-поглощения оксидной пленки, полученной при отжиге под высоким давлением, со спектром кристаллической фазы высокого давления SiO_2 (коэсита) преципитатов, которые образуются при таких термообработках, позволяет утверждать идентичность структуры пленки, полученной при высоком давлении, и коэсита.

Таким образом, высокотемпературная термообработка кислородсодержащего кристалла кремния под высоким давлением приводит к значительному (более чем на порядок) уменьшению концентрации оптически активного кислорода в объеме кристалла, а также к фазовому переходу поверхностной пленки SiO_2 , созданной отжигом без давления. На чистой поверхности пластины кремния при отжиге под давлением пленка SiO_2 образуется уже в виде структуры коэсита.

Кроме этих экспериментальных фактов, известно также влияние предварительного воздействия высокого давления на процесс образования радиационных дефектов в кристалле кремния [93]. Так, облучение электронами с энергией ≈ 1 МэВ кислородсодержащих кристаллов кремния, предварительно прошедших высокотемпературный отжиг под высоким давлением, не приводит к образованию парамагнитных центров, таких как А-центры (V-O) или Д-центры (дислокационные). Если же облучать кристаллы кремния, которые после отжига под давлением прошли восстановительный отжиг (в результате которого кислород был переведен в оптически активное состояние), то в таких кристаллах А-центры образуются со скоростью на порядок меньшей, чем в контрольном кристалле кремния (не подвергнутом отжигу при высоком давлении).

3.9. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ С КИСЛОРОДОМ В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ

Много проблем возникает при взаимодействии дислокаций в кристаллах кремния с примесями, особенно с кислородом. Конфигурация атомов примеси в области ядра дислокации несколько отличается от нормального состояния и, по всей видимости, не может быть осуществлена в объеме кристалла. Электронная структура примесного атома на дислокации отличается от структуры в объеме матрицы. Поэтому, возможно, вблизи ядра дислокации имеют место некоторые особые химические реакции, которые никогда не происходят в объеме кристалла.

На практике, дислокационно-примесное взаимодействие обычно используется для предотвращения коробления кремниевых пластин при термообработках, используемых для производства интегральных схем, а также для геттерирования вредных примесей из электрически

активной области прибора. Таким образом, понимание природы дислокационно-примесного взаимодействия и выяснение того, как такое взаимодействие проявляется при различных термообработках полупроводника является не только предметом научного интереса, но и имеет практическую цель обнаружить комбинацию материала и процесса с целью получения высокого выхода полупроводниковых приборов.

Рассмотрим некоторые аспекты взаимодействия дислокаций с кислородом в кристалле кремния.

Влияние примеси на подвижность дислокаций

Влияние различных типов примеси на динамическое поведение дислокаций в кристалле кремния обычно исследуется количественно с помощью рентгеновской топографии (*in-situ*), изучая непосредственно процесс движения дислокаций.

Скорость движения дислокаций в высокочистом кремнии определяется как функция сдвигового напряжения τ и температуры T . Для интервала напряжений 1–10 МН/м² и 600–800°C скорость дислокаций можно вычислить по эмпирической формуле [95]:

$$V = V_0 \tau \cdot \exp(-E_g / kT), \quad (55)$$

где k – постоянная Больцмана; $V_0 = 1.0 \cdot 10^4$ м³/МН и $E_g = 2.20$ эВ для дислокаций 60°; $V_0 = 3.5 \cdot 10^4$ м³/МН и $E_g = 2.35$ эВ для винтовой дислокации.

Элементы легких примесей (таких, как углерод, азот и кислород), растворенные в кремнии, являясь электрически нейтральными, не влияют на скорость движения дислокаций при высоких напряжениях. Однако при низких напряжениях эти примеси оказывают воздействие на динамическое поведение дислокаций.

В работе [94] получено, что при концентрации растворенного кислорода в кристалле кремния $7.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ дислокации прекращают свое движение при на-

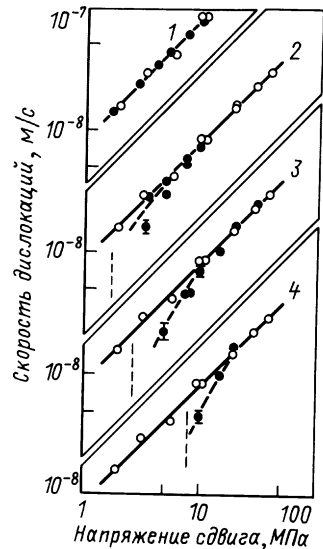


Рис. 24. Скорость шестидесятиградусных дислокаций при 647°C как функция величины напряжения сдвига в кристаллах кремния с различным содержанием примеси кислорода [94]: 1 – [O] = $1.5 \cdot 10^{17}$; 2 – $2.5 \cdot 10^{17}$; 3 – $7.5 \cdot 10^{17}$; 4 – $9 \cdot 10^{17}$ см⁻³; O – чистый кремний

пряжениях меньших, чем 3 МН/м^2 . Аналогичное наблюдается для кристаллов, легированных азотом до концентрации $\approx 5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при напряжениях $< 4 \text{ МН/м}^2$. Углерод в концентрации порядка $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не оказывает никакого влияния на подвижность дислокаций.

На рис. 24 представлены зависимости скорости движения 60° -х дислокаций от величины сдвигового напряжения при 647°C в кристаллах кремния с различным содержанием растворенного кислорода. Вертикальные пунктирные линии показывают значение критического напряжения, при котором прекращается движение дислокаций.

Отклонение скорости дислокаций от зависимости для чистого кремния при низких сдвиговых напряжениях, а также величина критического значения напряжения, при котором прекращается движение дислокаций, увеличиваются с увеличением концентрации растворенного кислорода.

Например, присутствие донорных примесей в кристалле приводит к увеличению скорости дислокаций по сравнению с чистым кремнием. Причем, та величина, на которую возрастает скорость, определяется только уровнем легирования и не зависит от вида примеси. Такое увеличение скорости связано с уменьшением величин V_0 и E_g в уравнении (55). Присутствие акцепторных примесей в кристалле кремния практически не оказывает никакого влияния на скорость движения дислокаций. В табл.4 приведены критические значения напряжений, при которых прекращается движение дислокаций для кристаллов кремния с различным содержанием разного рода примесей.

Таблица 4. Значения критических напряжений, при которых прекращается движение дислокаций в кристаллах кремния с различным содержанием легирующих и фоновых примесей [95]

Кристалл	Основная легирующая примесь	Концентрация, 10^{17} см^{-3}	Критическое напряжение, МН/м^2
1	B	$2 \cdot 10^{-5}$	< 1.2
2	C	1.0	< 1.2
3	N	0.055	4.2
4	P	120	8.5
5	O	1.5	< 1.2
6	O	2.5	1.8
7	O	7.5	3.0
8	O	9.0	8.0
9	{P O	60	4.5
		6.0	
10	{P O	150	11.5
		6.0	
011	{B O	140	5.0
		7.0	

Обобщая вышеприведенные результаты, можно сделать вывод, что в общем случае примеси в кристалле кремния препятствуют движению дислокаций, если они двигаются с малыми скоростями при малых напряжениях. В случае больших сдвиговых напряжений электрически нейтральные и акцепторные примеси не оказывают заметного влияния на скорость дислокаций, в то время как донорные примеси повышают эту скорость. Эти выводы справедливы как для 60°, так и для винтовой дислокации.

Кинетика накопления примесей на дислокациях

Кинетика накопления примесных атомов на дислокации во время отжига обычно определяется путем сравнения теоретического расчета с экспериментальными данными по примесному геттерированию дислокациями.

Скорость изменения примесной концентрации, например кислорода $[O_i]$, в поле деформации, создаваемым дислокацией, определяется следующим выражением [95]:

$$\partial[O_i]/\partial t = D_o \nabla \left[\nabla [O_i] + ([O_i]/kT) \nabla E_i \right], \quad (56)$$

где t – время отжига; D_o – коэффициент диффузии примеси; E_i – энергия взаимодействия атома примеси с дислокацией.

Взаимодействие, которое рассматривается в этом уравнении, имеет природу упругого взаимодействия, поскольку электростатическое взаимодействие является короткодействующим вследствие эффекта экранирования носителями, которые имеются в достаточном количестве при рассматриваемых температурах. Первый член в уравнении (56) соответствует диффузионному потоку, вызванному неоднородностью в распределении примеси, а второй – дрейфовому потоку, обусловленному силе взаимодействия между примесными атомами и дислокацией.

Если предположить, что дислокация является прямой линией, которая направлена вдоль оси Z , то проблема сводится к двумерной задаче с системой координат (X и Y). Предполагая, что разница в объемах между размером примесного атома и размером места присоединения в области дислокации характеризуется параметром ϵ , то энергию взаимодействия атома примеси с дислокацией E_i можно определить по следующей формуле [95]:

$$E_i = 4/3 [(1+\nu)(1-\nu)] \mu \cdot \epsilon R^3 b \sin \alpha \left[y / (x^2 + y^2 + r_o^2) \right], \quad (57)$$

где ν – коэффициент Пуассона; μ – модуль сдвига; α – угол между линией дислокации и вектором Бюргерса; r_o – радиус дислокационного ядра.

Вычисления показывают, что на ранней стадии отжига концентрация примесных атомов в поле растяжения вблизи ядра дислокации воз-

растает незначительно. С увеличением продолжительности отжига диаметр области, обедненной примесью, возрастает, при этом также возрастает число примесных атомов аккумулированных на ядре дислокации. На последней стадии отжига примесь в матрице истощается и количество присоединенных атомов уже не изменяется.

Относительная доля атомов примеси (f), накопленных дислокацией, от общего числа атомов примеси в кристалле описывается выражением:

$$f = K \cdot t^n, \quad (58)$$

где K – константа, зависящая от температуры, энергии взаимодействия и др. Величина n для ранней стадии отжига ($f < 5 \cdot 10^{-3}$) не зависит от плотности дислокаций и равна 0.79. При больших продолжительностях отжига n возрастает с увеличением плотности дислокаций (при плотностях дислокаций $N_D = 1.6 \cdot 10^9; 6.1 \cdot 10^9; 9.8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ величина $n = 0.89; 0.87; 0.81$). На рис. 25 представлены зависимости изменения доли f атомов кислорода в кристалле кремния с длительностью отжига при 900°C . Сплошные линии и точки соответствуют экспериментальным данным, а кривые 1; 4; 9 – теоретические зависимости. Из этого графика видно, что вычисления по формуле (56) достаточно хорошо описывают экспериментальные данные.

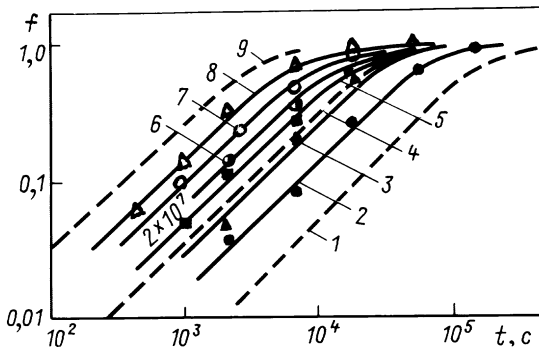


Рис. 25. Изменение доли f атомов кислорода, преципитированных на дислокациях в кристалле кремния с содержанием кислорода $[O] = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при различных плотностях дислокаций, указанных на рисунке в единицах (см^{-2}), как функция продолжительности отжига при 900°C [95]: 1 – 10^6 ; 2 – $2 \cdot 10^6$; 3 – $6 \cdot 10^6$; 4 – 10^7 ; 5 – $1 \cdot 10^7$; 6 – $2 \cdot 10^7$; 7 – $5 \cdot 10^7$; 8 – $2 \cdot 10^8$; 9 – 10^8

Влияние дислокационно-примесного взаимодействия на механическую прочность кристалла кремния

Присутствие некоторых примесей в кристалле вызывает заметное увеличение механической прочности кремния при определенных условиях. Прежде всего, это такие примеси, как кислород и азот, которые хорошо захватываются дислокациями и сдерживают их подвижность. В работе [95] проведено исследование влияния присутствия не-

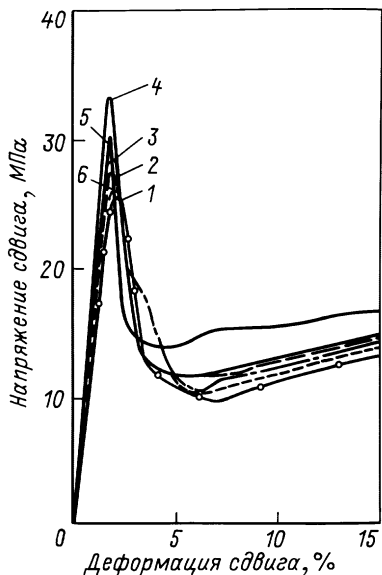


Рис. 26. Зависимость напряжения сдвига от деформации для бездислокационных кристаллов высокочистого кремния (6) и легированных кислородом (1-4) или азотом (5) до концентраций: 1 - $4 \cdot 10^{17}$; 2 - $5.5 \cdot 10^{17}$; 3 - $2.5 \cdot 10^{17}$; 4 - $9 \cdot 10^{17}$; 5 - $5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [95]

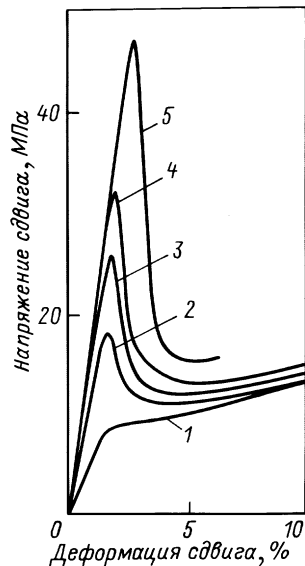


Рис. 27. Зависимости напряжения сдвига от деформации для исходно дислокационных кристаллов ($N_D \approx 10^6 \text{ см}^{-2}$) кремния с различным содержанием кислорода, полученные методом растяжения при 800°C со скоростью сдвиговой деформации 10^{-4} с^{-1} [313]: 1 - $[\text{O}] < 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 - $[\text{O}] = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 3 - $[\text{O}] = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 4 - $[\text{O}] = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 5 - $[\text{O}] = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

которых примесей, в частности кислорода, на механическую прочность кристаллов кремния. На рис. 26 приведены зависимости сдвигового напряжения от деформации для исходно бездислокационных кристаллов кремния, легированных кислородом в различных концентрациях, а также для чистого кристалла и кристалла Si, легированного азотом в концентрации $[N] = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, деформированных при 900°C со скоростью сдвиговой деформации 10^{-4} с^{-1} .

Порог текучести кристаллов не имеет строгой зависимости от концентрации примесей и может считаться приблизительно постоянным. С другой стороны, видна значительная разница в механических свойствах исходно дислокационных кристаллов Si, легированных вышеуказанными типами примесей. На рис. 27 показаны зависимости сдвигового напряжения от деформации при 800°C со скоростью 10^{-4} с^{-1} для кристаллов кремния с различным содержанием кислорода, которые исходно имели дислокации с $N_D \approx 10^6 \text{ см}^{-2}$. С увеличением концентрации

кислорода резко возрастает значение порогового напряжения, после которого начинается пластическая деформация. При легировании кристалла кремния азотом в концентрации $[N] = 5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ наблюдается эффект упрочнения кристалла, аналогичный кристаллу с содержанием $[O_i] \approx 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Анализируя экспериментальные результаты, можно сделать вывод, что увеличение концентрации кислорода в дислокационном кристалле кремния оказывает тот же эффект механического упрочнения, что и уменьшение плотности дислокационных источников. Примесь кислорода и азота хорошо геттерируются на дислокациях и сдерживают их движение, если кристалл находится при повышенных температурах без приложенного давления. Сдерживание дислокаций может быть настолько сильным, что большая часть из них не способна двигаться даже при больших деформациях, и следовательно они не являются дислокационными источниками при деформации. Упрочнение кристаллов кремния вследствие легирования их легкими элементами происходит только в исходно дислокационных кристаллах и связано с блокированием движения дислокаций этими примесями.

Механизм упрочнения бездислокационных пластин кремния путем легирования примесями

Из технологии производства полупроводниковых приборов и интегральных схем хорошо известно, что пластины Si (Чохр.) лучше противостоят короблению вследствие термических напряжений по сравнению с Si (БЗП) кремнием. Такой эффект, по всей видимости, связан с упрочнением пластин вследствие легирования их примесью кислорода. Коробление становится более серьезной проблемой, если уменьшается размер компонент интегральных схем, а также когда используется большой диаметр слитка. Обычно кремниевые пластины, используемые для изготовления приборов, вырезаются из бездислокационных кристаллов. Однако в результате термических отжигов в этих пластинах могут генерироваться дислокации, которые приводят к короблению. В работе [95] предлагается механизм термической обработки, согласно которому исходно бездислокационные пластины кремния меньше подвергаются короблению при термоциклировании, если они легированы такими примесями как кислород и азот.

В процессе производства приборов кремниевые пластины подвергаются многократному термоциклированию от комнатной температуры до высоких температур. В случае, если имеет место небольшое коробление пластины, то после некоторого количества термических циклов в зависимости от профиля температурной кривой оно может резко возрасти. Термические напряжения создаются в пластине только во время ее нагрева или охлаждения из-за неоднородного распределения температуры, в то время как при высоких температурах эти напряжения практически отсутствуют.

В пластине кремния всегда имеются некоторые неоднородности на

краю пластины, которые действуют как центры генерации дислокаций. Такие центры генерации во время термических циклов при нагревании или охлаждении могут генерировать дислокации. Центры генерации такого рода существуют в любых пластинах независимо от чистоты обработки материала. Следовательно, на периферийной области пластины, как правило, генерируются дислокации, по крайней мере, в микроскопическом масштабе. По всей видимости, глубина проникновения дислокаций из периферийной области в глубь кристалла будет тем меньше, чем выше концентрация примесей, обладающих блокирующим действием.

В отсутствие блокирующих примесей происходит распространение генерированных дислокаций в глубь пластины, которые при дальнейших термических циклах могут саморазмножаться вследствие термических напряжений, возникающих во время нагревания или охлаждения пластины. С увеличением числа термических циклов плотность дислокаций постоянно возрастает, что приводит к смягчению пластины. После определенного количества циклов пластина начинает течь и появляется заметное коробление.

С другой стороны, если в пластине кремния присутствуют примеси, которые эффективно блокируют дислокации, то большинство генерированных дислокаций, образованных в предшествующем цикле, будут тормозиться, поскольку пластина находится при повышенных температурах без напряжения. Если термические напряжения во время нагрева или охлаждения имеют такую величину, что заблокированные дислокации не освобождаются от своих примесных атмосфер, то плотность дислокаций может сохраняться низкой даже после определенного числа термических циклов и, таким образом, пластины будут иметь высокую механическую прочность. Следовательно, пластины кремния, легированные кислородом или азотом, обладают высокой сопротивляемостью к короблению, вызванному термическими напряжениями. Легирование материала примесями, которые эффективно захватываются дислокациями и блокируют их подвижность, не является методом упрочнения самого кремния, а есть метод, предотвращающий пластины от размягчения. Примеси, обладающие сильным взаимодействием с дислокациями, а также имеющие большие коэффициенты диффузии, являются эффективными для подавления термического коробления пластин.

Размягчение кремния из-за преципитации примесей

Из технологии производства полупроводниковых приборов хорошо известно, что длительная термообработка пластин кремния, выращенных по методу Чохральского, в области температур 1000°C значительно уменьшает их механическую прочность. Это явление связано с преципитацией пересыщенного твердого раствора кислорода в кристалле кремния.

В работе [314] при изучении зависимости сдвигового напряжения от деформации для исходного бездислокационного кристалла кремния,

выращенного по методу Чохральского, прошедшего отжиг различной длительности при 1050°C, показано, что характер изменения зависимостей аналогичен поведению кривых при увеличении исходной плотности дислокаций в высокочистом кристалле кремния. Такое изменение механических свойств связано с образованием кислородных преципитатов и различного рода дефектов межузельного типа (дислокационные петли и диполи, дефекты упаковки и т. п.), сопутствующих преципитации кислорода. Следовательно, размягчение пластин Si (Чохр.) вследствие преципитации кислорода вызвано генерацией дефектов, которые могут действовать как эффективные центры генерации дислокаций при деформации. Механическую прочность кристаллов Si (Чохр.), которая была до отжига при 1050°C, можно восстановить, подвергнув отоженный кристалл термообработке при 1300°C, при которой преципитаты, созданные при 1050°C, растворяются в матрице кремния. Дефекты, связанные с преципитатами, также уничтожаются таким высокотемпературным отжигом.

На образовании преципитатов и связанных с ними дефектов сильное влияние оказывает термическая история кристалла. Если кислородсодержащий кристалл кремния вначале отжечь при 1300°C, затем охладить его до 1050°C и проводить при этой температуре отжиг, то никакого заметного образования как преципитатов, так и связанных с ними дефектов, не происходит даже после продолжительных термообработок, и при этом механическая прочность пластин остается высокой. С другой стороны, если кристалл отжечь при 1300°C, а затем охладить до комнатной температуры, то последующий отжиг при 1050°C приведет к образованию многочисленных преципитатов и дефектов и, следовательно, к резкому уменьшению напряжения течения. Все эти факты говорят о том, что зародыши преципитатов или дефектов, которые приводят к размягчению пластин, образуются во время охлаждения пластин от высокой температуры до комнатной и/или во время нагревания от комнатной температуры до 1050°C. Термообработка же при 1300°C уничтожает центры зарождения кислородных преципитатов, которые затем при более низкой температуре не растут.

Кроме этого, известно, что плотность дефектов упаковки, которые образуются одновременно с кислородными преципитатами, не оказывает влияния на прочностные характеристики кристалла, т. е., вероятнее всего, они не являются источниками дислокаций. Согласно динамике дислокаций сами кислородные преципитаты также не могут быть источниками тех дислокаций, которые приводят к размягчению кристалла. Наиболее вероятными источниками дислокаций являются призматические дислокационные петли, которые выдавливаются преципитатами во время термообработки в процессе их роста вследствие большого внутреннего избыточного давления.

В работе [95] предложен наиболее вероятный механизм размягчения кислородсодержащего кристалла кремния во время термообработки, который заключается в следующем. На ранней стадии процес-

са кластеризации кислорода образуются преципитаты небольшого размера, из которых, вследствие внутреннего избыточного давления выдавливается небольшое количество дислокационных петель. Выдавленные дислокации довольно быстро блокируются кислородными атомами и становятся неподвижными, поскольку на этой стадии преципитации в кристалле имеется большое количество растворенного кислорода.

По мере роста преципитатов с увеличением продолжительности отжига с каждого преципитата будет выдавливаться все большее число петель и одновременно с этим будет происходить уменьшение концентрации растворенного в матрице кислорода. Поэтому большинство дислокационных петель уже не будет сдерживаться атомами кислорода, и они теперь смогут саморазмножаться в кристалле, что приведет к его размягчению. Описанный механизм образования дислокаций в кислородсодержащем кристалле кремния достаточно хорошо объясняет экспериментально наблюдаемую взаимосвязь между механической прочностью и концентрацией преципитированного кислорода.

Состояние примеси кислорода на дислокациях

Атомы или кластеры примеси, расположенные у ядра дислокации, могут иметь свойства, которые отличаются от свойств примеси в матрице кристалла. Хорошо известно, что межузельный кислород, растворенный в кремнии, имеет пик ИК-поглощения с максимумом при 1106 см^{-1} , который соответствует антисимметричному колебанию квази-молекулы Si-O-Si. В результате деформирования кристалла кремния, пересыщенного кислородом, при 900°C этот пик ИК-поглощения быстро уменьшается и в то же самое время появляется новая полоса поглощения в области $980\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ (рис. 28, а). Эта широкая полоса поглощения продолжает расти дальше при отжиге деформированного кристалла при 900°C уже в отсутствие давления (рис. 28, б).

Если деформированный кристалл подвергнуть отжигу при более высокой температуре ($\sim 1200^\circ\text{C}$, даже в течение короткой продолжительности, то широкий пик в области $980\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ исчезает полностью, а пик при 1106 см^{-1} восстанавливается до значения для недеформированного кристалла. Другие дефекты, введенные деформацией, также разрушаются отжигом при 1200°C . Если восстановленный высокотемпературным отжигом деформированный кристалл кремния снова подвергнуть отжигу при 900°C , то высота пика 1106 см^{-1} постепенно уменьшается с увеличением длительности отжига, однако при этом никаких других полос в области $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ не появляется (рис. 28, в).

Для сравнения на рис. 28, г приведены спектры ИК-поглощения бездислокационного кристалла с той же самой концентрацией растворенного кислорода, прошедшего отжиг различной длительности при 900°C . Видно, что с увеличением длительности отжига происходит

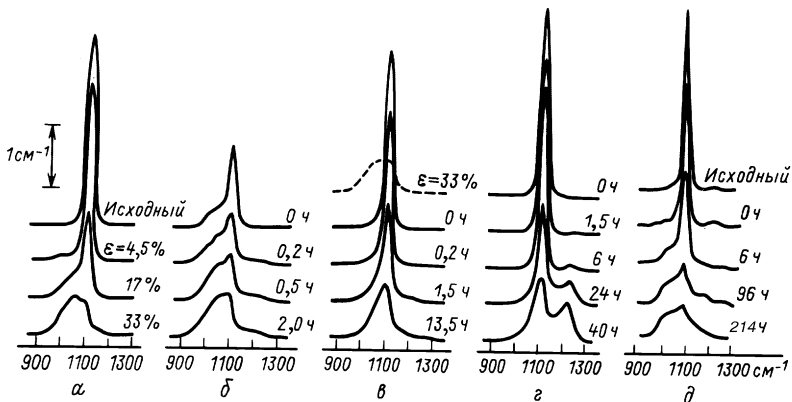


Рис. 28. Изменение спектра ИК-поглощения кристалла кремния с содержанием кислорода $[O] = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвергнутого различным деформациям и термообработкам [95]: а – в результате деформации кристалла при 900°C (ϵ – величина напряжения сдвига); б – вследствие отжига при 900°C после деформации $\epsilon = 17\%$ при 900°C ; в – обусловленное отжигом при 900°C после деформации $\epsilon = 33\%$ при 900°C и отжига при 1200°C ; г – бездислокационного кристалла кремния в результате отжига при 900°C ; д – бездислокационного кристалла кремния в результате отжига при 650°C

уменьшение основной полосы поглощения межузельного кислорода 1106 см^{-1} и одновременно с этим появляется пик в области 1225 см^{-1} . При этом никаких других пиков в области $980\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$ не наблюдается. Известно, что эта полоса поглощения (1225 см^{-1}) соответствует стабильной фазе SiO_2 преципитатов.

Из анализа вышеописанных экспериментов можно сделать вывод, что атомное окружение кислорода, сегрегированного на дислокациях или на других деформационно введенных дефектах, сильно отличается как от окружения диспергированного в кристалле межузельного кислорода, так и от окружения в стабильной фазе SiO_2 преципитата. Кроме этого, такое атомное окружение кислорода на дислокациях является достаточно стабильным и не преобразуется в структуру, которая имеется в SiO_2 фазе, даже после продолжительного отжига при 900°C . Широкая полоса ИК-поглощения в области $980\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$, характерная для атомарного окружения кислорода на дислокациях, также наблюдается после отжига при 650°C бездислокационного кислородсодержащего кристалла Si (рис. 28, д), который приводит к образованию так называемых "новых" доноров (или ТД-II). Хотя однозначно в настоящее время не установлено, дают ли сами ТД-II такую полосу поглощения или нет, однако интересно отметить, что кислородные кластеры, образованные на деформационно введенных дефектах при 900°C , имеют атомное окружение аналогичное тому, которое образуется в

бездислокационном кристалле кремния в кислородных кластерах, созданных отжигом при 650°C . Но, по всей видимости, кислородные атомы, сегрегированные на дислокациях, находятся в состоянии, отличном от состояния этих атомов в кислородном кластере, образованном в результате термообработки при 650°C .

Г Л А В А 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КИСЛОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ТЕРМООБРАБОТАННОМ КРЕМНИИ – ТЕРМОДОНОРЫ -I И -II, ТЕРМОАКЦЕПТОРЫ: ОБРАЗОВАНИЕ, РАЗРУШЕНИЕ, СВОЙСТВА, МОДЕЛИ

Как отмечалось, присутствие кислорода в кристаллах кремния в виде Si_2O (оптически активная фаза) в концентрации $(5-20) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ оказывает существенное влияние на ряд важнейших электрофизических параметров материала. Причем, обнаружено как положительное, так и отрицательное воздействие кислорода на качество монокристаллов кремния. Еще более значительные изменения свойств (как электрофизических, так и структурных) наблюдаются в кислородсодержащих кристаллах Si после термообработок различной продолжительности в температурном интервале 300–1200°C. Это вызвано, в первую очередь, тем, что при температурах ниже 1200°C твердый раствор кислорода в кремнии находится в сильно пересыщенном состоянии (пределу растворимости кислорода в Si при температуре плавления соответствует $[\text{O}_i] \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [1, 5]). Поэтому во время отжига, когда атомы кислорода становятся более подвижными, степень пересыщения твердого раствора будет уменьшаться как за счет диффузии из кристалла наружу, так и за счет образования SiO_x -преципитатов. Кластеризация кислорода и сопутствующее ей дефектообразование, как показывают многочисленные исследования, является основной причиной изменения свойств кристаллов Si при термообработках.

Впервые Фуллер и др. [96] обнаружили, что термообработка кислородсодержащих кристаллов Si в интервале температур 350–550°C приводит к образованию донорных центров и к изменению сопротивления образцов. Кайзер и др. [75, 97] при обстоятельном изучении кинетики образования термодоноров и их свойств пришли к заключению, что эти центры имеют кислородную природу и представляют собой комплексы, содержащие 4 атома кислорода (SiO_4).

За прошедшие 40 лет термодоноры интенсивно изучались с помощью различных методик: эффекта Холла [98–101], электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [102–105], спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [79, 106–108], ИК-спектроскопии [83, 109, 110], фотолюминесценции [100, 111] и других. Однако несмотря на огромное количество исследований, еще не установлена точная модель донорного центра, с помощью которой можно было бы описать все имеющиеся экспериментальные результаты. Ниже будут приведены основные свойства термодоноров, которые в настоящее время не вызывают сомнений и которые могут быть полезными как для понимания физических процессов, происходящих при термообработках, так и при определении модели центра.

Исследования свойств термодоноров [75, 96] показали, что их донорная активность исчезает после непродолжительного отжига при температурах выше 550°C. Было также замечено [112], что дальнейшая

термообработка при более высокой температуре (550–800°C) снова приводит к появлению донорной активности. В работе [113] показано, что эти донорные центры (авторы назвали их "новыми донорами") отличаются по многим свойствам от термодоноров, образующихся в более низкотемпературном интервале (350–550°C).

Для простоты будем называть низкотемпературные доноры термодонорами-I (ТД-I), а "новые доноры" – термодонорами-II (ТД-II), как это предложено в [104].

Термообработки кислородсодержащего кремния, приводящие к формированию термодоноров, в ряде случаев приводят к образованию и другого рода электрически активных центров – термоакцепторов (глубоких электронных ловушек и т. п.) [114–118].

4.1. ТЕРМОДОНОРЫ- I: КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ; ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ И ДРУГИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ

Кинетика образования ТД-I, как показали многочисленные исследования, определяется рядом характеристик исходного материала Si, в частности, содержанием межузельного кислорода [75, 99, 119] $[O_i]$ и замещающего углерода $[C_s]$ [80, 120–122], степенью легирования и типом основной легирующей примеси [123–125]. Важную роль в кинетике образования ТД-I играют температура отжига и его длительность [75, 99, 119], предварительные высокотемпературные обработки [79, 126] и, естественно, условия выращивания кристаллов (термоистория) [127].

В работах [75, 96, 97] приведены исследования по изучению кинетики образования ТД-I в зависимости от температуры и длительности отжига, а также содержания в образцах межузельного кислорода $[O_i]$. На рис. 29 представлены характерные зависимости концентрации ТД-I от длительности отжига для образцов Si с различным содержанием $[O_i]$ [119]. При обработке экспериментальных кривых кинетики образования ТД-I (типа представленных на рис. 29) в [75] впервые установлены

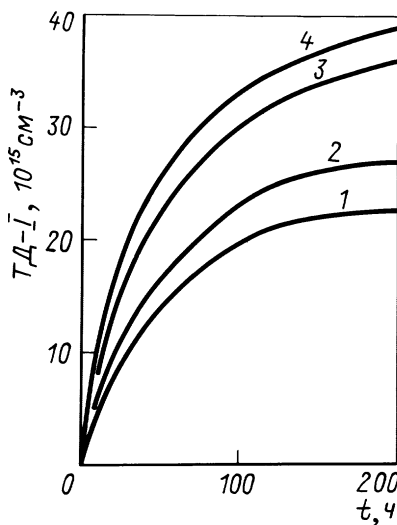


Рис. 29. Генерация ТД-I при 450°C в зависимости от продолжительности отжига образцов с различным содержанием межузельного кислорода $[O_i]$: 1 – $1.66 \cdot 10^{18}$; 2 – $1.85 \cdot 10^{18}$; 3 – $2.07 \cdot 10^{18}$; 4 – $2.24 \cdot 10^{18}$ см⁻³ [119]

зависимости начальной скорости образования и максимально достижимой концентрации ТД-1 от исходной концентрации межзельного кислорода $[O_i]$. Оказалось, что начальная скорость генерации ТД-1 приблизительно пропорциональна четвертой степени, а максимум концентрации ТД-1 приблизительно пропорционален третьей степени исходной концентрации $[O_i]$. Таким образом была установлена прямая связь между электрической активностью ТД-1 и растворенным в кремнии межзельным кислородом, т. е. авторы пришли к выводу, что ТД-1 имеют кислородную природу.

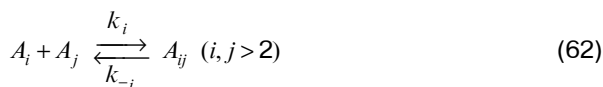
В [75] предпринята первая успешная попытка описания кинетики образования ТД-1. Предложенная в [75] модель, которая позволила объяснить большинство экспериментальных данных по кинетике образования ТД-1, была основана на следующих предположениях: комплексообразование кислорода, наблюдаемое при высоких температурах, начинается при температурах отжига в несколько сот градусов, °С; некоторые промежуточные комплексы в процессе их образования являются электрически активными донорами; комплексы, которые содержат более некоторого числа кислородных атомов, теряют донорную активность. На основании экспериментальных данных авторы связывают свою модель ТД-1 с кислородсодержащими комплексами, которые образуются на начальных стадиях кластеризации кислорода.

Комплексообразование начинается с атомарно диспергированного кислорода $O_i(A_1)$. При термообработке появляются электрически активные комплексы, которые содержат два (A_2), три (A_3) и четыре (A_4) атома кислорода, подчиняющиеся следующим реакциям (как полагают авторы, вероятно, являющимися диффузионно-лимитируемыми):



где k_1, k_2, k_3 – константы прямых реакций; k_{-1}, k_{-2}, k_{-3} – константы обратных реакций.

При низких температурах ($\cong 450^\circ\text{C}$) коэффициент диффузии межзельного кислорода O_i является малым, однако значительно больше коэффициента диффузии комплекса, содержащего два атома кислорода, поэтому реакцией



можно пренебречь. Комплексы, содержащие более четырех атомов кислорода, теряют свои донорные свойства.



В приведенных уравнениях константы реакций таковы (по предположению авторов [75]), что реакции (59) и (60) быстро приближаются к своему квазиравновесному состоянию по сравнению с реакцией (61). Это означает, что концентрация комплексов A_4 будет гораздо выше, чем концентрация комплексов A_2 и A_3 . Т. е. основными наблюдаемыми донорами будут комплексы A_4 .

Основываясь на вышеизложенных рассуждениях, авторы [75] полагают, что ТД-I – это кислородный комплекс SiO_4 (A_4), объясняющий основные свойства кинетики образования ТД-I, а именно:

1) начальная скорость образования ТД-I приблизительно пропорциональна $[\text{O}_i]^4$

$$(dN_{\text{ТД-I}}/dt) \text{ при } t \rightarrow 0 = a_1[\text{O}_i]^4, \quad (64)$$

где a_1 – некоторая постоянная;

2) максимальная концентрация ТД-I приблизительно пропорциональна $[\text{O}_i]^3$

$$(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} = b_1[\text{O}_i]^3, \quad (65)$$

где b_1 – некоторая постоянная;

3) до наступления насыщения в концентрации ТД-I логарифм разности максимума концентрации ТД-I и концентрации ТД-I в некоторый момент времени t является линейной функцией времени отжига

$$\ln[(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} - N(t)] = \ln(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} - C_1 t, \quad (66)$$

где t – время отжига; C_1 – постоянная;

4) ТД-I образуются в кислородсодержащих кристаллах Si в результате отжига в области 350–500°C. При 450°C наблюдается максимальная скорость образования ТД-I.

Дальнейшее развитие модель Кайзера и др. [75] получила в работе [128], где расчет кинетики образования ТД-I проводился с учетом влияния низших (т. е. содержащих менее четырех атомов O_i) термокомплексов и других факторов. Основные выводы модели Кайзера и другие подтвердились. Однако из рассмотрения результатов [128] вытекает, что пропорциональность максимальной концентрации термодоноров третьей степени концентрации межузельного кислорода $[\text{O}_i]$ представляет собой лишь частный случай зависимости

$$(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} = f[\text{O}_i]. \quad (67)$$

В общем случае $(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} \sim [O_i]^m$, где $1 \leq m \leq 4$. Своими экспериментальными результатами авторы [128] подтвердили, что такая ситуация, когда зависимость $(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}}$ от концентрации $[O_i]$ не подчиняется модели Кайзера, в действительности существует.

Исследования влияния условий отжига и концентрации межзельного кислорода $[O_i]$ для материала n и p -типа Si проведены в [119] в интервале 300–900°C. Из зависимостей $N_{\text{ТД-I}} = f(t)$, полученных при 450°C (рис. 29) видно, что скорость генерации ТД-I очень большая на начальных стадиях отжига, а далее падает. Из эксперимента следует, что она зависит от концентрации $[O_i]$ в степени 3.5 ± 1.0 , что, как полагают авторы [119], хорошо согласуется с [75]. Однако даже при длительности отжига в 200 ч максимальная концентрация $(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}}$ не достигается. Это несколько отличается от данных [75], для которых максимум достигается после 80 ч, и лучше согласуется со [129], где обнаружено, что максимум лежит в диапазоне 200–800 ч.

Максимум донорной генерации как функция температуры отжига, для образцов Si с различным содержанием $[O_i]$ представлен на рис. 30. Два пика на кривых при 450°C и 750°C в интервале 300–900°C по заключению авторов имеют разную природу. Первый относится к ТД-I, а второй связан с ТД-II, имеющими прямую связь с преципитацией кислорода.

В работе [130] проведен анализ кинетики образования ТД-I при 450°C в современных кристаллах (предполагается, что первые работы [75, 119] выполнены на менее совершенных кристаллах Si). С этой целью в [130] проведена обработка экспериментальных данных, полученных в [119] для образцов с различным содержанием $[O_i]$. Причем, это проведено с учетом корректировок значений двух экспериментально определенных величин, используемых при обработке данных по кинетике образования ТД-I, а именно: концентрации $[O_i]$ и концентрации ТД-I. Определенная в работе [119] концентрация $[O_i]$ с помощью ИК-поглощения при 9 мкм в работе [130] уточнена с использованием более точного калибровочного коэффициента $K_0 = 2.45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [38] в противоположность использованному в [75, 119] коэффициенту из методики

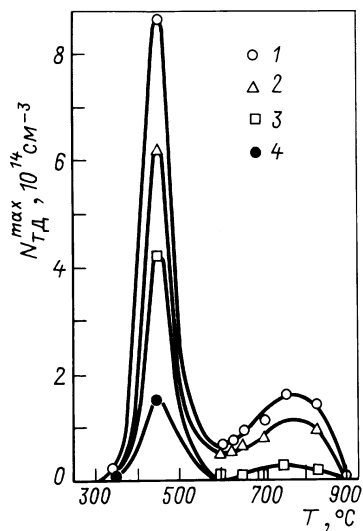


Рис. 30. Концентрации термодоноров, образованных за 1 ч отжига при указанных температурах в кристаллах кремния с различным содержанием кислорода [119]: 1 – $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 – $1.85 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 4 – $1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

$ASTM K_0 = 4.82 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ [131]. Учтено также, что ТД-I при отжигах до 100 ч при 450°C составляют в основном двухзарядные центры, поэтому суммарная концентрация ТД-I для каждого из образцов в [119], определенная по концентрации носителей в зоне проводимости при комнатной температуре из соотношения $N_{\text{ТД-I}} = n_e$, должна быть уменьшена в два раза.

Используя в дальнейшем обработку данных кинетики образования ТД-I как и в [75, 119], получили результат, позволивший сделать вывод о том, что SiO_3 -комплексы (а не SiO_4 как полагали в [75] и следовало из [119]) играют основную роль в образовании ТД-I при 450°C при временах отжига до 100 ч. Кластеры, содержащие свыше трех или четырех кислородных атомов, предполагалось, также обладают электрической активностью.

Все эти модели ТД-I в виде кислородных образований SiO_4 [75, 119] либо SiO_3 [130] описывали многие экспериментальные факты по кинетике образования ТД-I. Однако они не объясняли природу самой электрической активности ТД-I и тем более не объясняли образование в термообработанном при 450°C кремнии девяти типов электрически активных образований ТД-I [83, 110]. Кроме того, абсолютная концентрация ТД-I, которые образуются при отжигах, также на несколько порядков выше, чем предсказывает модель Кайзера и др. [75], использующая концепцию диффузионно-лимитируемого процесса в образовании ТД-I.

Хотя кинетика образования ТД-I в Si представляет собой, по всей вероятности, в настоящее время наибольший камень преткновения, как это отмечалось в [132], в последнее время появилась возможность описать рост и распад отдельных типов ТД-I с помощью диффузии и кластеризации кислорода [133, 134]. Этим работам, в которых обозначился прогресс в описании кинетики образования ТД-I, предшествовал ряд исследований по изучению свойств ТД-I методом ИК-спектроскопии [83, 110, 134, 135]. Кратко напомним основные результаты, полученные в рамках этого метода.

Привлечение к исследованию свойств ТД-I ИК-спектроскопии позволило при расшифровке спектров установить, что при отжигах в интервале температур 300–550°C образуется набор центров ТД-I, проявляющих электрическую активность. Так, ИК-спектры образцов, содержащих ТД-I [135], состояли из двух частей: низкоэнергетической (от 45 до 65 мэВ) и высокоэнергетической (от 80 до 140 мэВ). Если при комнатной температуре не наблюдалось никакого поглощения, обусловленного ТД-I, то уже при температуре жидкого азота была видна спектральная структура в обеих областях. При температуре жидкого гелия низкоэнергетическая серия значительно прибавляет в интенсивности, а высокоэнергетическая полностью исчезает. Авторы сгруппировали большинство полос как в низко-, так и высокоэнергетической областях в пары линий, имеющих приблизительное энергетическое разделение $E_{2p} \pm E_{2n_0}$ и $4(E_{2p} \pm E_{2n_0})$ водородо- и гелиеподобных доноров в крем-

нии соответственно, возбужденные состояния которых, как известно, хорошо описываются в приближении эффективной массы [176, 177]. С увеличением концентрации ТД-I возрастает интенсивность линий, а также появляются новые пары в низкоэнергетической области, увеличивая свою интенсивность за счет высокоэнергетических пар.

Из увеличения интенсивности низкоэнергетической серии, связанной с исчезновением высокоэнергетической при гелиевой температуре, авторы [135] сделали заключение, что в образцах, содержащих ТД-I, имеют дело с двойными донорами, регистрируемых в спектре в виде нейтрального и однократно ионизированного состояний $(\text{TД-I})^0$ и $(\text{TД-I})^+$. В случае гелиевых температур существует лишь состояние $(\text{TД-I})^0$. Детальный анализ спектров позволил заключить, что наличие нескольких нижайших энергетических состояний связано не с одним типом ТД-I, а с несколькими отличающимися друг от друга образованиями.

Сравнивая результаты, полученные из электрических и ИК-измерений [135], можно увидеть, что низко- и высокоэнергетические серии ИК-спектров соответствуют оптическим переходам из двух наборов донорных уровней, которые определяются из электрических измерений как два эффективных донора с энергиями ионизации E_1 и E_2 . В то время, как электрические измерения не могут различить два соседних энергетически близких уровня, ИК-спектроскопия выявляет эффект формирования с увеличением времени отжига новых видов доноров с несколько меньшей энергией ионизации за счет ранее возникших видов с более высокой энергией ионизации, что отражается в электрических измерениях как эффективное уменьшение энергии ионизации ТД-I [98, 135].

Расшифровка детальной структуры ИК-спектров ТД-I, образующихся в кристаллах Si с различным содержанием межузельного кислорода при вариации условий отжига (как температуры отжига, так и его продолжительности), представлены в работах [83, 110, 134].

В работах [83] (ЭПР и ИК) и [110] (ИК), выполненных почти одновременно, спектроскопическими измерениями подтверждено, что ТД-I в кислородсодержащем кремнии являются двойными донорами, которые описываются в приближении эффективной массы. Идентифицировано 9 различных центров ТД-I (*A, B, C, D, E, F, G, H, I* [83]) со ступенчатым изменением энергии ионизации. Число видов ТД-I и их концентрация зависят от продолжительности термообработки [83, 110].

Относительные концентрации нескольких первых типов ТД-I в исследованном в [83] Si в зависимости от продолжительности отжига приведены ниже:

Тип	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
$\tau_{\text{отж}}, \text{Ч:}$					
2	1	8.3	4	0.6	–
5	1	10	14	4.4	0.9
10	1	11	15	7.1	1.4

Генерация ТД-I происходит по сложной кинетике. Рассматривались переходы $1s-1p$; $1s-2p^{\pm}$; $1s-3p^+$ для (ТД-I)⁰ и (ТД-I)⁺ состояний. Энергии переходов для (ТД-I)⁰ лежат в пределах 53.0–69.3 мэВ [110] и 52.9–69.1 мэВ [83]. Для состояния (ТД-I)⁺ – в интервале 127.9–156.3 мэВ [110] и 118–156.3 мэВ [83].

Предполагалось [83] на основании результатов по ИК-спектроскопии, что ТД-I типа A, B, C и D включают 2, 3, 4, 5 атомов межузельного кислорода [O_i] соответственно. Двойной донор приписывался (Si-O)_i молекуле, которая может образовывать донорные комплексы сначала с межузельным кислородом, а затем с гораздо большими нейтральными Si-O комплексами.

Суезава и Сумино [134], изучая процессы формирования ТД-I в зависимости от содержания межузельного кислорода [O_i] в исходных кристаллах Si, а также от продолжительности отжига, обнаружили (также по ИК-спектроскопии) в составе ТД-I 6 типов электрически активных центров. Основные характеристики разных типов ТД-I [134] приведены ниже:

Тип ТД-I	1	2	3	4	5	6
Предполагаемое число атомов кислорода, входящих в состав центров, шт	3	4	5	6	7	8
Энергия ионизации электрически нейтрального состояния, мэВ	69.8	68.9	67.3	65.0	62.6	60.4

Причем, концентрация каждого из шести видов ТД-I зависит как от содержания [O_i] в исходных кристаллах Si, так и от продолжительности отжига (что отмечалось также и в [83, 126]). Какой тип ТД-I будет превалировать при отжиге, определяется критическим радиусом Si-O_n комплекса. Последний же, в свою очередь, зависит от степени пересыщения твердого раствора кислорода в Si. А это значит, что выбором температуры отжига либо содержанием [O_i] можно (изменяя степень пересыщения) управлять относительной концентрацией термодонорных образований разных типов, что и подтверждено экспериментально в [126].

Обработка ИК-спектров типа представленных на рис. 31 позволяет количественно описать кинетику образования каждого из видов ТД-I и затем представить интегральную (усредненную) кинетику для всей совокупности ТД-I (рис. 32) [134]. Существование многих разновидностей двойных ТД-I (в [134] их обнаружили 6 типов, в [110] и [83] – по 9) и сложной кинетики образования каждого из них указывает на то, что полное и достоверное описание кинетики образования ТД-I – сложная задача, как экспериментальная, так и теоретическая. Кроме этого, при описании кинетики образования ТД-I необходим учет влияния на этот процесс ряда реальных факторов, таких как термоистория кристаллов, неоднородное распределение кислорода, а также присутствие в них малых электрически неактивных кислородных кластеров.

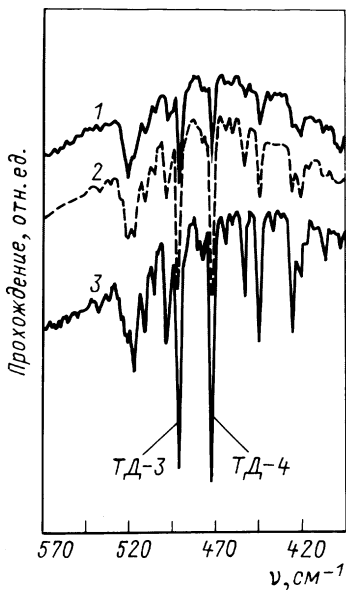


Рис. 31. Спектры оптического поглощения в кристаллах 1, 2 и 3 ($[O_i] = 5.65 \cdot 10^{17}$; $6.39 \cdot 10^{17}$ и $7.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно) после отжига при 471.3°C в течение 2.5 ч ($d = 1.709$; 1.792 ; 1.640 мм соответственно) [134]

Задача количественного описания кинетики образования ТД-1 с учетом отмеченных выше факторов решалась в [133]. В [133] отмечалось, что ввиду большого разнообразия ТД-1, обнаруженных в ИК-исследованиях [83, 110, 134, 135], стало ясно, что кинетическая модель Кайзера и др. [75] не является удовлетворительной. Так, чтобы объяснить абсолютную величину генерируемых ТД-1 в рамках модели Кайзера и др., необходимо допустить, что коэффициент диффузии кислорода на несколько порядков больше, чем наблюдается на эксперименте. Чтобы преодолеть последнее затруднение, модель должна включать наличие в Si подвижных кислородных кластеров. В частности, была предложена молекула O_2 , обладающая значительной подвижностью [76] при температурах отжига в интервале $350\text{--}550^\circ\text{C}$.

Предлагаемая же в [133] кинетическая модель ТД-1 основывается на следующих предположениях: подвижными частицами являются только атомы $[O_i]$. Их диффузия описывается "эффективным коэффициентом диффузии" $D_{\text{эфф}}$ или эквивалентной эффективной частотой прыжков $M_{\text{эфф}}$; кластеры O_n , содержащие n атомов кислорода, образуются последовательной реакцией атома кислорода с O_{n-1} с определенной энергией связи B_n ; O_n^* определен как кластер, содержащий n атомов кислорода и электрически активный атом кремния, предполагается, что для $n \geq N$ все O_n^* электрически активны; это предположение является

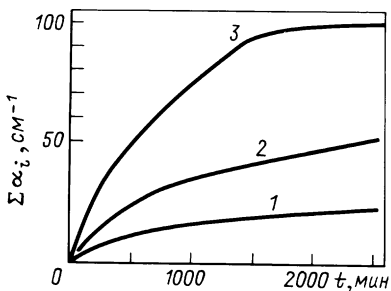
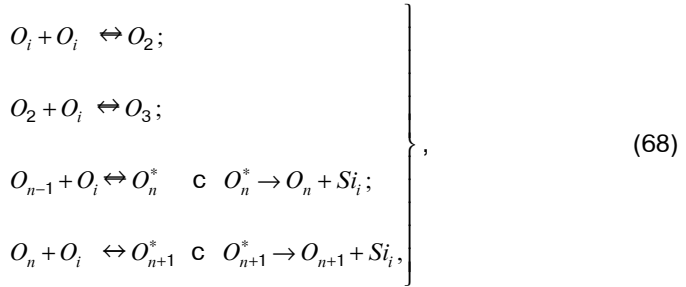


Рис. 32. Зависимость суммарного коэффициента поглощения для набора ТД-1 от $(\text{ТД-1})_1$ до $(\text{ТД-1})_6$ от длительности отжига при 471.3°C для трех образцов кремния с различным содержанием межзельного кислорода $[O_i]$ [134], см^{-3} : 1 - $5.65 \cdot 10^{17}$; 2 - $6.39 \cdot 10^{17}$; 3 - $7.85 \cdot 10^{17}$

прямым следствием данных ИК-спектроскопии. Предельное N может быть 3, 4 или 5, что получено из подгонки экспериментальных данных по кинетике; электрически активный кластер O_n^* может потерять свою электрическую активность путем излучения межузельного атома Si_j с одной постоянной времени τ . Это главная характеристика модели. Схема комплексообразования представляется серией реакций:



где Si_j – представляет межузельный кремний, O_n^* при $j \geq n$ электрически активные комплексы.

Не вдаваясь в описание деталей и допущений, использованных при проведении аналитических и полных численных расчетов, представленных в [133] для серии химических реакций (68), отметим основные выводы, полученные из сравнения этих расчетов с экспериментальными данными, а именно: SiO_n -образования увеличиваются в размерах с течением времени отжига; первым электрически активным образованием является SiO_5 и этот комплекс значительно стабильнее, чем SiO_3 или SiO_4 ; комплексы с $n > 5$ показывают уменьшение стабильности с ростом n ; комплексы SiO_7 и SiO_8 идентифицированы с центрами $NL8$ и $NL9$ соответственно и обнаруженными в ЭПР [136]; хотя комплексы SiO_5 наиболее стабильны, однако они имеют более низкую концентрацию по сравнению с SiO_6 , SiO_7 и т. д.

Рис. 33 иллюстрирует энергию связи (отрыва) для атомов кислорода в SiO_n кластере в зависимости от числа атомов n в нем. Наиболее

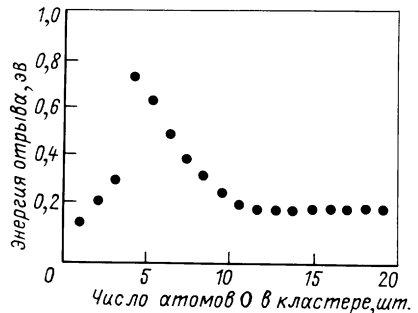


Рис. 33. Зависимость энергии связи атома кислорода с кластером SiO_n от числа атомов кислорода в этом кластере [133]

стабилен комплекс SiO_5 . Авторы [133] отводят ему первое место в ряду электрически активных комплексов. Результаты по стабильности комплексов согласуются с результатами по кинетике образования ТД-I, полученными методом ИК-спектроскопии. Корректное описание детального поведения индивидуальных донорных образований позволило получить усредненные кинетические данные и, в частности, начальную скорость образования и максимальную концентрацию ТД-I в виде:

$$(dN_{\text{ТД-I}}/dt)_{\text{при } t \rightarrow 0} = k \cdot [\text{O}_i]^{4.4}; \quad (69)$$

$$(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} = k_{\text{max}} \cdot [\text{O}_i]^{3.4}, \quad (70)$$

несколько отличающиеся от соответствующих выражений, полученных в [75].

Ранее в нескольких работах отмечалось [74–76], что величина коэффициента диффузии кислорода, требуемая для объяснения в рамках кластерной модели величины экспериментально наблюдаемой абсолютной концентрации $(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}}$, должна быть существенно больше, чем величина, полученная другими измерениями. Похожее затруднение возникает и в модели [133], где при 460°C $D_{\text{эфф}} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $M_{\text{эфф}} = 0.48 \text{ с}^{-1}$, тогда как эксперимент дает при этих условиях $D = 6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [79], т. е. эффективная диффузия кислорода, позволяющая объяснить процессы кластеризации при этой температуре в 600 раз больше измеренной. К процессам, которые могут приводить к кажущемуся усилению диффузии кислорода, определенной из кинетики образования ТД-I, можно отнести: комплексообразование кислорода с другими дефектами; флуктуации распределения кислорода, а следовательно, и локальной концентрации; существование малых электрически неактивных кластеров SiO_n с $n < 5$ в исходных кристаллах до термообработки.

Попытка объяснить повышенную диффузию кислорода при отжиге в интервале $350\text{--}500^\circ\text{C}$ была предпринята в [76], где предложена модель ускоренной диффузии за счет молекулярного кислорода O_2 . Но так как эта модель предсказывала физически неоправданное поведение диффузии при температурах незначительно выше комнатной [74], она была отброшена. Привлечение комплексов типа вакансия-кислород, предположенное в [82] также неопределенно, так как не наблюдаются в ЭПР характерные спектры от этих комплексов. Авторы [133] попытались объяснить повышенную диффузию образованием комплексов кислород-кремний.

Согласно данным [133], при наличии комплексов диффузия определяется как диффузией межзельного кислорода O_i , так и диффузией межзельных комплексов $(\text{Si-O})_n$. При этом предполагалось, что межзельные комплексы $(\text{Si-O})_n$ имеют относительно большую диффузию D_{iO} по сравнению с диффузией кислорода D_O . Несложные математические

преобразования дают коэффициент эффективной диффузии в виде [133]:

$$D_{эфф} = D_0 \left(1 + \frac{[Si_j]}{[O_i]_0 + 1 / Z_i \exp(-B / kT)} \cdot \exp \frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (71)$$

где $[Si_j]$ – концентрация межузельных атомов Si_j ; $[O_i]_0$ – исходная концентрация межузельного кислорода O_i ; Z_i – геометрический и энтропийный фактор; B – энергия связи комплекса $(Si-O)_i$; ΔE – разность энергий миграции кислорода O_i и комплекса $(Si-O)_i$.

На рис. 34 представлена зависимость коэффициента эффективной диффузии, полученная из формулы (71), где $B = 0.4$ эВ оценено из независимых данных других авторов; $[O_i] = 10^{18}$ см⁻³; $\Delta E = 0.7$ эВ. Последнее выбрано в согласии с экспериментальными данными [79].

Своей схемой эффективной диффузии авторы [133] пытаются объяснить результаты по кинетике образования ТД-I, полученные в работе [79], где изучалось влияние различных предварительных высокотемпературных термообработок на эти процессы. Кратко напомним, что в [79] использованы две высокотемпературные термообработки: 900°C в течение 2 ч и 1350°C в течение 20 ч ("диспергирующий" отжиг). Было замечено, что несмотря на то, что после этих предварительных отжигов удельное сопротивление обоих образцов было одинаковым ($\rho \cong \cong 20$ Ом·см, p -тип), начальная скорость образования ТД-I после отжига при 900°C (2 ч) была в 60 раз выше, чем после отжига при 1350°C (20 ч). Различия наблюдались и в достигнутых максимальных концентрациях после отжига при 425°C (рис. 35).

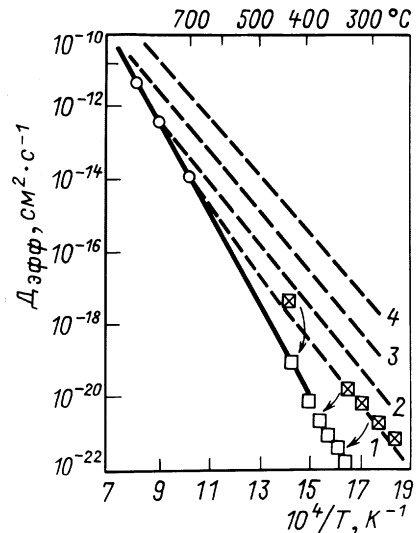


Рис. 34. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в кремнии от температуры [133] (сплошная линия – высокотемпературные данные [70] и данные, полученные по разрушению дихроизма [79] в образцах, подвергнутых диспергирующему отжигу; пунктирные линии – по данным уравнения (71) для эффективного коэффициента диффузии при различных концентрациях межузельного кремния $[Si_j]$, см⁻³: 1 – $5 \cdot 10^{14}$; 2 – $5 \cdot 10^{15}$; 3 – $5 \cdot 10^{16}$; 4 – $5 \cdot 10^{17}$

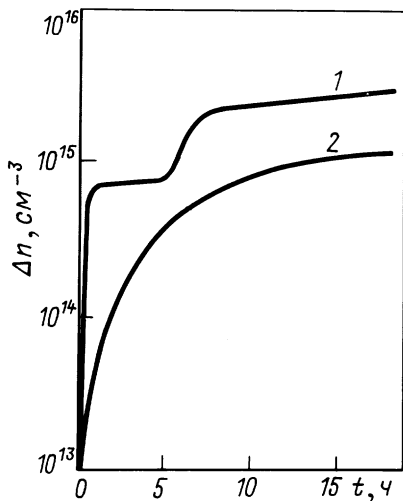


Рис. 35. Кинетика образования ТД-I при 425°C [79] после предварительного отжига при T, °C: 1 – 900 (2 ч); 2 – 1350 (20 ч)

Согласно схеме, предложенной в [133], различия в кинетике образования ТД-I объясняются следующим образом. В "диспергированных" образцах (рис. 35, кривая 2) кислородная диффузия соответствует высокотемпературным данным. Предполагается, что 20-ти часовой отжиг при 1350°C разрушает все кислородные скопления и все дефекты, связанные с межзельным кремнием. С другой стороны, двухчасовой отжиг при 900°C приводит к образованию в исходном образце значительного количества кластеров, а следовательно, и заметную концентрацию межзельного кремния, который благодаря образованию $(\text{Si-O})_i$ комплексов усиливает диффузию (рис. 34). По крайней мере, концентрация межзельного Si_i должна составлять $\approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, чтобы объяснить наблюдаемое ускорение диффузии и энергию активации 1.9–2.0 эВ [79].

Однако даже в образцах, прошедших диспергирующие отжиги, коэффициент эффективной диффузии оказывается больше, чем для одиночных атомов кислорода, равномерно распределенных в объеме кристалла. Поэтому в работе [133] для объяснения повышенной диффузии в "диспергированных" образцах пришлось привлечь кроме $(\text{Si-O})_i$ комплексов, еще два дополнительных фактора, влияющих на диффузию кислорода, а именно: неоднородное распределение кислорода и существование электрически неактивных кластеров O_2 , O_3 и т. д., образующихся в кристаллах Si при охлаждении их от высоких температур до комнатных. Объяснить различия в кинетике образования ТД-I в случае [79] (см. рис. 35) можно и не прибегая к $(\text{Si-O})_i$ образованиям, а лишь достаточно внести коррекцию на изменения в распределении кислорода при высокотемпературных отжигах [137]. Важная роль при этом отводится и низшим электрически неактивным комплексам SiO_2 , SiO_3 и т. д.

В ряде работ установлено, что в кристаллах Si, выращенных по методу Чохральского, кислород распределен неоднородно как в макро-, так и в микромасштабе [34, 33]. Исследования микропрофиля распределения кислорода с разрешением 30 мкм показали, что флуктуации концентрации кислорода в выращенных кристаллах могут достигать 60 % [34]. При более высоких разрешениях можно ожидать значительно больших изменений концентрации $[O_i]$.

Влияние таких флуктуаций $[O_i]$ на образование ТД-I огромное, особенно при малых длительностях отжига. Как отмечалось в [133], увеличение неоднородности распределения кислорода (т. е. увеличение локальной концентрации относительно некоторого среднего значения) в два раза приводит к увеличению начальной скорости образования ТД-I в 21 раз, а при увеличении в три раза увеличивает соответственно эту скорость в 125 раз. Количественный расчет кинетики образования ТД-I сложен, так как практически всегда неизвестно точное распределение кислорода в микромасштабе.

Если начертить график распределения количества атомов кислорода $[O_i]$ в зависимости от расстояния до ближайшего атома $r(O_i)$, то он будет иметь вероятностный характер с максимумом в точке, соответствующей абсолютно однородному распределению $r(O_i)$ (рис. 36, кривая 1). Из графика видно, что некоторая часть атомов кислорода (заштрихованная часть графика) находится на расстояниях друг от друга меньших $2L_D(t)$ (где $L_D(t)$ – длина диффузии атомов кислорода при температуре 450°C , зависящая от времени отжига t). Т. е. за время t эти атомы способны образовать донорный комплекс. Если бы весь кислород был абсолютно однородно распределен по всему кристаллу, то ТД-I не образовывались бы даже после длительной термообработки при 450°C . Однако, как показывают расчеты, для образования большой концентрации ТД-I ($(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$) за конечное время отжига необходима очень высокая локальная концентрация кислорода. Сделан вывод о необходимости привлечения небольших кислородных комплексов (зародышей) для более полного описания кинетики образования ТД-I. В кристаллах Si, выращенных по методу Чохральского, всегда имеются различные микродефекты (примесные атомы, микропреципитаты, дислокации и т. п.). Твердый раствор кислорода в таких кристал-

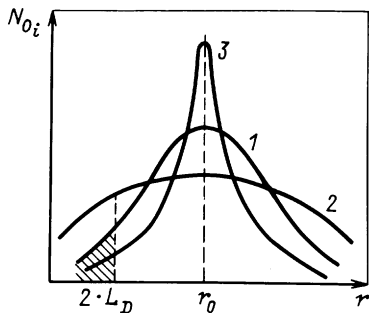


Рис. 36. Кривые распределения атомов кислорода O_i в зависимости от расстояния до ближайшего атома $r(O_i)$ [137]: 1 – для кристалла после выращивания; 2 – после отжига 900°C (2 ч); 3 – после отжига 1350°C (20 ч)

лах находится в сильно пересыщенном состоянии и в процессе охлаждения слитка будет происходить его преципитация. В результате этого образуются небольшие кислородные комплексы SiO_2 , SiO_3 , ..., SiO_n , концентрация которых резко падает с увеличением n . Часть из этих комплексов являются электрически неактивными (согласно [133] комплексы с $n \leq 4$ – электрически неактивны). И действительно, по данным [39], в кристаллах Si, выращенных по методу Чохральского, около 20 % от общей концентрации кислорода находится в виде различных комплексов SiO_n . Поэтому естественно предположить, что образование ТД-I начинается не с атомарного кислорода, а с низших электрически неактивных комплексов (зародышей), количество которых, по-видимому, может достигать концентраций $\cong 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В работе [138] предполагается, что в процессах образования ТД-I существенную роль играют два типа зародышей: образовавшиеся при постепенном кристаллизационном охлаждении слитка в процессе его роста; возникающие в процессе отжига при 450°C .

Согласно данным [138] предварительный отжиг приводит к образованию устойчивых зародышей, хотя понижает их концентрацию. Генерация же ТД-I с участием зародышей разного типа контролируется диффузионным процессом и кинетика в обоих случаях удовлетворительно описывается уравнением типа:

$$\ln[1 - N_{\text{ТД-I}}/(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}}] = a - (kt)^{1.5}, \quad (72)$$

где $N_{\text{ТД-I}}$ и $(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}}$ – концентрация ТД-I в некоторый момент времени и максимально достижимая соответственно, a и k – константы.

Следовательно, при рассмотрении процесса образования ТД-I необходимо учитывать как степень неоднородности распределения межзельного кислорода, так и содержание в исходных кристаллах зародышей кислородных преципитатов. Любая предварительная термообработка (a значит, и условия выращивания кристалла), приводящая к изменению состояния кислорода в Si, будет оказывать влияние на процессы образования ТД-I. Поэтому в эксперименте наблюдается сильная зависимость кинетики образования ТД-I от термической истории кристалла. С учетом этих замечаний результаты по кинетике образования ТД-I после различных предварительных высокотемпературных отжигов [79] (рис. 35) можно описать следующим образом.

Известно, что при 900°C происходит интенсивный процесс преципитации кислорода. Предварительная кратковременная термообработка (2 ч) при этой температуре, являясь ранней стадией процесса преципитации, приводит к более неоднородному распределению кислорода (рис. 36, кривая 2), чем и определяется увеличение начальной скорости образования ТД-I. Кроме этого, за время отжига образуются новые центры зарождения ТД-I, из-за чего повышается как скорость генерации, так и максимальная концентрация ТД-I (рис. 35, кривая 1).

В результате диспергирующего предварительного высокотемпературного отжига при 1350°C (20 ч), приводящего к более однородному распределению O_i [33, 34], происходит также растворение большинст-

ва кислородных SiO_n преципитатов, в том числе и зародышей ТД-I. При этом, естественно, плотность зародышей уменьшается (такое мнение высказывалось и в [126], где образцы отжигались при 1000°C в течение 1 ч), а это, в свою очередь, приводит к уменьшению как скорости генерации, так и максимально достижимой концентрации ТД-I (рис. 35, кривая 2). В [139] полагают, что отжиг при 1100°C приводит не только к растворению кислородных выделений и аннигиляции "ростовых" ТД-I, но также приводит к образованию стабильных зародышей для термо-доноров, создаваемых затем отжигом при 450°C .

Высокотемпературные термообработки кислородсодержащего кремния, предшествующие процессам формирования ТД-I при 450°C , приводят не только к количественным изменениям в кинетике образования ТД-I, но изменяют также и качественный состав ТД-I. Так, в [140] при изучении влияния кратковременных (0.5 ч) отжигов в диапазоне $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ на процессы образования ТД-I установлено, что предварительная термообработка при $T > 700^\circ\text{C}$ приводит к более простому характеру формирования ТД-I при 450°C : электронная проводимость определяется практически одним типом ТД-I (из девяти типов [83]) с наибольшей энергией ионизации $E_C\text{--}(69 \pm 1)$ эВ и $E_C\text{--}0.16$ эВ. При снижении температуры предварительной термообработки до $T \leq 700^\circ\text{C}$ проявляются уже два типа ТД-I и эффективная энергия ионизации при криогенных температурах определяется более мелким донорным состоянием $E_C\text{--}(67 \pm 1)$ эВ.

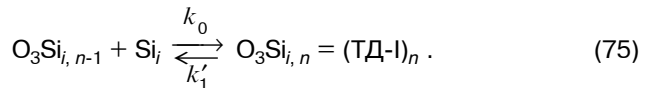
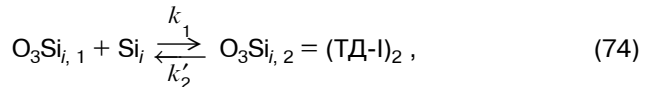
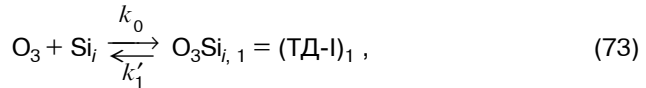
Уместно отметить, что даже после того, как концентрация ТД-I достигает своего максимального значения ($N_{\text{ТД-I}}\text{max}$, в кристалле кремния остается еще значительная часть неиспользованного атомарного кислорода (в [80] показано, что после 500 ч отжига при 450°C концентрация O_i в кристалле кремния уменьшилась приблизительно в 2 раза. Это подтверждает, по нашему мнению, эффект малости коэффициента диффузии межузельного кислорода при этой температуре, а также то, что на образование ТД-I используется за время отжига лишь тот кислород, который находится на расстоянии друг от друга (либо от зародышей) не более $2L_D$.

Несколько не вписываются в такое объяснение результаты, полученные в [71] при очень длительных (до 10000 ч) отжигах при 450°C . Казалось бы, если процессы образования ТД-I и связанное с ними выпадение межузельного кислорода из пересыщенного твердого раствора определяются диффузией (хотя и с малым коэффициентом D_{O}), то на протяжении всего отжига должны были наблюдать медленный рост концентрации ТД-I и убывание содержания $[\text{O}_i]$. Но, как показано в [71], убывание $[\text{O}_i]$ ограничено при $T_{\text{отж}} = 450^\circ\text{C}$ величиной остаточной концентрации $[\text{O}_i] \cong 2 \cdot 10^{17}\text{см}^{-3}$, в то время как для более высокой $T_{\text{отж}} = 650\text{--}700^\circ\text{C}$ эта величина составила $\cong 10^{16}\text{см}^{-3}$. Авторы [71] предполагают существование в области $T \leq 500^\circ\text{C}$ повышенной растворимости кислорода в кристаллах кремния.

Все рассмотренные выше попытки описать кинетику образования

ТД-I основывались на том, что процесс образования ТД-I определяется либо диффузией межзельного кислорода O_i , либо диффузией комплексов типа O_2 или $(Si - O)_i$, позволяющих предположить повышенную диффузию при температурах отжига $\cong 500^\circ C$.

Иной подход в описании кинетики образования ТД-I представлен в [141, 142], где высказано предположение, что ТД-I – это комплексы межзельных атомов Si_i , формирующиеся вокруг ядра из трех атомов кислорода, задающих хорошо установленную группу симметрии ТД-I $2mm$. ТД-I согласно [142] образуются в результате последующих реакций:



Предполагается, что константы прямых реакций k_n являются диффузионно-лимитируемыми: $k_n = 4\pi r_n D_i$, где D_i – коэффициент диффузии межзельных атомов Si_i , а r_n – радиус захвата комплекса, содержащего n атомов Si_i .

В [80] показано, что на ранних стадиях преципитации кислорода, приводящих к образованию комплексов O_2 , генерируется один атом Si_i , для каждой образованной молекулы O_2 т. е.



Эта реакция проходит с нормальной скоростью, т. е. константа скорости реакции $k^* = 8\pi R D_O$, где R – радиус захвата (около 0.5 нм), D_O – нормальная диффузия диспергированного кислорода.

Зародыш O_3 образуется при охлаждении слитка в процессе роста его, так и в результате реакции



с константой реакции $k_2^* = 4\pi R D_O$, если предположить, что O_2 является неподвижным образованием. С учетом этих предположений уравнение непрерывности можно записать:

$$\begin{aligned} \partial[Si_i]/\partial t = D_i \left(\partial^2 [Si_i] / \partial x^2 \right) + k_1^* [O_i]^2 - \sum_0^{N-1} k_n [Si_i] \cdot [O_3 Si_{i,n}] + \\ + \sum_1^N k'_n [O_3 Si_{i,n}] - D_i \left([Si_i] / L_i^2 \right), \end{aligned} \quad (78)$$

где L_i – эффективная длина диффузии для S_i ; N – номер комплекса самого высокого порядка (выбирается так, чтобы концентрация $[O_3Si_i, N]$ была всегда очень низкой).

Записав уравнения кинетики образования ТД-I и численно просчитав их для образцов, исследованных в [134], получили хорошее согласие расчета и эксперимента. При этом использованы подгоночные параметры, такие как концентрация центров зарождения $[O_3]^0$ и коэффициент диффузии для межузельного O_i при температуре отжига 471°C . $[O_3]^0 = 2.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что составляет 8 % от общей концентрации $[O_i]$. $D_i = 6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Совместно с данными [143], коэффициент диффузии межузельного S_i

$$D_i = 0.14 \cdot \exp(-1.68 / kT), \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (79)$$

При таком значении D_i эффективная длина диффузии $L_i = 1 \text{ мкм}$ и радиус захвата $r_i = 0.3 \text{ нм}$. Тогда эффективная концентрация ловушек для межузельных атомов будет $2.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что является весьма допустимым.

Эта модель ТД-I по утверждению, высказанному в [141], хорошо описывает как кинетику образования различных типов ТД-I, так и природу обедненной на ТД-I зоны вблизи поверхности образца, которая в зависимости от длительности отжига в образцах с $[O_i] \cong 10^{18} \text{ см}^{-3}$ может достигать нескольких микрон (предполагается, что существование обедненной на ТД-I зоны целиком определяется процессом диффузии S_i на поверхность образца).

Влияние легирующих примесей на процессы образования термодоноров

Впервые обнаружено [144] влияние легирующих примесей на кинетику образования ТД-I при изучении свойств термообработанных кристаллов кремния, легированных элементами группы III (бором, алюминием, галлием). Было показано, что концентрация ТД-I, появившихся после отжига при 450°C в кристаллах, легированных этими элементами, значительно выше концентрации ТД-I, полученной после такой же обработки в нелегированных кристаллах с эквивалентным содержанием кислорода.

В [125, 145] подтверждено, что на генерацию ТД-I в интервале $350\text{--}500^\circ\text{C}$ действительно оказывает существенное влияние наличие в кристаллах Si акцепторной примеси в больших количествах. Так, в случае кристалла $p\text{-Si(B)}$ с содержанием примеси бора $\cong 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [145], как и в $p\text{-Si(Al)}$ с такой же концентрацией алюминия [144], в результате длительных отжигов ($t \approx 200 \text{ ч}$) концентрация ТД-I составила $\approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (в то время как максимально достижимая концентрация ТД-I в кристаллах n -типа при тех же отжигах достигала лишь $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

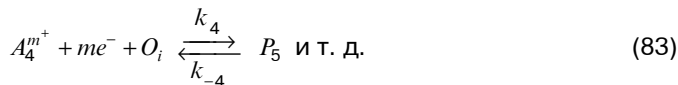
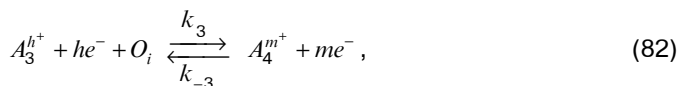
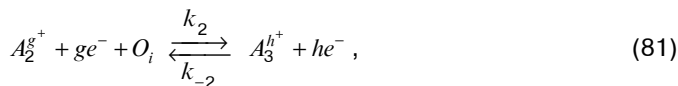
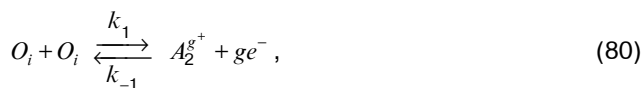
Сравнительные опыты [120] по образованию ТД-I в материалах $n\text{-Si(P)}$ ($\rho = 0.4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и $p\text{-Si(B)}$ ($\rho = 90 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) в течение 10^6 с при 430°C показали, что в материале n -типа, легированном донорной примесью

группы V (при почти одинаковых данных по концентрации [O_i] и [C_{Si}]), образование термодоноров сдерживается (образовалось $\cong 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в *n*-Si против $1.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в *p*-Si). Каким же образом можно объяснить влияние степени легирования и рода основной легирующей примеси на образование ТД-1?

Авторы [125] предположили, что при термообработке в интервале 350–500°C *p*-Si, легированного бором (и другими акцепторными примесями), могут возникать наряду с обычными термодонорами (определяемыми SiO_{*n*}-образованиями) однозарядные ТД-1 типа O_{*i*}²⁺B_{Si}, представляющие собой атом O_{*i*} в состоянии замещения, стабилизированный в этом положении соседним атомом акцепторной примеси (бора, например). Возможность существования таких центров и природа их электрической активности обсуждались в [146]. За счет образования таких ТД-1 и может создаваться повышенная (до 10^{17} см^{-3}) суммарная концентрация термодоноров.

В работе [123] предложена иная модель этих процессов. В основу положили кинетическую модель Кайзера и др. [75]. В [123] предполагается, что донорной активностью обладают кислородные комплексы A₂, A₃, A₄, содержащие соответственно 2, 3 и 4 атома кислорода. Так как температура образования ТД-1 является достаточно высокой (450°C), то во время термообработки все доноры будут находиться в ионизированном состоянии. Поэтому для более точного рассмотрения процесса образования электрически активных кислородных комплексов необходимо также учитывать электрон-дырочное равновесие, которое будет оказывать влияние на реакции образования этих комплексов.

С учетом этих уточнений и согласно [75] уравнения образования кислородных комплексов будут иметь следующий вид:



где O_{*i*} – межузельный атомарный кислород; A_{*n*}^{*k*+} (*n* = 2, 3, 4) – электрически активный комплекс; P_{*l*} (*l* ≥ 5) – электрически нейтральный комплекс; k_{*i*}, k_{*-i*} – константы прямых и обратных реакций.

Из этих уравнений можно определить скорость образования и равновесную концентрацию основного термодонора A₄:

$$d[A_4]/dt = k_3(k_2/k_{-2}) \cdot (k_1/k_{-1})[O_i]^4[e^-]^m, \quad (84)$$

$$[A_4]_{\text{равн}} = (k_3/k_{-3}) \cdot (k_2/k_{-2}) \cdot (k_1/k_{-1})[O_i]^3[e^-]^m, \quad (85)$$

где $[e^-]$ – концентрация электронов, полученная из условия зарядовой нейтральности.

Из уравнений (84) и (85) видно, что в зависимости от концентрации свободных электронов (т. е. в зависимости от типа и концентрации легирующих примесей) будут различные скорости образования и равновесная концентрация ТД-I. При этом в кристаллах *p*-Si начальная скорость образования и максимально достижимая концентрация ТД-I будут выше, чем в кристаллах *n*-Si, что и наблюдается в эксперименте [120, 125, 145]. Сравнение теоретических расчетов с экспериментом представлено в [123]. Кроме этого, из формул (84) и (85) следует, что наилучшее совпадение теоретической кривой кинетики образования ТД-I с экспериментальными данными наблюдается лишь в том случае, если предположить, что ТД-I являются двухзарядными донорами.

Наряду с экспериментами, в которых обнаружено влияние легирующих примесей на образование ТД-I, в ряде работ такого влияния на эти процессы не обнаружено. В частности, в [145] отмечено, что присутствие доноров фосфора в концентрации до $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ мало влияет на образование ТД-I.

Авторы [147] пришли к заключению, что процессы образования ТД-I в кристаллах кремния не зависят от типа легирующих примесей. Они полагают, что такие различия в материалах *n* и *p*-типа наблюдались в эксперименте лишь потому, что при исследовании кинетики образования ТД-I с применением метода сопровитвления не учитывался переход при таких термообработках акцепторной примеси (например, бора) в *p*-Si (В) в электрически неактивное состояние. Такой процесс, как показали фотолюминесцентные исследования термообработанных образцов *p*-Si (В), имеет место. Однако он не исключает участия акцепторной примеси в образовании кислородно-примесных комплексов донорного типа подобно тому, как акцепторная примесь способствует образованию большей плотности стержнеподобных дефектов (*RLD*) в материале *p*-Si (по сравнению с *n*-Si) при эквивалентных условиях в результате длительных ($t > 400$ ч) отжигов при 465°C [147].

Какое из предположений окажется более правдоподобным, покажут дальнейшие исследования качественного состава ТД-I в материалах *n*- и *p*-Si, легированных элементами групп III и V до концентраций $\geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Во всяком случае, к настоящему времени уже известно, что при отжигах в интервале $300\text{--}550^\circ\text{C}$ кроме двухзарядных ТД-I, составляющих основную часть донорных центров, образуются также и однозарядные ТД-I [148–150]. Не исключается, что свойства этих ТД-I определяются в какой-то мере родом основной легирующей примеси, как это предполагалось еще в [144] при изучении ТД-I в *p*-Si (Al).

Особо необходимо отметить, что на процессы образования ТД-I (а

также и ТД-II) оказывают существенное влияние не только донорные (P, Sb) либо акцепторные (B, Al, Ga) примеси, но также и изовалентные примеси (ИВП), такие как Ge, Sn, C. Хотя ИВП в ковалентных кристаллах не являются электрически активными центрами, их влияние на электрические и оптические свойства Si может определяться полями упругих напряжений, которые возникают из-за несоответствия ковалентных радиусов атомов матрицы Si и легирующей примеси. Последние, в свою очередь, будут приводить к изменению концентрации собственных точечных дефектов [151] в Si, что, по-видимому, можно использовать для управления физико-химическими свойствами материала, особенно такими важными при производстве приборов характеристиками материала, как термическая и радиационная стойкость.

В работах [152–155] по результатам измерений электропроводности (либо эффекта Холла) показано, что присутствие ИВП (Ge или Sn) в диапазоне концентраций $10^{18} \leq N_{\text{ИВП}} \leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ подавляет генерацию и снижает максимальную концентрацию как ТД-I, так и ТД-II [154, 155], а также замедляет процессы преципитации кислорода [155].

Как объяснить наблюдаемые особенности в образовании ТД-I (и ТД-II) в кристаллах Si, легированных изовалентными примесями?

Если исходить из того, что образование ТД-I-диффузионно-лимитируемый процесс [75, 123, 133], то можно предположить, что в кристаллах Si, легированных ИВП, несколько уменьшен коэффициент эффективной диффузии кислорода по сравнению с таковым в кристаллах Si, нелегированных ИВП. Однако если судить по данным работы [41], при наличии, например, Ge в кремнии в концентрации $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, коэффициент эффективной диффузии кислорода значительно выше, чем в кристалле, нелегированном ИВП Ge. Тогда остается предположить, как это сделано в [155], что введение в кристаллы Si примесей Ge и Sn препятствует образованию критических зародышей, содержащих несколько атомов кислорода, необходимых для гомогенного дефектообразования как в случае ТД-I, так и ТД-II.

Так как ковалентные радиусы атомов Ge ($R_{\text{Ge}} = 0.122 \text{ нм}$) и особенно Sn ($R_{\text{Sn}} = 0.140 \text{ нм}$) превышают ковалентный радиус атома Si ($R_{\text{Si}} = 0.117 \text{ нм}$), в окрестности этих атомов в кристаллической решетке возникает напряжения сжатия. Это является причиной дополнительного барьера для образования комплексов из нескольких межузельных атомов кислорода O_i , создающих упругие напряжения того же знака, что и приводит к увеличению энергии образования критических зародышей. Такое увеличение энергии образования должно приводить к появлению инкубационного периода на кинетических кривых убыли растворенного кислорода из раствора и уменьшению плотности центров распада, что и наблюдалось на опыте [155].

Другого плана объяснение изменению свойств системы кремний-кислород-германий (по сравнению с кремнием, не содержащим ИВП Ge) предложено в [153, 156], где предполагается, что ИВП увеличивают растворимость кислорода в кристаллах Si, уменьшая таким образом степень пересыщения твердого раствора кислорода. Растворимость

кислорода согласно [153] в Si(Ge) возрастает по следующим причинам. В местах расположения атомов ИВП из-за больших (по сравнению с атомами Si) их размеров возникают сжатия. В результате упругого взаимодействия в этих местах могут накапливаться вакансии [151] или их ассоциаты. На последних могут собираться атомы кислорода или их комплексы.

Наличие ИВП в кислородсодержащих кристаллах Si сказывается не только на процессах термического, но и радиационного дефектообразования. В [157, 158] при изучении методами ЭПР и ИК-спектроскопии процессов образования основных вторичных радиационных дефектов (А-центров, дивакансий и др.) показано, что наличие ИВП в кремнии приводит к снижению эффективности введения упомянутых выше центров в кристаллах, выращенных как методом Чохральского, так и зонной плавкой. Обсуждены возможные причины, приводящие к понижению эффективности введения вторичных радиационных дефектов в Si(Ge). Согласно модели, основанной на предположении, что атомы Ge в твердых растворах Si(Ge) являются центрами аннигиляции первичных радиационных дефектов – вакансий и межузельных атомов.

В работе [159] предположили, что модель, предложенная в [157, 158], может быть с успехом использована и для объяснения особенностей, наблюдаемых при генерации ТД-I и ТД-II. Достаточно лишь допустить, что в кристаллах Si, легированных ИВП, атомы ИВП выступают в роли центров аннигиляции разного рода точечных дефектов и их агломератов еще в процессе роста кристалла, приводя к "дефициту" ростовых дефектов, выступающих в роли зародышей термодоноров в таких кристаллах. Структурными исследованиями подтверждено, что плотность ростовых дефектов в таких кристаллах значительно меньше (иногда на 2-3 порядка), чем в кристаллах Si, не содержащих ИВП [160].

Роль фоновой примеси углерода в процессах образования термодоноров-I

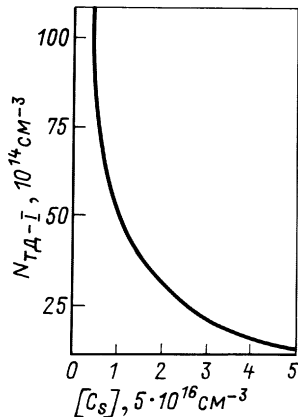
При выращивании монокристаллов Si по методу Чохральского неотъемлемой фоновой примесью (подобно кислороду) является также углерод. В зависимости от условий выращивания кремния, содержание примеси углерода в нем может находиться в широких пределах ($1 \div 80$) $\cdot 10^{16}$ см⁻³, т. е. часто достигать сравнимых с межузельным кислородом концентраций. В противоположность кислороду O_i , являющемуся примесью внедрения в решетке Si, углерод-примесь замещения [161, 162]. И хотя углерод по отношению к Si является изовалентной примесью (подобно Ge и Sn), влияние его на процессы термического и радиационного дефектообразования в кислородсодержащих кристаллах Si иное, чем вызываемое ИВП Ge и Sn. Это, в первую очередь, определяется тем, что ковалентный радиус атома углерода $R_{CS} = 0.077$ нм $\ll R_{Si}$ и в окрестности расположения атомов C_S в матрице Si наблюдаются локальные напряжения растяжения, противоположные по знаку напряжениям, возникающим в присутствии ИВП Ge и Sn, что, в случае угле-

рода, приводит к взаимодействию атомов кислорода и углерода и образованию различного рода (С-О) комплексов (при легировании кремния ИВП Ge и Sn комплексообразования ИВП с кислородом не обнаружено [154, 163]).

На важную роль углерода в формировании ТД-I обращено еще в [120], где исследованы кристаллы *p*-Si с различным удельным сопротивлением после отжига в интервале 400–550°C. Содержание кислорода во всех кристаллах было $[O_i] \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, углерод варьировался в широких пределах $(0.5 \div 11) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Его концентрация определялась по спектрам ИК-поглощения при 16.5 мкм. Обнаружено влияние углерода на кинетику образования ТД-I, причем в кристаллах Si с содержанием $\geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ образование ТД-I практически подавлялось.

Метод ИК-поглощения позволил обнаружить, по крайней мере, четыре типа С-О комплексов, образующихся при отжигах, приводящих к формированию ТД-I. Кроме того, изучение сложного вида спектров ИК-поглощения для зоны ТД-I позволило авторам заключить, что существует несколько разновидностей форм комплексов ТД-I и что некоторые из них ведут себя как двухзарядные доноры с уровнями около 0.05 и 0.2 эВ от дна зоны проводимости (это было первое сообщение о существовании двухзарядных ТД-I). Влияние углерода на процессы образования ТД-I и формирование сопутствующих им кислород-углеродных дефектов изучалось и в более поздних работах [121, 122, 164].

На рис. 37 представлены изменения концентрации генерируемых ТД-I (число доноров определялось по кривым Ирвина [165]), полученные после отжига при 450°C в течение 48 ч образцов *p*-Si (В) ($\rho \approx 10\text{--}20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с одинаковым содержанием кислорода $[O_i] \approx 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в зависимости от концентрации углерода $[C_s]$ в этих образцах. Можно заметить, что с ростом $[C_s]$ количество ТД-I уменьшается, что согласуется с [120]. Авторы предполагают, что углерод вследствие своих малых раз-



меров обеспечивает предпочтительное расположение атомов кислорода вблизи атомов C_s . Это ограничивает возможность для этих атомов подходить к малым образованиям (зародышам) SiO_2 , SiO_3 , SiO_4 и т. д., которые растут согласно [75, 133] до стабильных форм доноров при 450°C. С другой стороны, это способствует образованию разного рода С-О комплексов.

Рис. 37. Зависимость концентрации термодоноров, образующихся в результате отжига в течение 48 ч при 450°C, от содержания примеси углерода в образцах [121]

В [166] приводятся количественные оценки (они отсутствуют в [120, 121]) возможного комплексобразования (образования CO и CO₂ комплексов) в бездислокационных кристаллах Si для случая высокого содержания углерода в кремнии. Оценены по данным [120] энергии связи комплексов CO и CO₂, которые оказались равными 0.8 и 1.0 эВ соответственно. Столь высокие значения энергий связи комплексов CO и CO₂ дали основание авторам [166] полагать, что процесс их образования может конкурировать с процессами генерации ТД-I в кремнии. Это обстоятельство должно при значительных концентрациях углерода заметно уменьшить максимальную концентрацию ТД-I.

Несложные рассуждения позволили прийти к заключению, что максимальная концентрация ТД-I при наличии значительной концентрации углерода в образцах должна определяться в соответствии с [75] зависимостью, пропорциональной $([O_i]_{исх} - [C_s]_{исх})^3$ а не $[O_i]_{исх}^3$, где $[O] = [O_i]_{исх} - [C_s]_{исх}$ – содержание атомов кислорода, способных к образованию ТД-I. Обработка экспериментальных данных, полученных в [120, 121, 166] методом наименьших квадратов, выявила следующую зависимость:

$$(N_{ТД-I})_{max} = 4.0 \cdot 10^{-37} ([O_i]_{исх} - [C_s]_{исх})^3. \quad (86)$$

Интересными являются результаты, полученные в [80, 122] по установлению взаимосвязи между изменениями в концентрации растворенных в Si межузельного кислорода O_i и углерода в состоянии замещения C_s во время продолжительных отжигов при 450°C. Несмотря на то, что при концентрациях $[C_s] \gg 10^{17} \text{ см}^{-3}$ образование ТД-I практически не происходит (и если предположить, что O_i расходуется преимущественно на образование ТД-I, как это считали в [75]), то изменение концентрации $[O_i]$ со временем отжига должно отсутствовать. Однако, как показано в [80], изменения $[O_i]$ наблюдаются и в отсутствие процессов образования ТД-I, причем они более значительны в кристаллах с большим содержанием $[C_s]$. Похожие зависимости от времени отжига наблюдаются и для выпадения из раствора замещающего углерода C_s .

На рис. 38 показано выпадение кислорода O_i из твердого раствора в Si в зависимости от выпадения углерода C_s в результате отжига при 450°C для двух образцов с высоким содержанием $[C_s]$.

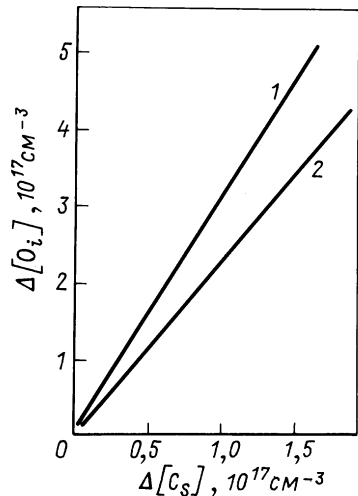


Рис. 38. Выпадение кислорода из раствора в зависимости от выпадения углерода как результат отжига при 450°C в образцах кремния с исходной концентрацией углерода $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (2) и $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1) [80]

Аналогичная зависимость получена и в [122]. Характерно, что на каждые два атома кислорода из твердого раствора выпадает один атом углерода, что следует из соотношения $\Delta[O_i] \cong 2\Delta[C_S]$. Из этого в [122] сделано заключение об образовании электрически нейтральных C-O₂ комплексов в результате захвата атомами углерода подвижных атомов кислорода.

Авторы [80] полагают, что наряду с процессом образования C-O электрически неактивных комплексов в результате отжига при 450°C, приводящих к уменьшению числа атомов углерода в состоянии замещения, возможен и другой механизм изменения концентрации [C_S]. Учитывая, что коэффициент диффузии C_S при 450°C очень мал, а именно, $D_C = 4.7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (это на три порядка меньше, чем для межузельного кислорода O_i), рассчитывать на диффузию и выпадение C_S невозможно. Поэтому предположили, что атомы углерода уходят из мест замещения как результат захвата подвижных внутренних дефектов, образующихся при таких отжигах. Такими дефектами, генерируемыми при 450°C, могут быть [80] межузельные атомы кремния Si_i. Из экспериментальных данных следует, что в среднем генерируется один межузельный атом Si_i для каждых двух атомов кислорода, которые коалисцируют. Если допустить, что межузельные атомы Si_i действительно участвуют в образовании ТД-I, как это предполагали в [80, 83, 142], тогда легко можно объяснить факт подавления процесса образования ТД-I наличием в кристалле кремния примеси углерода. При этом углерод в состоянии замещения C_S захватывает подвижный межузельный кремний, переводя его в узельное положение, исключая таким образом его из процессов комплексообразования.

Приведенные данные и модельные представления указывают на важную и сложную роль, которую играет примесь углерода в Si в процессах дефектообразования при отжигах в интервале температур, приводящих к образованию ТД-I.

Энергетические уровни в запрещенной зоне кремния, связанные с термодонорами-I. Двухзарядность ТД-I. Спектроскопические исследования

Начиная с работ Фуллера и др. [96], обнаруживших появление донорных центров в кислородсодержащих кристаллах Si при отжигах в интервале 350–550°C и работ Кайзера и др. [75], предложивших первую модель ТД-I в виде SiO₄ комплекса, проведено большое число исследований по установлению природы электрической активности ТД-I. Для понимания электрической активности кислорода важную роль сыграли исследования энергии ионизации "кислородных" уровней в запрещенной зоне Si. Ряд исследователей определили энергию ионизации ТД-I из холловских измерений. Эти результаты представлены в табл. 5, заимствованной из [98]. Они показывают значительный разброс энергий ионизации ТД-I. Большинство авторов обнаружили мелкие доноры с энергией ионизации E₁ от 20 до 50 мэВ и глубокие доноры с

E_2 от 110 до 160 мэВ. В [167, 168] идентифицирован и другой глубокий уровень с $E_C - 300$ мэВ, связанный с кислородом. Этот уровень наблюдался и в более поздних работах других авторов [101, 107]. Акцепторный уровень в [115] также связывался с кислородом.

Уровни E_1 и E_2 определены и методом спектроскопии глубоких уровней (DLTS) ($E_1 = 70$ и $E_2 = 150$ мэВ [79]; $E_2 = 120$ и $E_3 = 200$ мэВ [107, 169]). Отметим, что величины энергий ионизации уровней ТД-I, приведенные в табл. 5 и в работах [79, 107, 169], были получены при существенно различающихся условиях эксперимента (различной материал образцов и их подготовка, а также длительности отжига).

Таблица 5. Результаты исследований энергии ионизации

Авторы	ρ , Ом-см	Тип проводимости	$T_{от}$, °C	t , мин	Энергия ионизации, мэВ	
					доноров	акцепторов
[167]		n	475	100 ч 10 мин	33 133	
[168]		n	470	50 ч	140 310	
[318]	1	p	450	100 ч	48.5; 112	
[170]	40	n	450	20 ч	20	
[171]	7	p	450	216 ч	34; 110	
[115]	200	p	430	140 мин	160 ± 30	350

Детальное изучение зависимости энергий ионизации ТД-I от продолжительности отжига при 450°C проведено в [98] в бездислокационном материале p -Si с однородным осевым и радиальным распределением кислорода. Использовались две пластины Si с содержанием $[O_i]$: $1.1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $8.9 \cdot 10^{17}$ см⁻³ соответственно (содержание углерода $[C_S]$ было $4.2 \cdot 10^{16}$ и $7.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ соответственно). Концентрация легирующей примеси составляла $\cong 10^{14}$ см⁻³.

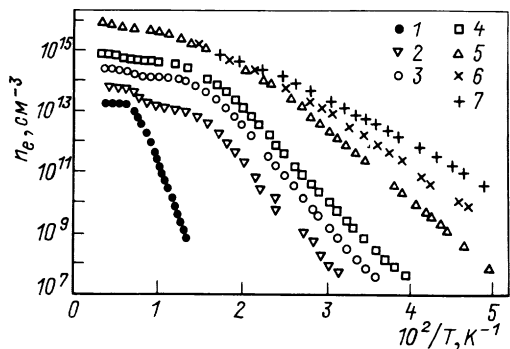


Рис. 39. Зависимость концентрации электронов от $1/T$ [98] при продолжительности отжига при 450°C, ч: 1 – 1.1; 2 – 1.6; 3 – 3; 4 – 6; 5 – 144; 6 – 500; 7 – 1000

На рис. 39 показана концентрация электронов для образцов, приготовленных из второй пластины, в зависимости от обратной температуры, полученная из холловских измерений. Время отжига при 450°C варьировалось в пределах 1.1–1000 ч.

Авторы обратили внимание, что при высоких (комнатных) температурах наблюдается насыщение электронной концентрации для всех длительностей (t) отжига при 450°C. Это насыщение тем слабее, чем длительнее отжиг. За исключением самого короткого отжига ($t = 1.1$ ч) во всех случаях наблюдается второе насыщение при более низких температурах, что позволило авторам предположить существование двух донорных уровней. Энергия ионизации, определенная для уровня E_2 из экспоненциального наклона кривой 1 составила $E_2 = (135 \pm 5)$ мэВ, для уровня E_1 определенная из кривых 2–4 $E_1 = (61 \pm 1)$ мэВ. Для более длительных $t_{отж}$ (кривые 5–7) экспоненциальный наклон $n_e = n_e(1/T)$, и следовательно, E_1 уменьшается, что означает изменение E_1 со временем отжига. Сравнивая результаты эксперимента, полученные на образцах с разным содержанием $[O_i]$, установили, что энергия ионизации мелких ТД-I зависит как от продолжительности отжига, так и от содержания кислорода в них (табл. 6). При большем содержании $[O_i]$ в образцах мелчание уровня E_1 более значительное.

Таблица 6. Экспериментальные результаты и результаты обработки холловских данных для образцов из двух слитков, исследованных в [98]

Образец	$t_{отж}$, ч (при 450°C)	n_2 , см ⁻³	n_2/n_1	E_1 , мэВ
1	1.1	$1.9 \cdot 10^{13}$	-	-
	1.6	$5.1 \cdot 10^{13}$	4.9 ± 0.1	61 ± 1
	3	$2.9 \cdot 10^{14}$	2.1	59
	6	$9.1 \cdot 10^{14}$	2.1	54
2	23	$3.5 \cdot 10^{15}$	2.1	49
	46	$5 \cdot 10^{15}$	2.1	46
3	144	$9 \cdot 10^{15}$	2.0 ± 0.2	43
4	500	$5.9 \cdot 10^{15}$	2.4 ± 0.3	34
	1000	$7.2 \cdot 10^{15}$	2.4	29
7	0.8	$9.9 \cdot 10^{13}$	2.9 ± 0.1	62 ± 1
	1.2	$1.6 \cdot 10^{14}$	2.2	62
	1.8	$3.6 \cdot 10^{14}$	2.1	58
	3.2	$9.9 \cdot 10^{14}$	2.0	57
9	6.2	$2.1 \cdot 10^{15}$	2.1	51
	23	$7.3 \cdot 10^{15}$	2.1	45
	46	$1.0 \cdot 10^{16}$	2.1	44
	144	$2.0 \cdot 10^{16}$	2.3 ± 0.2	36
8	500	$5.3 \cdot 10^{15}$	2.3	18

На основании этих данных в [98] рассмотрены два возможных механизма, обуславливающих эти два донорных уровня, а именно: двухвалентный донор с концентрацией N ; два независимых водородоподобных донора с концентрациями $N_{Д-1}$ и $N_{Д-2}$. Записав уравнения нейтральности для обоих случаев

$$n + N_A^- = N^+ + 2N^{++} + p \quad - \text{ для двухвалентного донора,} \quad (87)$$

$$n + N_A^- = N_{Д-1}^+ + 2N_{Д-2}^+ + p \quad - \text{ для двух независимых доноров,} \quad (88)$$

и используя статистику для носителей в случае невырожденного электронного газа при условии $p \ll n$ и $E_A < E_F$, получили для двухвалентного донора:

$$\begin{aligned} n^3 + n^2 \left(\frac{v_2}{v_1} \alpha^{(1)} + N'_A \right) + n \left[\frac{\alpha^{(1)}}{v_1} \alpha^{(2)} + \frac{v_2}{v_1} \alpha^{(1)} \cdot (N'_A - N) \right] + \\ + \frac{\alpha^{(1)}}{v_1} \alpha^{(2)} \cdot (N'_A - 2N) = 0, \end{aligned} \quad (89)$$

где

$$\alpha^{(i)} = N_C \exp \left[- (E_c - E_{Дi}) / kT \right], \quad (90)$$

$i = 1, 2$, а $N_C = 5.29 \cdot 10^{15} T^{3/2}$; E_F – уровень Ферми; энергия ионизации $E_1 = E_C - E_{Д-1}$ и $E_2 = E_C - E_{Д-2}$; N'_A – эффективная концентрация акцепторов $N'_A = N_A(t) + N_{АО} - N_{ДО}$, где $N_A(t)$ – концентрация акцепторов, обусловленная термообработкой. Параметры v_1 и v_2 представляют собой степени вырождения $v_1 = g_1 / g_0$ и $v_2 = g_2 / g_0$, соответственно.

В случае двух независимых доноров концентрация электронов n есть решение уравнения

$$\begin{aligned} n^3 + n^2 \left(\alpha^{(1)} / v_1 + \alpha^{(2)} / v_2 + N'_A \right) + \left(\alpha^{(1)} \alpha^{(2)} / v_1 v_2 \right) (N'_A - N_{Д-1} - N_{Д-2}) + \\ + n \left[\alpha^{(1)} \alpha^{(2)} / v_1 v_2 + \left(\alpha^{(1)} / v_1 \right) (N'_A - N_{Д-1}) + \left(\alpha^{(2)} / v_2 \right) (N'_A - N_{Д-2}) \right] = 0, \end{aligned} \quad (91)$$

полученного из уравнения нейтральности зарядов (88). Величина v_1 может быть зависимой от температуры, например, из-за расщепления основного состояния донора в кристаллическом поле. Для мелких водородоподобных тетраэдрически связанных доноров в кремнии температурная зависимость $v_i(T)$ может быть описана как

$$v_i = 2 + 10 \cdot \exp(-\Delta_i / kT); \quad i = 1, 2, \quad (92)$$

где Δ_i – степень расщепления основного состояния [172].

Полагая гелиеподобный донор с концентрацией N или два водо-

родоподобных донора с концентрациями N_{D-1} и N_{D-2} соответственно, авторы [98] попытались сравнить теоретические кривые $n = n(1/T)$ (уравнение (89) и (91)) с экспериментальными результатами, используя подгоночные параметры N , N'_A , E_2 , ν_1 , ν_2 и N_{D-1} , N_{D-2} , N'_A , E_2 , ν_1 (Т) соответственно. Величины E_1 получены из экспериментального наклона $n \cdot T^{-3/2} = f(1/T)$ при низких температурах и приведены для образцов из обоих слитков в табл. 6.

Температурная зависимость холловской подвижности μ_H в низкотемпературной области использовалась для независимого определения $N_A = N_A(t) + N_{A_0}$. При низкой температуре преобладает рассеяние на ионизированных примесях $N_I = 2N_A + n$. Следовательно, холловская подвижность зависит лишь от концентрации акцепторов для $n \ll N_A$ и слабой компенсации. Таким образом, добавочная информация об N_A получается из абсолютной величины и температурной зависимости μ_H . Дальнейшую информацию об N_A обеспечивают концентрации насыщения n_1 и n_2 , $n_2 = 2N - N'_A$, $n_1 = N - N'_A$ из (89) и $n_2 = N_{D-1} + N_{D-2} - N'_A$, $n_1 = N_{D-1} - N'_A$ из (91) соответственно.

Анализ результатов по холловской подвижности позволил авторам заключить, что во время отжига при 450°C, приводящих к образованию ТД-I, изменения концентрации акцепторов в образцах практически не происходит. Для образцов, приготовленных из кристаллов с различным содержанием $[O_i]$ после длительных времен отжига, отношение $n_1/n_2 \cong 2$ (см. табл. 6). Это свидетельствует в пользу двухвалентных ТД-I и, кроме того, зависимость $n(1/T)$ удовлетворительно описывается уравнением (89). Однако невозможно в рамках данной модели ТД-I достичь хорошего соответствия (при $\nu_1 = 1$ и $\nu_2 = 2$, что характерно для гелиеподобных доноров) между двумя величинами: концентрацией акцепторов N'_A , определяемой из $n_2 - 2n_1$, и зависимостью $n(1/T)$ на экспоненциальном участке. Для случая негелиеподобных двухвалентных доноров удовлетворительное описание экспериментальных зависимостей достигается при $\nu_1 = 4$ и $\nu_2 = 2$. Однако невозможно объяснить такую конфигурацию, предполагая, что донор обладает тетраэдрической симметрией.

Уравнением (91) для случая двух независимых водородоподобных доноров удается хорошо описать лишь часть эксперимента для кратковременных отжигов. Из такого сравнения эксперимента с расчетом в [98] высказано предположение, что только лишь из электрических измерений невозможно определить, принадлежат ли уровни E_1 и E_2 различным донорам или это уровни одного двухвалентного донора, в пользу которого говорит постоянное отношение концентраций насыщения $n_1/n_2 = 2$. Более конкретную информацию по этим вопросам могут дать ИК-спектроскопия и ЭПР.

И действительно, в работе [135], в которой на термообработанных при 450°C кислородсодержащих кристаллах были одновременно проведены электрические и ИК-исследования, удалось объяснить результаты эксперимента, исходя из концепции, что ТД-I – это двухзарядные

доноры, возбужденные состояния которых могут быть достаточно хорошо описаны в приближении эффективной массы. С помощью ИК-спектроскопии [83, 110, 134, 135] удалось подтвердить двухзарядность ТД-I и убедительно показать, что в результате отжига в интервале 350–500°C образуется набор ТД-I с близкими параметрами (со ступенчатым изменением энергии ионизации). Согласно [83] классифицировано девять типов ТД-I. Энергия ионизации для однократно ионизированного (ТД-I)⁺ и нейтрального состояния (ТД-I)⁰ этих центров (мэВ), определенные в [83], представлены ниже:

A^0 – 69.1	A^+ – 156.3	F^0 – 58.0	F^+ – 128.5
B^0 – 66.7	B^+ – 150.0	G^0 – 56.2	G^+ – 124 ± 1
C^0 – 64.4	C^+ – 144.2	H^0 – 54.3	H^+ – 121 ± 2
D^0 – 62.1	D^+ – 138.5	I^0 – 52.9	I^+ – 118 ± 3
E^0 – 60.1	E^+ – 133.1		

С увеличением продолжительности отжига вклад в общее число ТД-I более мелких центров увеличивается. С чем же связано мельчание ТД-I при росте $t_{отж}$?

По модели Кайзера и др. [75] предполагалось, что процесс образования ТД-I происходит посредством последовательного присоединения межузельного кислорода к ядру ТД-I. Следуя этой модели, Корбет и др. [173], Боренштейн и др. [174] предложили физический механизм, позволяющий объяснить образование последовательного ряда все более мелких донорных состояний двухзарядных ТД-I в кислородсодержащем Si с увеличением длительности отжига при 450°C. Мельчание уровней ТД-I, по мнению авторов [173, 174], определяется процессом комплекссообразования кислородных атомов, приводящим к тому, что помимо примесного кулоновского потенциала, определяющего обычные донорные состояния, создается дополнительный отталкивающий короткодействующий потенциал, который трактуется как возмущение для электронов мелкого донора. Этот механизм позволяет описать уменьшение энергии ионизации термодоноров с ростом кислородного комплекса как в кремнии, так и в германии [175].

Модель, основанная на теории возмущений, предполагает, что последовательное присоединение атомов кислорода вводит отталкивание мелких электронов, понижая их энергию связи и увеличивая радиус их орбиты. Отталкивание учитывается как возмущение к кулоновскому притягиванию ядра дефекта. Не располагая точной химической структурой термодоноров в Ge и Si, эта модель создавалась независимой от специфики природы ядра ТД-I. Волновые функции ТД-I представлялись в виде:

$$\psi = \left(Z_2^3 / \pi a_0^{*3} \right)^{1/2} \cdot \exp(-Z_2 r / a_0^*); \quad (\text{ТД-I})^+ \quad (93)$$

$$\psi = \left(Z_1^3 / \pi a_0^{*3} \right) \cdot \exp(-Z_1 r_1 / a_0^*) \cdot \exp(-Z_1 r_2 / a_0^*); \quad (\text{ТД-I})^0 \quad (94)$$

где Z_1 и Z_2 – эффективные заряды ядер нейтрального и однократно ионизированного ТД-I соответственно, a_0 – эффективный борковский радиус в кремнии. Поскольку $(\text{ТД-I})^+$ является водородоподобным дефектом, $Z_2 = 2$. Нейтральные доноры являются гелиеподобными и поэтому выбор Z более сложен.

Теория эффективной массы (ТЭМ) предсказывает [176, 177] эффективный борковский радиус донорного дефекта в полупроводнике

$$a_0^* = a_0 (m / m^*) \cdot \varepsilon \quad (95)$$

и энергию ионизации донора

$$E = E_H (m^* / m) \cdot \varepsilon^{-2}, \quad (96)$$

где m^*/m - отношение эффективной к свободной массе электрона; a_0 и E_H – борковский радиус и энергия ионизации электрона водородоподобного атома; ε - относительная диэлектрическая проницаемость.

Предлагаемый расчет мелких ТД-I в Si или Ge содержит два предположения: эффективная масса полагается изотропной величиной; волновые функции основного состояния термодоноров являются сферическими. Учет влияния этих предположений в случае ТД-I в Si обсуждается в [174], где использованы более точные результаты обработки с более детальной информацией о природе возмущающего потенциала. Выбор эффективного заряда ядра $(\text{ТД-I})^0$ основывается на концепции неполного экранирования, которое имеет место в многоэлектронных системах, и применен к ТД-I [174].

Если борковский радиус и эффективный заряд ядра определены, то можно выполнить расчет возмущения. Теория возмущения первого порядка предсказывает, что общий энергетический сдвиг

$$\Delta E = \langle \psi | V | \psi \rangle, \quad (97)$$

где V – возмущающий потенциал.

Самым простым приближением является аппроксимация отталкивающего взаимодействия в виде постоянной потенциальной ямы, которая распространяется по всему объему кислородного комплекса, окружающего ядро термодонора.

Если представить атомы кислорода как скопления в сферическом объеме, то потенциал можно выразить как

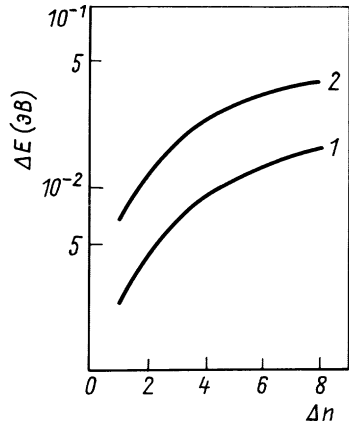
$$V = \begin{cases} V_0, & r < R_1 n^{1/3}; \\ 0, & r > R_1 n^{1/3}, \end{cases} \quad (98)$$

где R_1 обозначает радиус кремний-кислород (0.146 нм), а n – число атомов кислорода в кластере.

Сдвиг энергии ионизации для нейтрального донора, конечно же, будет зависеть от сдвига однократно ионизированного донора [174], так что можно применить уравнение (97) к $(\text{ТД-I})^+$ и найти для $(\text{ТД-I})^0$

$$\Delta E(\text{ТД})^0 = \langle \psi | V | \psi \rangle - \Delta E(\text{ТД})^+. \quad (99)$$

Рис. 40. Сдвиг энергии основного состояния для нейтрального (1) и однократно ионизированного (2) ТД-I в кремнии от числа атомов кислорода в каждом кластере [175]



Энергетический сдвиг (97) и (99) может быть оценен аналитически и подогнан к наблюдаемому основному состоянию набора ТД-I. Единственным свободным параметром является величина потенциальной ямы. Энергетический сдвиг будет увеличиваться при увеличении возмущающего объема, т. е. по мере добавления атомов О в кластер.

Результат предсказания в рамках модели возмущения для спектра двухзарядных ТД-I в Si сопоставлен на рис. 40 с экспериментально определенным энергетическим сдвигом ΔE . Найденный из расчета и эксперимента при $R_1 = 0.146$ нм и $a_0 = 2$ нм согласно [176] $V_0 = 1.9$ эВ.

Указав на преимущества модели возмущений, авторы [178] привели строгое доказательство того, что электронные состояния ТД-I гелиеподобны, отметив при этом, что даже двухэлектронные корреляционные эффекты, описываемые в теории атома гелия, наблюдаются при исследовании спектров ТД-I. В [178] найдена простая алгебраическая зависимость изменения энергии ионизации ТД-I от числа присоединившихся атомов кислорода Δn , которая пригодна для описания состояний $(\text{ТД-I})^0$ и $(\text{ТД-I})^+$ как в кремнии, так и в германии.

$$\Delta E = a \cdot \Delta n - b \cdot (\Delta n)^2. \quad (100)$$

Для кремния наилучшая подгонка эксперимента и расчета получена при следующих значениях коэффициента a и b :

$$\begin{aligned} a^0 &= 2.43 \text{ мэВ}; & b^0 &= 0.045 \text{ мэВ} - (\text{ТД-I})^0; \\ a^+ &= 6.4 \text{ мэВ}; & b^+ &= 0.19 \text{ мэВ} - (\text{ТД-I})^+. \end{aligned} \quad (101)$$

Определенные на основании этой модели и экспериментальных данных отношения полной электронной плотности на примесном узле нейтрального и однократно ионизированного ТД-I в случае Ge и Si близки друг к другу и к таковому отношению для атомов He: $(1.38 \pm 0.04) - \text{Si}$; $(1.4 \pm 0.1) - \text{Ge}$; $1.38 - \text{He}$.

Отметим, что самые мелкие уровни двухзарядных ТД-I, соответствующие $(\text{ТД-I})^0$, имеют $E_1 \cong 50$ мэВ. Возникал вопрос, с какими же центрами связаны уровни с $E \ll 50$ мэВ, наблюдавшиеся в ряде работ [167, 170, 171] после длительных отжигов при 450°C кислородсодержащих образцов кремния (см. табл. 6).

Ответом на этот вопрос могут быть результаты опытов, полученные в работах [148, 150, 179, 180]. Так, в [148] при изучении (методом ЭПР и эффекта Холла) особенностей образования ТД-I в кислородсодержащих кристаллах n -Si(P) при длительных отжигах (до 500 ч; $T_{\text{отж}} = 450^\circ\text{C}$) впервые показано, что наряду с двухзарядными ТД-I образуются в образцах и однозарядные ТД-I с энергией ионизации $E \cong 30$ мэВ, проявляющиеся в спектрах ЭПР в виде парамагнитных центров с почти изотропными g -факторами. Притом концентрация мелких однозарядных ТД-I $N_{\text{МТД-I}}$ оказалась зависимой от содержания межузельного кислорода в образцах.

В зависимости от содержания $[\text{O}_i]$ в кристаллах n -Si(P) и длительности отжига $N_{\text{МТД}}$ может составлять 1–10 % (и более) от общей концентрации ТД-I. По-видимому, образование после длительных отжигов однозарядных МТД-I наряду с двухзарядными ТД-I и не позволило авторам [98] удовлетворительно описать температурные зависимости $n(1/T)$ He-подобной моделью ТД-I. Зависимость скорости образования и максимальной концентрации мелких ТД-I от исходной концентрации межузельного кислорода $[\text{O}_i]$ указывает на то, что эти центры, как и двухзарядные ТД-I, являются кислородсодержащими комплексами.

В работах [149, 150, 179, 180] методом фототермической ионизационной спектроскопии (ФТИС) подтвердили факт образования мелких однозарядных ТД-I наряду с двухзарядными ТД-I. Обнаружено семь донорных состояний со спектром возбужденных состояний, соответствующим теории эффективной массы (ТЭМ) и энергии связи около 37 мэВ. Они были обозначены как мелкие термодоноры (МТД) из-за их мелкого расположения в запрещенной зоне относительно E_C по сравнению с (ТД-I)⁰-серией (53–69 мэВ) и (ТД-I)⁺-серией (119–155 мэВ). В [149] исследована электронная структура МТД и обсуждена их возможная химическая структура.

Прежде всего необходимо было показать, не являются ли состояния МТД частью серии (ТД-I)⁰. Модель возмущений [174] доказывает, что уровень основного состояния термодонора определяется двумя противоположными механизмами: притягивающей центро-ячеичной коррекцией, возникающей из-за ядра, и отталкивающим потенциалом возмущения, происходящим в результате роста кислородного комплекса. Притягивающий потенциал является причиной того, что энергия основного состояния первого дефекта в последовательности лежит ниже, чем предсказано ТЭМ [176]. Возмущение отталкивания повышает основные состояния, т. е. они перемещаются к величине, предсказанной ТЭМ.

Понимание природы МТД может быть достигнуто, как полагают в [149] сравнением относительной величины этих двух механизмов в сериях термодоноров (двухзарядных и МТД). Вычисленная энергия основного состояния по ТЭМ для (ТД-I)⁺ составила $E - 125$ мэВ, а для состояния (ТД-I)⁰ с учетом эффекта неполного ядерного экранирования (подобно атому гелия) [181] составила 56 мэВ. Так как из эксперимента получено для самых глубоких (ТД-I)⁰ и (ТД-I)⁺ энергии связи 69 мэВ и

156 мэВ соответственно, то центроячеечная коррекция равна 13 мэВ в случае нейтрального донора и 31 мэВ для однократно ионизированного дефекта.

В экспериментах по ФТИС [149, 150, 179, 180] найдено, что МТД имеют основное состояние с $E_C - 37$ мэВ. Если эти состояния являются частью серии $(\text{ТД-I})^0$ то коррекция отталкивания должна значительно превышать центроячеечную коррекцию для этих состояний. Предсказания модели возмущения требуют для получения соответствующей отталкивающей коррекции, чтобы число атомов кислорода, которые должны присоединиться к МТД, составляло порядка 18.

По модели возмущений энергия связи $(\text{ТД-I})^0$, содержащих 16, 17 и 18 присоединенных атомов кислорода составляет 38.3; 36.6 и 34.9 мэВ соответственно. Предсказанное расщепление между этими уровнями значительно больше, чем то, которое наблюдается на эксперименте. К тому же, если МТД являются нейтральными двойными донорами, то должен существовать набор соответствующих однократно ионизированных МТД. Но такого набора не обнаружено в экспериментах по ФТИС и ИК-спектроскопии [150, 179]. Если бы существовали однократно ионизированные МТД, то были бы видны переходы в опытах в интервале температур 10–30 К.

В свете такого рассмотрения наиболее подходящее предположение [149] – МТД – отдельные однозарядные доноры с энергией связи вблизи от величины $E_C - 31.3$ мэВ, определенной из ТЭМ [176, 177]. Большой промежуток между мельчайшим основным состоянием в донорной серии $(\text{ТД-I})^0$ и уровнями МТД вызван не большой разницей в центроячеечной коррекции и в возмущении отталкивания, влияющих на эти состояния, а скорее разницей в эффективном ядерном заряде между однозарядным донором и нейтральным двойным донором. Самый глубокий МТД с энергией связи 37.4 мэВ должен иметь центроячеечную коррекцию около 6 мэВ. Сравнение центроячеечных коррекций для самых глубоких уровней $(\text{ТД-I})^0$ $(\text{ТД-I})^+$ и МТД приведено в [149].

Таблица 7. Экспериментальные значения энергий основных состояний (E_i) МТД, отсчитываемых от дна зоны проводимости E_C и увеличение энергии основного состояния (ΔE_i) от n -го до $(n + 1)$ -го донора в предположении двух перекрывающихся серий доноров [149]

МТД	E_i , мэВ	Интервал	ΔE_i , мэВ
Серия 1			
G	37.4 ± 0.1	$G-E$	1.1 ± 0.2
E	36.3	$E-c$	0.9
c	35.4	$c-a$	0.7
a	34.7		
Серия 2			
F	37.0 ± 1	$F-d$	0.9 ± 0.2
d	36.1	$d-b$	0.9
b	35.2		

Анализ последовательности линий МТД [150] показал, что не существует серии доноров с равным расщеплением. Величина расщепления между отдельными линиями изменяется от 0.2 до 0.7 мэВ. Это позволило предположить, что возможно МТД представляют собой не одну серию. Причем каждая серия имеет различное донорное ядро. Если предположить, что существует две серии, то каждая из них будет представлять последовательность линий с интервалом порядка 0.9 мэВ, как показано в табл. 7.

Что касается модели МТД, некоторые соображения о их природе и возможной структуре высказаны в [149]. Однако авторы пришли к заключению: чтобы понять их природу, а также установить связь между ними и хорошо известными двухзарядными ТД-I, необходимы дальнейшие исследования.

Парамагнитные свойства термодоноров-I.

Идентификация парамагнитных центров, образующихся в кремнии при отжигах, приводящих к формированию ТД-I

Большинство исследователей (начиная с Кайзера и др. [75]), изучавших кинетику образования либо электрические свойства ТД-I, стремились предположить модель ядра ТД-I, способную описать все известные свойства этих центров. Таких моделей было предложено много (детально они будут обсуждаться далее). В проверке правильности предложенных моделей значительную роль сыграли исследования ТД-I методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволившие достоверно определить структурную и электронную симметрию термодоноров (как ТД-I, так и ТД-II).

Первые обстоятельные исследования характеристик парамагнитных центров, образующихся в кислородсодержащих кристаллах Si в результате отжига в интервале температур 410–450°C (длительностью от 1 до 300 ч), а также при 550°C (после предварительного отжига при 450°C в течение 100–300 ч), проведены в [102]. Было установлено [102], что в результате таких термообработок в *p*-Si с большим содержанием [O₂] образуются (в зависимости от длительности отжига) до 10 различных парамагнитных центров.

Анализируя кинетику накопления этих центров и сопоставляя ее с кинетикой образования ТД-I (полученной из электрических измерений), авторы пришли к выводу, что только два парамагнитных центра *NL8* и *NL9* имеют кислородную природу и связаны с ТД-I. Позднее в [182, 183] центр *NL10* также идентифицирован как ТД-I. Параметры этих центров, обладающих ромбической симметрией, представлены в табл. 8.

Заметной анизотропией *g*-тензора обладает лишь центр *NL8*, идентифицированный в более поздних работах как двухзарядный ТД-I в состоянии (ТД-I)⁺ [101, 105, 184, 185]. Для двух других центров (*NL9* и *NL10*) анизотропия *g*-тензора очень маленькая, а величины главных значений *g*-тензора близки к таким, как у фосфора. С увеличением продолжительности отжига кислородсодержащих образцов кремния,

параметры образующихся в них парамагнитных центров $NL8$, $NL9$, и $NL10$ несколько изменяются. Это было объяснено тем, что в спектре ЭПР чаще всего наблюдается интегральный сигнал от набора парамагнитных центров с близкими параметрами (g -факторами и т. п.). Состав набора этих центров определяется содержанием кислорода в образцах, длительностью отжига и другими факторами. О соотношении концентраций парамагнитных центров $NL8$, $NL9$, и ТД-I в конкретном образце можно судить из рис. 41. Учитывая, что образование центров $NL8$ и $NL9$ и рост интенсивности спектров ЭПР с увеличением концентрации легирующей примеси наблюдается только в кислородсодержащих кристаллах p -Si (B), предполагалось, что в состав этих центров возможно входит (кроме атомов кислорода) акцепторная примесь. В дальнейших исследованиях необходимо было определить как роль кислорода, так и легирующих акцепторных и донорных примесей в формировании парамагнитных центров, связанных с ТД-I. Этим вопросам и посвящены описанные ниже исследования.

Таблица 8. Параметры центров, обладающих ромбической симметрией

Название ЭПР-спектра	g_1	g_2	g_3	Температура наблюдения спектра (К)
$NL8$	1.99323	2.00091	1.99991	4.2–77
$NL9$	1.99758	1.99847	1.99917	2–10
$NL10$	1.99747	1.99957	1.99959	4.2–40

В [103] авторы полагают, что p -Si (B) является не подходящим материалом для исследования парамагнитных свойств кислородных ТД-I по двум причинам, а именно: первая заключается в трудности оценки концентрации образованных ТД-I, так как они при наличии акцепторной примеси ионизированы (частично или полностью) даже при низких температурах; вторая состоит в том, что, как показано в [186] бор трудно обнаружить с помощью ЭПР и, следовательно, трудно определить роль бора в процессе образования кислородных доноров. Поэтому описанные в [103] исследования проведены на материале n -типа, легированном фосфором с содержанием $[O_i] = 7.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Обнаруженные парамагнитные центры имеют компоненты g -тензора (после отжига в течение 144 ч при 450°C): $g_1 = 1.9985$, $g_2 = 1.9989$;

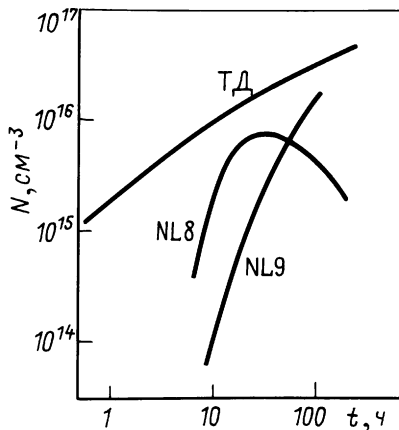


Рис. 41. Зависимость образования ТД-I и парамагнитных центров $NL8$ и $NL9$ в образцах p -Si (B) ($N_B = 1.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $[O_i] = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) от продолжительности отжига при 450°C [102]

$g_3 = 1.9983$, т. е. практически g -тензор совпадает с таковым для фосфора. Из этого сделан вывод, что симметрия этих центров близка к T_d . В работе обнаружено специфическое поведение температурной зависимости ЭПР-поглощения в образцах с высокими концентрациями термодоноров. Интенсивность поглощения становится сильнее с повышением температуры. Такая температурная зависимость противоположна температурной зависимости поглощения для фосфора.

Детальное изучение этого вопроса показало, что ЭПР-активные спины в образцах с высоким содержанием термодоноров ведут себя так, как будто их активировали из неактивного состояния с энергией активации 2.9 эВ. Авторы изучили возможность описания такого поведения ТД-I при высоких концентрациях путем учета взаимодействия между соседними донорами, предположив существование спаренных электронов с антипараллельными спинами в связанном состоянии, и следовательно ЭПР неактивными. Энергия активации в 2.9 эВ отражает переход из связанного состояния в несвязанное (с параллельными спинами) – ЭПР активное состояние. Центры $NL8$ и $NL9$ не наблюдались в этом материале.

Близкие по параметрам центры наблюдались в [148] при изучении влияния длительных термообработок на образование и свойства ТД-I в n -Si (P) с содержанием $[O_i] = 5.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кинетика накопления этих центров и образования ТД-I представлена на рис. 42.

При самых длительных отжигах ($t = 500$ ч) число парамагнитных центров $N_{\text{эпр}} \cong 0.05 \cdot N_{\text{ТД-I}}$ ($N_{\text{ТД-I}}$ определялось из электрических измерений). Концентрация ЭПР центров возрастает в кристаллах с большим содержанием кислорода (при $[O_i] = 9.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $N_{\text{эпр}} \cong 10^{15} \text{ см}^{-3}$ после 500 ч отжига и составляет уже 10 % от общей концентрации ТД-I ($N_{\text{ТД-I}} \cong 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Это указывает на то, что образование этих ЭПР-центров, как и центров $NL8$ и $NL9$ в p -Si (B), связано с наличием в образцах межзельного кислорода. Этим центрам соответствуют [148] энергетические уровни с энергией термической ионизации (определенной из холловских измерений) $E \cong 0.03$ эВ. Действительно, такие мелкие ТД-I обнаружены при отжигах кислородсодержащего кремния и с помощью более чувствительного (чем эффект Холла и ЭПР) метода фототермической ионизационной спектроскопии [149, 179].

Оказалось, что они представляют набор мелких однозарядных ТД-I в узком интервале энергий ионизации (31.3–37.4 эВ).

Отметим, что параметры однозарядных ТД-I (g -фактора, их анизотропия, энергии термической ионизации) [148, 187] близки к параметрам ТД-II, образующихся в этих кристаллах на ранних

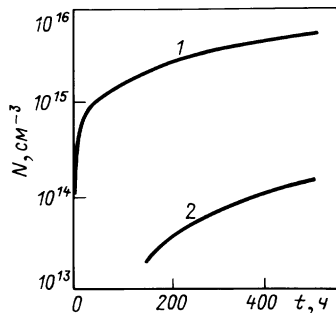


Рис. 42. Кинетика образования ТД-I (1) и парамагнитных центров (2) в образцах n -Si(P) при 450°C [148]

стадиях отжига при 650°C (в случае кислородсодержащих кристаллов *n*-Si(P) с высокой концентрацией углерода $[C_S] \cong (4-8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ наблюдались также ТД-II с аналогичными параметрами [188]). К такому заключению пришли и авторы работы [182], изучавшие образование термодоноров в области температур 470 (ТД-I) и 650°C (ТД-II) в кислородсодержащих кристаллах *n*-Si (P) и идентифицировавших в обоих случаях спектр *NL10*, сходный со спектрами, описанными в [148, 187].

На основании количественных сравнений концентрации ТД-I (определенной по изменению сопротивления образцов) и концентрации центров *NL10* после длительных отжигов в [182] пришли к заключению, что в *n*-Si (P) центры *NL10* являются основными термодонорами. Следует обратить внимание на очень низкую общую концентрацию ТД-I, полученную в эксперименте [182] при длительном отжиге ($N_{\text{ТД-I}} \cong \cong 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для образца с содержанием $[O_i] = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Обычно для этих концентраций $[O_i]$ максимально достижимая концентрация ТД-I составляет $(N_{\text{ТД-I}})_{\text{max}} \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

С помощью ЭПР [183, 189] исследовано влияние легирования различными акцепторами (B, Al, Ga, In) на парамагнитные свойства ТД-I. Установлено, что в случае отжига при 450°C, независимо от типа и концентрации мелких акцепторов, в кислородсодержащем *p*-Si доминируют спектры вида *NL8* и *NL10* (наблюдается также и *NL9*), связываемые с ТД-I. Тип и концентрация мелких акцепторов влияют на скорость образования *NL8* и *NL10*, а также максимальную концентрацию и сдвиг *g*-фактора *NL10* со временем термообработки. На основании данных, полученных по ДЭЯР (двойному электронно-ядерному резонансу) о сверхтонком взаимодействии электронов с ядрами изотопа ^{17}O (его концентрация составляла 46 %), в [183, 189] сделан вывод, что кислород входит в состав ТД-I (в частности, речь шла о центре *NL10*). А в более поздней работе этих авторов [190] методом ДЭЯР определено, что кроме кислорода в состав центра *NL10* входит примесь алюминия.

В [101] при изучении кинетики образования ТД-I (эффект Холла) и парамагнитных центров (ЭПР) в двух кислородсодержащих кристаллах *p*-Si (B) обнаружены зависимости, аналогичные представленным на рис. 41, т. е. наблюдалось присутствие двух типов спектров *NL8* и *NL9*. Содержание легирующих примесей бора (B) и фосфора (P), а также сопутствующих примесей кислорода и углерода в этих кристаллах представлены ниже:

Примесь, см ⁻³	$N_B (10^{15})$	$N_P (10^{13})$	$[O_i] (10^{17})$	$C_S (10^{16})$	$N_B - N_P (10^{14})$
Слиток:					
1	1.0	0.2	7.0	7.5	10.0
2	0.5	20-33	9.0	1.0-1.5	1.7-3.0

Центр *NL9* наблюдается, в отличие от *NL8* и *NL10*, только в материале *p*-Si. Следовательно, не исключена вероятность того, что акцепторная примесь бора входит в состав центра *NL9*. Это и попытались выяснить авторы [101].

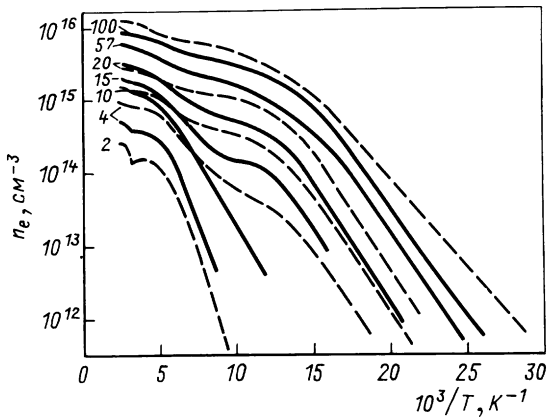


Рис. 43. Температурные зависимости концентрации носителей тока в образцах, приготовленных из слитка 1 (сплошные линии) и слитка 2 (пунктирные линии), после отжига при 450°C (числа возле кривых – продолжительность отжига, ч) [101]

Исследуемые образцы отжигались при температуре 450°C в течение различной длительности (до 240 ч). Уже после 2 ч отжига за счет образования ТД-I происходила *p-n* конверсия исходных образцов, после которой и выполнялись описанные ниже эксперименты.

Измеренные температурные зависимости концентрации электронов в зоне проводимости $n_e = f(1/T)$ для образцов из кристаллов 1 и 2 представлены на рис. 43.

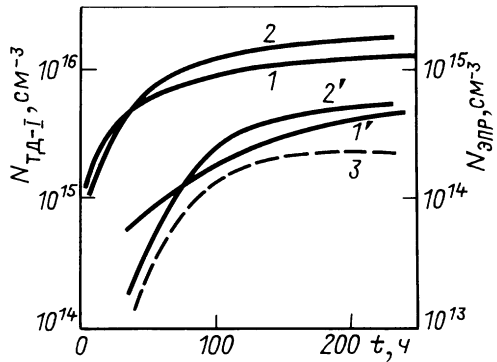
На рис. 43 наблюдаются в зависимости от длительности отжига 2 либо 3 участка, соответствующих энергетическим уровням ТД-I с $E_1 \cong 0.06$, $E_2 \cong 0.14$ и $E_3 \cong 0.3$ эВ соответственно. Найденные в эксперименте значения энергий термической ионизации $E_1 \cong 0.06$ и $E_2 \cong 0.14$ эВ достаточно хорошо согласуются со значениями энергий ионизации ТД-I, полученных с помощью других методов [79, 83, 100, 110]. Что касается более глубокого уровня E_3 , то подобный наблюдается также в нескольких работах [107, 169].

В ЭПР при малых длительностях отжига (до 30 ч) в основном регистрируются спектры *NL8* (с параметрами $g_1 = 1.993$; $g_2 = 2.002$; $g_3 = 2.000$; ширина линии ЭПР $\Delta H = (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ Т). При более длительных термообработках образуются центры *NL9* (с параметрами $g_1 = 1.998$, $g_2 = 1.999$, $g_3 = 1.999$; ширина линии $\Delta H = (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ Т. Величины *g*-факторов определялись относительно положений линий фосфора, который регистрировался одновременно с центрами *NL8* и *NL9*. Характерно, что с ростом длительности отжига спектр *NL8* исчезает (подобно рис. 41).

На рис. 44 представлены кинетики накопления парамагнитных центров *NL9* (кривые 1' и 2'), полученные из обработки спектров ЭПР.

Здесь же приведена кинетика образования ТД-I, полученная по данным эффекта Холла при 300 К (кривые 1 и 2). Характерно для обоих образцов оказалось то, что с увеличением длительности отжига при 450°C восстанавливалась ЭПР-активность фосфора (в исходных образ-

Рис. 44. Кинетика образования термодоноров в слитках 1 и 2 (1 и 2 – левый масштаб) и кинетики накопления парамагнитных центров в этих кристаллах 1' и 2' – правый масштаб); 3 – (правый масштаб) – восстановление концентрации парамагнитного фосфора в слитке 2 в зависимости от продолжительности термообработки [101]



цах ЭПР сигнал от фосфора отсутствовал при измерениях в темноте, так как уровень фосфора был полностью скомпенсирован акцепторной примесью бора). При освещении образцов межзонным светом (при $T = 10 \div 35$ К) нейтральность атомов фосфора восстанавливалась и появлялся сигнал ЭПР в виде обычного фосфорного дублета. После длительных отжига (свыше 40 ч) уже без подсветки наблюдался сигнал от фосфора и при освещении его интенсивность могла быть доведена до предельного значения.

Дальнейшее увеличение продолжительности отжига приводило к монотонному возрастанию интенсивности линий фосфора без подсветки образца, которая достигала своего максимального значения после 220 ч отжига. Это максимальное значение интенсивности соответствовало содержанию фосфора в исходном кристалле. При этом подсветка образца уже не влияла на интенсивность линий фосфора. Зависимость концентрации ЭПР активного фосфора от продолжительности отжига в образце из слитка 2 (рис. 44, кривая 3). Восстановление ЭПР активности фосфора после продолжительного отжига можно объяснить двояко.

1. В результате отжига появляется какой-то донорный уровень мельче уровня фосфора (либо это образуются мелкие однозарядные ТД-I типа $NL10$, либо мелкий уровень E_1 двухзарядных ТД-I становится мельче E_p). Это привело бы к тому, что электроны с этого уровня ушли бы на компенсацию бора, освобождая от этой функции фосфор.

2. Во время отжиге кроме двухзарядных ТД-I образуются однозарядные борсодержащие центры (при этом бор теряет электрическую активность). В результате этого степень компенсации образцов с отжигом будет уменьшаться, а ЭПР активность фосфора восстанавливаться.

Первое предположение неприемлемо, так как в этом случае либо новые мелкие ТД-I, либо двухзарядные ТД-I должны наблюдаться в спектрах ЭПР и должны быть фоточувствительными, что противоречит экспериментальным данным. Поэтому, по всей видимости, во время термообработки кристаллов p -Si (В) кроме двухзарядных ТД-I

образуются однозарядные центры, в состав которых входит акцепторная примесь бор. Такими центрами, по нашему мнению, являются парамагнитные однозарядные центры $NL9$. Это предположение подтверждается следующими экспериментальными фактами.

1. Парамагнитные центры $NL9$ не были обнаружены в кристаллах n -Si(P), прошедших отжига различной длительности при 450°C [102, 104, 148]. Не выявляются они в таких кристаллах и после радиационного воздействия, как это имеет место в случае $NL8$ центров [191].

2. Максимально достижимая концентрация центров $NL9$ приблизительно соответствует содержанию акцепторной примеси бора в кристаллах (рис. 44, кривые $1'$ и $2'$).

3. Освещение образцов межзонным светом не влияет на интенсивность ЭПР сигнала от центров $NL9$. Это указывает на то, что эти центры не являются однократно ионизированными состояниями $(\text{TД-I})^+$ двухзарядных ТД-I, подобно центрам $NL8$ (ЭПР сигнал от центров $NL8$ при подсветке ослабляется либо полностью исчезает, что определяется интенсивностью подсветки [105]). Этот факт говорит также о том, что центры $NL9$ не компенсированы акцепторной примесью (в отличие от фосфора), т. е. они занимают более глубокое энергетическое положение, чем фосфор. Возможно, центры $NL9$ соответствуют глубоким ТД-I с энергией термической ионизации $E_3 = 0.3$ эВ, так как кинетики образования центров с $E_3 = 0.3$ эВ для кристаллов 1 и 2 близки к кинетикам накопления центров $NL9$ в этих кристаллах.

На возможность образования в кристаллах p -Si (В) ТД-I, содержащих акцепторную примесь бора, указывалось и в более ранних работах [146, 82].

Основываясь на выводе об образовании при отжиге ТД-I, содержащих примесь бора, можно объяснить причину спада кривой кинетики накопления парамагнитных центров $NL8$ с увеличением длительности термообработки (рис. 41). Такое уменьшение концентрации центров $NL8$, соответствующих однократно ионизированному состоянию $(\text{TД-I})^+$ двухзарядных ТД-I, связано с уходом бора во время отжига в комплексы $NL9$, в результате чего степень компенсации двухзарядных ТД-I уменьшается. При достижении концентрации центров $NL9$ максимального значения (т. е. когда весь бор находится в комплексах), парамагнитные центры $NL8$ в спектрах ЭПР не регистрируются. Однако, создав в образцах (в которых сигнал ЭПР в виде спектров $NL8$ уже не наблюдался) акцепторные центры иной природы, например А-центры [192–194] посредством электронного либо γ -облучения, спектр $NL8$ в ЭПР снова появляется. Это подтверждает то, что с увеличением длительности отжига происходит перезарядка центров, ответственных за спектр $NL8$ [$(\text{TД-I})^+ \rightarrow (\text{TД-I})^0$], а не их разрушение либо преобразование в другие центры типа $NL9$. Введение в образцы акцепторов любой природы вызывает обратный процесс [$(\text{TД-I})^0 - (\text{TД-I})^+$] - $NL8$.

В термообработанных при 450°C образцах n -Si (P), используя облучение электронами (либо γ -квантами), удастся также наблюдать спектры $NL8$ [191] (до облучения в них наблюдались лишь однозарядные

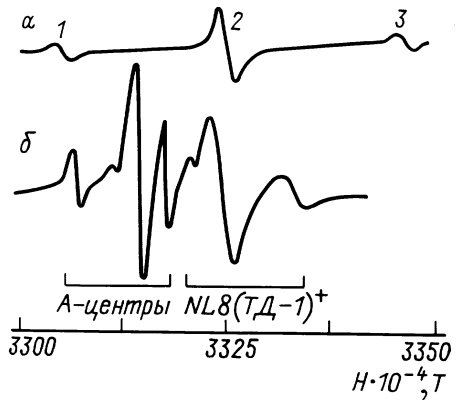


Рис. 45. Спектры ЭПР образца кислородсодержащего n -Si(P) при $\vec{H} \parallel [110] [191]$: а – после термообработки при 450°C в течение 100 ч (1, 3 – спектр фосфора; 2 – спектр однозарядных ТД-I; $T_{\text{изм}} = 20$ К); б – после облучения электронами; $T_{\text{изм}} = 80$ К (спектры а и б записаны при разных коэффициентах усиления)

парамагнитные центры $NL10$ [103, 148, 182]). После облучения термообработанных образцов в ЭПР наблюдались спектры, соответствующие А-центрам ($E_c - 0.17$ эВ) и $(\text{ТД-I})^+ - NL8$ (рис. 45).

Наблюдение одного и того же спектра ЭПР $NL8$ в исходных p -Si(B) (в условиях перекомпенсации за счет термодоноров [101, 102, 183, 189]) и в термообработанном n -Si(P) (при облучении электронами либо γ -квантами [191]), содержащих акцепторы различной природы, является прямым подтверждением того, что акцептор, как и предполагалось в [101, 105], в парамагнитный центр $NL8$ не входит.

Достоверность идентификации центров $NL8$ в Si как ТД-I в состоянии $(\text{ТД-I})^+$ т. е. однократно ионизированных двухзарядных доноров кислородной природы убедительно показано в работе [195], в которой представлено этому первое прямое микроскопическое подтверждение. Оно основано на различном изменении уровней ТД-I (точнее, положения основного состояния уровней), ориентированных вдоль различных осей $\{100\}$ (при одноосной упругой деформации вдоль $[100]$). Такие зависимости (расчетные) положения уровней ТД-I (с различной ориентацией) от одноосной упругой деформации представлены на рис. 49.

При приложении внешнего механического напряжения $\mathbf{X} \parallel [100]$ (при наличии ТД-I с осевой симметрией вдоль $\{100\}$, естественно, будут существовать две группы ТД-I (первая с ориентацией оси ТД-I вдоль $[100]$ и вторая с ориентацией осей ТД-I вдоль $[010]$ и $[001]$). Каждой группе будет соответствовать свое изменение положения основного состояния уровня. Если это так, то, варьируя степень компенсации уровней разных групп ТД-I (как содержанием компенсирующей акцепторной примеси, так и выбором температуры опытов и величины внешней упругой деформации X), можно осуществить усиление либо ослабление линий ЭПР в спектре $NL8$ (представляющую суперпозицию линий от обеих групп ТД-I), соответствующее той или иной группе ТД-I, что и наблюдалось в эксперименте [195]. Знак и величина этих изменений целиком определялись степенью компенсации уровней ТД-I.

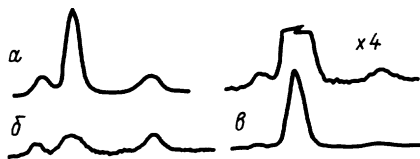


Рис. 46. Спектр $NL8$ при $\mathbf{H} \parallel [110]$ для ТД-I, образующихся под давлением в течение 1.5 ч при 460°C [184]: а - $X = 0$; б - $X = 600$ МПа, $\bar{X} \parallel [110]$; в - $X = 600$ МПа, $\bar{X} \parallel [001]$

Прямая корреляция между ТД-I и центрами $NL8$ наглядно продемонстрирована в работе [184], в которой изучалось влияние одноосного сжатия на образование ТД-I в кремнии. Обнаружено, что под действием одноосного механического напряжения (до 600 МПа) вдоль кристаллографических направлений $[110]$ и $[100]$ при температуре образования ТД-I (460°C) происходит преимущественное выстраивание ТД-I в определенных кристаллографических направлениях. Такая предпочтительная ориентация ТД-I, заданная внешним одноосным сжатием, проследилась в поляризации оптических переходов в спектрах ИК-поглощения, а также в соответствующих эффектах для парамагнитных центров $NL8$ (рис. 46).

Преимущественная ориентация ТД-I происходит в направлениях, перпендикулярных направлению сжатия. Результаты опытов указывают на наличие сильного поля деформации сжатия вдоль $[001]$ вокруг ядра ТД-I, что позволяет судить о структуре ядра ТД-I. Отметим, что в рамках опытов по ЭПР, позволивших однозначно идентифицировать парамагнитные центры, связанные с ТД-I, и описать их структурную симметрию, невозможно установить состав ядра ТД-I, и в частности, показать, какие атомы (O или Si) определяют электрическую активность ТД-I. Такую информацию могут дать исследования спектров ДЭЯР (двойного электронно-ядерного резонанса) в термообработанном кремнии.

Многие модели предполагают центральным атомом ядра ТД-I атом Si [108, 133, 196]. При исследовании ДЭЯР в p -Si(B) ($[O] \cong 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $N_B \cong 4.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), прошедшем отжига при 460°C до 8 ч после предварительного отжига при 770°C в течение 10 мин, показано, что ЭПР спектры всех термодоноров можно представить в виде суперпозиции различных линий, дающей одну узкую линию $NL8$. Впервые исследованы и идентифицированы спектры ДЭЯР, соответствующие пяти типам ТД-I и расположением ядра атомов ^{29}Si в семи оболочках разного радиуса, окружающих ТД-I. Определены изотропная и анизотропная константы СТВ для ряда этих оболочек. Обращено внимание, что величина изотропной константы для ядер первой оболочки падает с уменьшением энергии ионизации ТД-I слабее, чем предсказывает учет поправки из-за потенциала центральной ячейки в приближении эффективной массы для случая, когда первая оболочка соответствует нулевому радиусу. Этот факт и малость анизотропной константы СТВ показывают, что Si, B и C не могут быть в центре ячейки ТД-I. Предполагается, что центром ТД-I является обладающая свойствами донора молекула O_2 . [76].

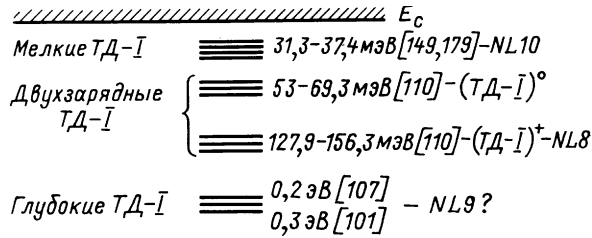


Рис. 47. Уровни ТД-I и соответствующие им парамагнитные центры

Таким образом, с помощью ЭПР удалось обнаружить в термообработанных кислородсодержащих кристаллах Si три основных типа парамагнитных центров (NL8, NL9 и NL10) и в совокупности с данными, полученными с применением других методов (ИК-спектроскопия, DLTS, одноосная упругая деформация и т. п.) подтвердить их прямую связь с ТД-I. Эту связь между парамагнитными центрами и уровнями ТД-I можно представить в виде схемы (рис. 47).

Симметрия термодоноров-I.

Уровни термодоноров-I в условиях одноосной упругой деформации

Совокупностью результатов, описанных в предыдущих двух параграфах, убедительно доказано, что основная часть ТД-I, образующихся в кислородсодержащих кристаллах Si в результате отжига при 450°C, является двухзарядными донорами с энергиями термической ионизации уровней $E_1 \cong 0.06$ и $E_2 \cong 0.14$ эВ. Исследованиями ЭПР установлено, что парамагнитные центры NL8, соответствующие однократно ионизированному состоянию (ТД-I)⁺ двухзарядных ТД-I, обладают симметрией C_{2v} .

В последнее время для изучения структуры ТД-I исследователи используют различные методы в совокупности с внешним воздействием (одноосная упругая деформация, электрическое поле и др.), в результате которых происходит расщепление донорных уровней ТД-I, что дает дополнительную информацию о структуре термодоноров. Так, с помощью спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и одноосного давления было установлено [108], что двухзарядный ТД-I в состоянии (ТД-I)⁺ имеет [100]-осевую симметрию. Причем, симметрия этого дефекта с давлением понижается в следующей последовательности: $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow C_{2v}$, что соответствует структуре межузельного типа.

Из экспериментов по ИК-спектроскопии в совокупности с одноосным давлением сделан вывод, что ТД-I имеет форму, протяженную в направлении [110] [109]. Не исключено, что эти данные имеют прямую связь с результатами по высокоразрешающей электронной микроскопии [58, 196, 197], которые показывают, что кислородные преципитаты, образованные на ранних стадиях преципитации кислорода, являются линейными дефектами, вытянутыми в направлении [110].

На основе анализа полученных экспериментальных результатов предложены различные модели ТД-I. Однако практически все они обладают определенными недостатками. Наиболее совершенной моделью ядра двухзарядных ТД-I является структура со смещенным из узла (так называемая YLID-модель) [108, 198], либо отсутствующим атомом кремния ($O_2 - V$ -модель [82]). Но для подтверждения достоверности этой (либо другой) модели необходимы дополнительные данные о структуре ТД-I. Необходимую информацию можно получить путем изучения зависимости энергии ионизации уровней E_1 и E_2 двухзарядных ТД-I от одноосной упругой деформации. Такие опыты проведены в работе [199]. При изучении влияния отжига при 450 и 650°C на эффекты пьезосопротивления (ρ_x/ρ_0) в образцах, содержащих ТД-I либо ТД-II, были обнаружены довольно сложные зависимости ρ_x/ρ_0 от величины механического напряжения, по сравнению с аналогичными зависимостями для образцов Si, легированных только примесью фосфора [104, 200].

В работе [104] предположили, что такое необычное поведение пьезосопротивления в термообработанных образцах в области давлений $5 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$ Па связано с деформационным "вымораживанием" (для ТД-I) или "генерацией" (для ТД-II) электронов в зону проводимости за счет соответствующих изменений зазоров между донорными уровнями и дном зоны проводимости. Поэтому в условиях частичной ионизации уровней термодоноров (что имеет место при 77 К) давление будет приводить к изменению степени заполнения уровней электронами, что и вызывает соответствующие изменения ρ_x/ρ_0 .

Для проверки высказанного предположения и непосредственного определения количественных изменений энергии ионизации уровней $E_1 \cong 0.06$ и $E_2 \cong 0.14$ эВ двухзарядных ТД-I от величины и направления упругой деформации в [199] использован метод, опробованный для исследования термодоноров [200].

Был выбран кристалл p -Si (В), выращенный по методу Чохральского, содержащий легирующую и сопутствующие примеси в следующих концентрациях: $N_B = 1 \cdot 10^{15}$; $N_P = 2 \cdot 10^{12}$; $[O] = 8.2 \cdot 10^{17}$ и $[C_s] = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Выбор кристалла p -Si определялся двумя основными требованиями: исключить влияние легирующих мелких донорных примесей при изучении свойств ТД-I; получить возможность отдельного исследования уровней E_1 и E_2 двухзарядных ТД-I в перекомпенсированных за счет термодоноров образцах.

Исследуемые образцы отжигали в течение различной длительности (до 100 ч) при 450°C. После отжига 4 ч происходила p - n -конверсия исходных образцов. На рис. 43 (сплошные линии) представлены температурные зависимости концентрации электронов в термообработанных образцах.

При малых временах отжига в зависимости $n_e = f(1/T)$ хорошо наблюдается (рис. 43) только один экспоненциальный наклон с $E_2 = 136$ мэВ, соответствующий глубокому уровню двухзарядных ТД-I (в этом

случае концентрация ТД-I такова, что мелкий уровень E_1 полностью скомпенсирован бором). При больших длительностях отжига (≥ 15 ч) появляется также наклон, соответствующий $E_1 \cong 60$ мэВ для (ТД-I)⁰ (при $t_{отж} = 90$ ч; $E_1 = 64$ мэВ).

Таким образом, соответствующий подбор длительности отжига и температурного интервала для измерений позволяет отдельно изучать поведение донорных уровней E_1 и E_2 при одноосном давлении. Опыты проведены на двух сериях образцов, приготовленных из кристалла с отмеченными выше параметрами и отожженных при 450°C в течение 8 и 90 ч. Образцы первой серии измерялись в интервале $77 \leq T \leq 300$ К, а образцы второй серии измерялись в интервале $40 \leq T \leq 91$ К, где частично ионизированы уровни E_2 либо E_1 соответственно.

На рис. 48 приведено семейство кривых температурных зависимостей концентрации электронов в зоне проводимости при фиксированных значениях механического напряжения $X \parallel [001]$ для одного образца второй серии. Эти зависимости получены из данных по эффекту Холла. При этом Холл-фактор принимался равным 1.

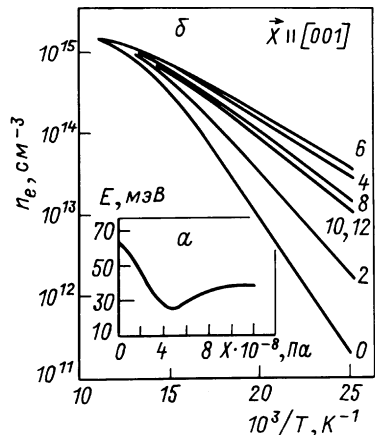
Для проверки адекватности такого подхода, концентрация электронов при некоторых фиксированных значениях X была рассчитана по общей формуле для коэффициента Холла:

$$R = \frac{1}{H} \cdot \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{xy}^2}, \quad (102)$$

где σ_{ij} – компоненты тензора проводимости ($X \parallel J, Z \parallel H, Y \parallel [H \times J]$).

Компоненты σ_{ij} вычислялись по теории анизотропного рассеяния [201] с учетом следующих механизмов рассеяния: на длинноволновых акустических фоновых (с константами деформационного потенциала $\Xi_d = 0.2$ и $\Xi_u = 9.3$ эВ); на междолинных фоновых (с константами взаимодействия равными константам взаимодействия с длинноволновыми акустическими фоновыми, умноженным на 0.15 для фона с характеристической $T_1 = 190$ К и на 2 для фона с $T_2 = 630$ К [202]); на ионизированных примесях.

Рис. 48. Температурные зависимости концентрации электронов в образце p -Si(B) (отжиг 450°C – 90 ч) при различных одноосных деформациях ($j \parallel X \parallel [001]$) (цифры у кривых – величина деформации 10^{-8} Па) [200]: а – зависимость энергии ионизации уровня E_1 ТД-I от величины деформации, полученная из семейства кривых данного рисунка



Для значения напряженности магнитного поля 0.5 Т, при которой проводились измерения, эти расчеты дают значения концентрации электронов, отличающиеся от вычисленных по формуле $R = 1/ep$ не более, чем на 3 %, что находится в пределах экспериментальной ошибки. Следовательно, изменение концентрации электронов в исследуемом образце с давлением связано с изменением положения энергетического уровня термодонора, а не с изменением величины Холл-фактора.

Из семейств кривых (рис. 48), представляющих температурные зависимости концентрации электронов в образцах, измеренных при фиксированных значениях $X = 0; 2 \cdot 10^8; \dots; 12 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$ определяли величину энергии ионизации уровня при каждом значении. Эти данные представлены экспериментальными точками на рис. 49 для обоих уровней E_1 и E_2 для трех ориентаций \mathbf{X} относительно основных кристаллографических направлений, а именно: $\mathbf{X} \parallel [001]; [110]; [111]$. Как видно из рис. 49 (кривая для $\mathbf{X} \parallel [001]$), энергия ионизации мелкого уровня E_1 немонотонно изменяется с давлением, образуя характерный минимум. Такой вид зависимости для донорного центра наблюдается впервые.

Характерное изменение энергетического зазора между дном зоны проводимости и донорным уровнем E_1 отражается и на пьезосопротивлении $\rho_x/\rho_0 = f(X)$ (рис. 50), измеренном при различных фиксированных значениях температуры в интервале $40 \leq T \leq 91 \text{ К}$. Изменение положения мелкого уровня E_1 с давлением проявляется в этих зависимостях более сильно при низких температурах, где приводит даже к подавлению эффекта пьезосопротивления, связанного с переселением электронов в понижающиеся долины зоны проводимости. С увеличением температуры этот эффект становится более слабым и после достижения полной ионизации уровня E_1 исчезает совсем. Однако с полным истощением уровня E_1 при более высоких температурах начинается ионизация более глубокого уровня E_2 , снова приводящая к изменению пьезосопротивления ρ_x/ρ_0 в соответствии с изменением E_2 от X .

Теоретические расчеты изменения энергии ионизации уровней E_1 и E_2 ТД-I проведены в работе [199] с позиций теории эффективной массы (ТЭМ).

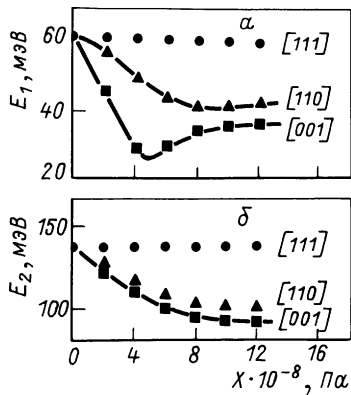
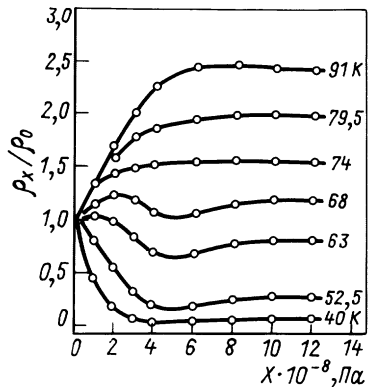


Рис. 49. Зависимость энергии термической ионизации уровней двухзарядных ТД-I в кремнии от величины одноосной упругой деформации [199]. Направления \mathbf{X} обозначены у кривых (точки – эксперимент, сплошные кривые – результаты расчета по модели, предложенной в работе [199]): а – уровень $E_1 = 64 \text{ мэВ}$; б – уровень $E_2 = 136 \text{ мэВ}$

Рис. 50. Зависимость пьезосопротивления от величины одноосной деформации ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{X} \parallel [001]$) для образца из кристалла p -Si(B), прошедшего отжиг при 450°C (90 ч), при различных температурах измерения [200], К: 1 – 40; 2 – 52,5; 3 – 63; 4 – 68; 5 – 74; 6 – 79,5; 7 – 91



Для донорных центров замещения (P и As) в Si было рассчитано [203] изменение энергии ионизации с использованием теории, развитой в [204]. Для использования этой теории, развитой для симметрии центра T_d , в случае симметрии C_{2v} , которой обладают ТД-I, необходимо в матрицу долин-орбитального взаимодействия ввести поправки, понижающие симметрию с T_d до C_{2v} [205]. Вводя соответствующие добавки, можно попытаться описать зависимости энергий уровней ТД-I от одноосной деформации \mathbf{X} [199].

Для донорных центров замещения в кремнии матрица долин-орбитального взаимодействия в условиях одноосной деформации при $\mathbf{X} \parallel [001]$ имеет вид:

$$-H_{VO} = \begin{vmatrix} a & (1+\delta) \cdot \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ (1+\delta) \cdot \Delta & a & \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & b & (1+\delta) \cdot \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & (1+\delta) \cdot \Delta & b & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & b & (1+\delta) \cdot \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & (1+\delta) \cdot \Delta & b \end{vmatrix}, \quad (103)$$

где $a = -2/3 \cdot S' \Xi_u^* X$; $b = 1/3 \cdot S' \Xi_u^* X$; $S' = S_{11} - S_{12} = 9.8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ [206]; Ξ_u^* – деформационный потенциал центра; X – давление; Δ и δ – характеристики расщепления основного состояния на синглет (A), дублет (E) и триплет (T) за счет долин-орбитального взаимодействия в недеформированном кристалле (расщепление (A-E) составляет 6Δ , (E-T) – $2\delta\Delta$).

Рассмотрим различные варианты взаимной ориентации ТД-I и внешней одноосной деформации $\mathbf{X} \parallel [001]$. Пусть ТД-I смещен вдоль [001]. Внутреннее смещающее напряжение отличается от внешнего неэквивалентностью энергетического сдвига долин, расположенных на антипараллельных осях. Эти вклады отличаются по знаку. Для простоты

положим, что сдвигающее усилие во всех шести направлениях одинаково и равно x . Для направлений $[001]$ и $[00\bar{1}]$ эти добавки по аналогии составляют $+2/3 \cdot S' \Xi^*_{\nu} x$ и $-2/3 \cdot S' \Xi^*_{\nu} x$ соответственно. Для долин $[0\bar{1}0]$, $[010]$, $[\bar{1}00]$, $[100]$ внутреннее напряжение $x \parallel [001]$ симметрично и добавка составит $+1/3 \cdot S' \Xi^*_{\nu} x$.

Полагая равновероятными все направления смещения, можно составить матрицы, аналогичные (103), для любой взаимной ориентации \mathbf{X} и \mathbf{x} . Для случаев $\mathbf{x} \parallel [001]$ и $\mathbf{X} \parallel [001]$ матрица имеет вид:

$$-H_{VO} = \begin{vmatrix} a-2\varepsilon & (1+\delta) \cdot \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ (1+\delta) \cdot \Delta & a+2\varepsilon & \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & b+\varepsilon & (1+\delta) \cdot \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & (1+\delta) \cdot \Delta & b+\varepsilon & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & b+\varepsilon & (1+\delta) \cdot \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & (1+\delta) \cdot \Delta & b+\varepsilon \end{vmatrix}, \quad (104)$$

где $\varepsilon = +1/3 \cdot S' \Xi^*_{\nu} x$.

Очевидно, что этот случай эквивалентен направлению смещения $\mathbf{x} \parallel [001]$, так как при этом происходит последовательная перестановка двух строк и двух столбцов матрицы (104). Рассмотрим случай $\mathbf{x} \parallel [010]$. Добавки в энергию эллипсоидов составляют для $[001]$; $[00\bar{1}]$; $[100]$; и $[\bar{1}00]$ $+\varepsilon$, для $[010]$ и $[0\bar{1}0]$ -2ε и $+2\varepsilon$ соответственно. В этом случае матрица (103) имеет вид:

$$-H_{VO} = \begin{vmatrix} a+\varepsilon & (1+\delta) \cdot \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ (1+\delta) \cdot \Delta & a+\varepsilon & \Delta & \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & b+2\varepsilon & (1+\delta) \cdot \Delta & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & (1+\delta) \cdot \Delta & b-2\varepsilon & \Delta & \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & b+\varepsilon & (1+\delta) \cdot \Delta \\ \Delta & \Delta & \Delta & \Delta & (1+\delta) \cdot \Delta & b+\varepsilon \end{vmatrix}. \quad (105)$$

Легко показать, что матрицы, описывающие случаи $\mathbf{x} \parallel [010]$; $[100]$ и $[\bar{1}00]$, сводятся к виду (105).

Решая задачу на собственные значения, составляем секулярные уравнения, соответствующие матрицам (104) и (105). Для простоты полагаем $\delta = 0$. Как будет видно далее, такое упрощение является допустимым, поскольку возможное расщепление $E-T$ составило бы малую долю расщепления, вносимого внутренним напряжением x .

Решая секулярные уравнения, составленные на основании (104) и (105) относительно энергии E , приходим к системе уравнений:

$$\begin{aligned}
& -E^3 + E^2(\varepsilon + 3b + 3\Delta) + E(4\varepsilon^2 - 4\varepsilon b - 12b\Delta + 9\Delta^2) + 4\varepsilon b^2 - 4b^3 - \\
& -4\varepsilon^3 + 4\varepsilon^2 b + 12b^2\Delta - 12\varepsilon^2\Delta - 15b\Delta^2 - \varepsilon\Delta^2 + 5\Delta^3 = 0; \\
& (-b - E + \varepsilon - \Delta)^3 = 0;
\end{aligned} \tag{106}$$

$$\begin{aligned}
& E^4 + E^3(b - 2\varepsilon - 2\Delta) + E^2(-3b^2 - 3\varepsilon b - 3\varepsilon^2 - 3b\Delta + 2\varepsilon\Delta - 12\Delta^2) + \\
& + E(-5b^3 + 6\varepsilon^2 b + 8\varepsilon^3 + 4\varepsilon b\Delta - 9b\Delta^2 + 10\varepsilon\Delta^2 - 14\Delta^3) + 9\varepsilon^2 b^2 - \\
& - 2b^4 - b^3\varepsilon - 4\varepsilon^4 - 4\varepsilon^3 b + b^3\Delta - 8\varepsilon^3\Delta - 4\varepsilon^2 b\Delta + 2\varepsilon b^2\Delta - 3b^2\Delta^2 + \\
& + 7\varepsilon b\Delta^2 + 11\varepsilon^2\Delta^2 + 6\varepsilon\Delta^3 - 5b\Delta^3 - 5\Delta^4 = 0; \\
& E - \varepsilon + b + \Delta = 0; \quad E - \varepsilon - 2b + \Delta = 0.
\end{aligned} \tag{107}$$

Решение этих систем уравнений дает зависимость энергии различных уровней от одноосного давления при $\mathbf{X} \parallel [001]$.

Аналогичным образом можно построить матрицы долин-орбитального взаимодействия для $\mathbf{X} \parallel [110]$. Решение секулярных уравнений для этих матриц приводит к системам уравнений, аналогичным (106) и (107), с заменой b на $b/2$. Эта замена свидетельствует о том, что одноосное давление вдоль направления [110] адекватно растяжению вдоль [001] с усилием, в 2 раза меньшим. Решение таких систем уравнений с постановкой $-b/2$ вместо b дает зависимости энергии различных уровней от давления при $\mathbf{X} \parallel [110]$.

Учитывая то, что энергетический зазор между нижайшим состоянием и остальными энергетическими уровнями при достаточно низких температурах намного превышает kT , можно утверждать, что нижайшее состояние является основным и именно его поведение будет определять электронные свойства кристалла. На рис. 51 представлены зависимости энергии нижайшего состояния уровня $\varepsilon_1 = 0.064$ эВ ТД-I, поразному ориентированных относительно $\mathbf{X} \parallel [001]$. Видно, что после снятия ориентационного вырождения (в точке $X = 0$) с приложением одноосной деформации эти зависимости (E' и E'') имеют различный вид. Зная характер расщепления дна зоны проводимости при приложении одноосной деформации [207] при $\mathbf{X} \parallel [001]$ (рис. 51, кривые $E_{1,2}$; $E_{3,6}$) и учитывая переходы лишь с основного состояния в понижающиеся долины (рис. 51, кривая $E_{1,2}$), можно определить зависимость энергии ионизации ТД-I от величины одноосной деформации. При этом воспользуемся формулой:

$$E_{\varepsilon\phi\phi} = -kT \ln \left\{ 1 / (n_1 + n_2) [n_1 \cdot \exp(-E' / kT) + n_2 \cdot \exp(-E'' / kT)] \right\}, \tag{108}$$

где E' и E'' – энергии ионизации для ориентаций смещения ТД-I в направлениях [001] и [010], [100] соответственно, n_1 и n_2 – доля тех и других ТД-I в общем количестве.

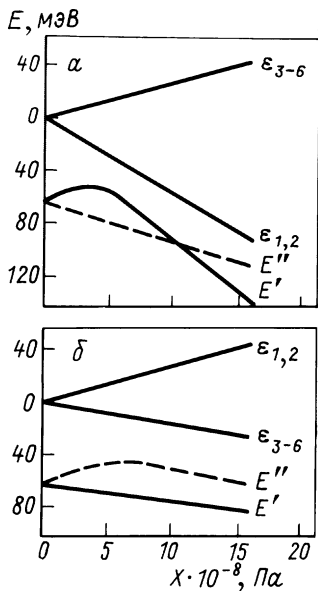


Рис. 51. Зависимость изменения энергии основного состояния уровня $E_1 = 64$ мэВ ТД-I от взаимной ориентации одноосного \mathbf{X} и внутреннего давления \mathbf{x} [199]: $a - \mathbf{X} \parallel [001]$, $\delta - \mathbf{X} \parallel [110]$ ($E - \mathbf{X} \parallel [001]$; $E'' - \mathbf{x} \parallel [010]$ и $\mathbf{x} \parallel [100]$; $\epsilon_{1,2}$; ϵ_{3-6} - расщепления дна зоны проводимости при приложении одноосной деформации X согласно работе [207])

Полагая равновероятными все направления смещения, легко увидеть, что $n_1 + n_2 = 6$; $n_1 = 2$; $n_2 = 4$. Полученная зависимость $E_1(X)$ приведена на рис. 49, кривая 1. При этом наилучшее совпадение кривой с экспериментальными результатами происходит при следующих значениях параметров: $\Delta = 2.1$ мэВ, $\epsilon = 16.6$ мэВ, $\Xi_{u[001]}^{*[001]} = 11.8$ эВ и $\Xi_{u[010]}^{*[001]} = \Xi_{u[100]}^{*[001]} =$

$= 4.7$ мэВ (верхний индекс указывает направление одноосной деформации \mathbf{X} , нижний - ориентацию смещения ТД-I).

Аналогичным образом получена зависимость энергии ионизации E_1 от X при $\mathbf{X} \parallel [110]$ (рис. 49, кривая 2). В этом случае теоретическая кривая хорошо согласуется с экспериментом при $\Delta = 3.7$ мэВ, $\epsilon = 15.6$ мэВ, $\Xi_{u[001]}^{*[110]} = 7.2$ мэВ и $\Xi_{u[010]}^{*[110]} = \Xi_{u[100]}^{*[110]} = 13.6$ мэВ.

Отметим, что в обоих случаях величины энергетического смещения ϵ , обусловленного структурой термодоноров-I, достаточно близки. Сравнение расчетных зависимостей энергии ионизации для уровня E_1 с экспериментальными ее значениями (рис. 49) показывает, что модель расчета, предложенная в [204] для центров замещения в кристаллах кремния и развитая в данной работе для ТД-I, обладающих симметрией C_{2v} , хорошо описывает их электронные свойства при приложении одноосного давления.

Величины долин-орбитального расщепления Δ и энергетического сдвига ϵ , обусловленного внутренним давлением \mathbf{x} в обоих случаях ($\mathbf{X} \parallel [001]$ и $\mathbf{X} \parallel [110]$) достаточно хорошо согласуются между собой. Из этого сравнения также следует, что деформационный потенциал Ξ_u^* , описывающий энергетическое смещение уровней ТД-I при приложении одноосного давления, носит тензорный характер и зависит от взаимной ориентации \mathbf{X} и \mathbf{x} . Здесь, очевидно, можно говорить об эффективном деформационном потенциале по аналогии с эффективной массой.

Применение предложенного метода расчета для глубокого уровня ТД-I с $E_2 = 136$ мэВ показало, что, во-первых, при $\mathbf{X} \parallel [001]$ согласование теоретических и экспериментальных результатов для зависимости $E_2 = f(X)$ достигается при значениях параметров: $\Delta = 14$ мэВ; $\varepsilon = 29$ мэВ; $\Xi_{\text{ц}[001]}^{*[001]} = 12.4$ эВ и $\Xi_{\text{ц}[100]}^{*[001]} = 4.7$ эВ; во-вторых, удовлетворительного совпадения теоретических и экспериментальных данных при $\mathbf{X} \parallel [110]$ получить не удастся, что, по-видимому, связано с некоторыми ограничениями при применении модели эффективной массы для описания электронных свойств глубоких донорных уровней.

В работе [109] были проведены исследования ИК-поглощения в условиях одноосной деформации, обусловленного (ТД-I)⁰. Результаты этой работы подтверждают применимость разработанного метода расчета [199] для описания свойств ТД-I при приложении одноосного давления. В частности, снятие ориентационного вырождения основного состояния E_1 с давлением, обнаруженное в работе [109], объясняется различной зависимостью E_1 от X для (ТД-I)⁰, по-разному ориентированных относительно направления \mathbf{X} , что наглядно показано на рис. 51 (кривые E' и E'').

Предложенная модель расчета изменения энергий ионизации ТД-I при одноосной деформации [199], хорошо описывающая экспериментальные результаты (особенно для мелкого уровня ТД-I с $E_1 = 64$ мэВ), свидетельствует в пользу моделей ТД-I, обладающих C_{2v} -симметрией (например, YLID-модели ТД-I, [108, 198]). В то же время такая методика расчета применима и к другим моделям [133, 196], в которых смещение центральной ячейки ТД-I описывается подобным образом.

Как отмечалось выше, для расшифровки структуры ТД-I изучались характерные спектроскопические свойства этих центров при наличии одноосной упругой деформации также с использованием и других методик: ЭПР [184, 195], DLTS [108, 208], ИК-спектроскопии [109, 209]. Наиболее информативными оказались исследования ТД-I по ИК-спектроскопии, так как в этом случае удастся проследить за поведением различных комплексов ТД-I в отдельности, что невозможно осуществить в эффекте Холла, DLTS, ЭПР, так как эти методики усредняют набор центров.

Опишем особенности спектроскопических свойств ТД-I, обнаруженные методом ИК-спектроскопии в условиях одноосного сжатия. Детальному освещению этих результатов и сравнению их с данными, полученными по DLTS и ЭПР, при одноосном давлении, посвящена обзорная работа [210]. В ИК-спектрах наблюдаются две группы линий [83, 110, 135].

Изучение поведения этих спектров от температуры и компенсации кристаллов [105, 135] показало, что эти группы соответствуют (ТД-I)⁰ и (ТД-I)⁺ зарядовым состояниям двойного донора.

Большое число линий наблюдается в спектре ИК-поглощения не из-за уникальности (сложности) дефекта ТД-I, а определяется существованием набора комплексов ТД-I с регулярно изменяющейся энергией

основного состояния. В общем случае наблюдается девять различных гелиеподобных серий в спектре ИК-поглощения.

Прежде чем перейти к описанию особенностей ИК-спектров ТД-I в условиях одноосной упругой деформации, напомним основные положения теории эффективной массы (ТЭМ) для мелких доноров, которые будут необходимы для понимания материала. Более полное изложение этих положений представлено в работах [211, 212].

Кремний – многодолинный полупроводник с шестью эквивалентными минимумами зоны проводимости вдоль направления $\{001\}$ в k -пространстве. Волновая функция для связанного донорного электрона в кремнии представляет собой линейную комбинацию водородоподобных функций, связанных с каждой из долин зоны проводимости и записывается как

$$\psi(r) = \sum_{j=1}^6 \alpha_j F_j(r) \rho_j(r), \quad (109)$$

где $\rho_j(r)$ – Блоховская функция; $F_j(r)$ – водородоподобная огибающая функция, связанная с j -той долиной зоны проводимости.

Линейная комбинация волновых функций долин выбирается соответственно точечной симметрии дефекта. Для T_d точечной симметрии долин-орбитальное взаимодействие связанного электрона с центральным ячейкой вызывает расщепление $1s$ состояния на синглет A_1 , дублет E и триплет T_2 . Для всех доноров в состоянии замещения в Si или Ge A_1 является основным состоянием. Если симметрия центра ниже, чем T_d как в случае ТД-I, вырождение основного состояния может дальше понижаться.

Неприводимые представления (и структура долин зоны проводимости) $1s$ состояний могут быть определены при приложении одноосного давления X [213]. Вырождение зоны проводимости при наличии X снимается, что следует из теории деформационного потенциала. И если ТЭМ применима для данного центра, тогда связанные состояния в случае pr возбужденных состояний жестко смещаются за долинами зоны проводимости. Для $1s$ состояний матрица Гамильтониана, которая включает долин-орбитальное взаимодействие и одноосное давление, должна быть диагонализирована. Для T_d точечной симметрии $1s$ (A_1) $\rightarrow pr$ переходы расщепляются на дублет (поскольку pr возбужденные состояния расщепляются как зона проводимости), $1s(E) \rightarrow pr$ переходы расщепляются на триплет, и $1s(T_2) \rightarrow pr$ переходы не расщепляются.

ТД-I (основная их часть) являются двойными донорами с сериями Ридберга для поглощения как в случае нейтрального (ТД-I) 0 , так и для однократно ионизированного (ТД-I) $^+$ зарядовых состояний. Предсказанная по ТЭМ величина энергии основного состояния (ТД-I) 0 корректируется умножением на отношение энергии ионизации атома гелия к энергии ионизации атома водорода [181]. Для однократно ионизированного зарядового состояния (ТД-I) $^+$, водородоподобные уровни энер-

гии по ТЭМ умножаются на коэффициент равный 4. Вычисленные по ТЭМ, согласно данным [181], энергии основного состояния для $(\text{TД-I})^+$ и $(\text{TД-I})^0$, как отмечалось выше, составили 126 и 56 мэВ соответственно. Эксперимент [110] дает величины энергий основного состояния $(\text{TД-I})^0$ в интервале от 69.3 до 53 мэВ и для $(\text{TД-I})^+$ – в интервале 156.3–127.9 мэВ. Сравнение показывает, что оба интервала находятся в хорошем согласии с предсказаниями ТЭМ для ТД-I как гелиеподобного донора.

На рис. 52 показаны спектры ИК-поглощения при одноосном сжатии X для некоторых переходов нейтрального зарядового состояния кислородных ТД-I. При $X \parallel [001]$ расщепление в спектре отсутствует. В случае $X \parallel [111]$ происходит расщепление на дублет. Для $X \parallel [110]$ и оси наблюдения $[001]$ переходы $1s \rightarrow 2p^\pm$ расщепляются на триплет, тогда как $1s \rightarrow 2p_0$ переходы не расщепляются.

Отсутствием расщепления спектральных кривых при $X \parallel [001]$ для $(\text{TД-I})^0$ заметно отличается от поведения $1s - (A_1)$ основного состояния доноров замещения в кремнии. Небольшое расщепление наблюдалось для направлений деформации вдоль $[111]$ и $[110]$. Отсутствие расщепления для $1s \rightarrow np$ переходов при $X \parallel [001]$ подобно поведению переходов $1s (T_2)$ состояний для T_d точечной симметрии $[210]$ и может быть объяснено в рамках ТЭМ. Основное состояние расщепляется точно так же, как и возбужденные состояния, и междолинные переходы запрещены. Таким образом энергии переходов не изменяются. Донорный комплекс ТД-I имеет точечную симметрию ниже, чем T_d , что подтверждено рядом экспериментов.

Одинаковое расщепление основного и возбужденного состояний сохраняется для точечной симметрии ниже, чем T_d , при условии, что волновая функция основного состояния образована из пары долин зоны проводимости. Небольшие расщепления при $X \parallel [111]$ и $X \parallel [110]$, показанные на рис. 52, не объясняются ТЭМ. Эти расщепления являются свидетельством существования дисторсии волновой функции, соответствующей ТЭМ, определяемой анизотропией структуры кисло-

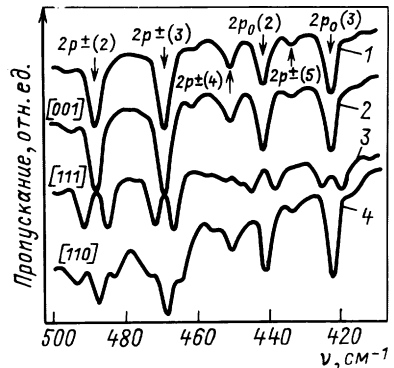


Рис. 52. Особенности поглощения для $(\text{TД-I})^0 [210]$: 1 – $X = 0$; 2 – $X = 2 \cdot 10^8$ Па для $X \parallel [001]$ и оси наблюдения $[110]$; 3 – $X \parallel [111]$ и оси наблюдения $[110]$; 4 – $X \parallel [110]$ и оси наблюдения $[001]$ (направления приложения X указаны на спектрах; $T_{\text{изм}} = 25$ К)

родного донорного комплекса ТД-I. Добавочная дисторсия увеличивает ориентационное вырождение, которое снимается приложенным давлением X [214]. В работе [210] определено, что параметры расщепления, показанные на рис. 52, являются характерными для C_{2V} симметрии. Смещение частоты Δ при одноосном давлении отдельной C_{2V} компоненты [214] дается выражением:

$$\Delta = A_2 \cdot \sigma_{xx} + A \cdot \sigma_{yy} + A_1 \cdot \sigma_{zz} + 2A_3 \cdot \sigma_{xy}, \quad (110)$$

где σ_{ij} – компоненты тензора деформации, A_n – компоненты пьезоспектроскопического тензора.

По данным [210] $A_1 = A_2 = 0$, $A_3(1) = 6.12 \cdot 10^{-9}$; $A_3(2) = 3.67 \cdot 10^{-9}$; $A_3(3) = 2.86 \cdot 10^{-9}$ и $A_3(4) = 2.24 \cdot 10^{-9}$ мэВ \cdot (Н/м²)⁻¹ для кислородных комплексов (ТД-I)₁₋₄. Параметры расщепления явно подтверждают C_{2V} симметрию (ТД-I)⁰ вплоть до четвертого донорного комплекса. Большое количество линий затрудняет установление зависимости от давления комплексов с номерами выше 4.

Хотя расщепление основного состояния, описываемого ТЭМ, не может быть замечено по расщеплению спектров, однако статистика заселенности при давлении может быть использована для проверки вырождения основного состояния и величины расщепления за счет давления.

Изучая для (ТД-I)⁰ ИК-спектры (и заселенности уровней) при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{X} \parallel [001]$ при различных температурах в интервале 20–65 К (с повышением температуры от 20 до 65 К, и с понижением от 65 до 20 К с приложенным давлением X) авторы [210] пришли к заключению, что результаты таких опытов не соответствуют вырожденному состоянию (типа $1s(T_2)$), а являются доказательством орбитально невырожденного состояния для ориентационно неэквивалентного набора дефектов.

Оценив из эксперимента расщепление основного состояния кислородного комплекса (ТД-I)⁰ с давлением $E_{(ТД-I)^0}/dX = 0.85 \cdot 10^{-7}$ мэВ \cdot (Н/м²)⁻¹ и сравнив его с расщеплением зоны проводимости $E_{CB}/dX = 0.88 \cdot 10^{-7}$ мэВ \cdot (Н/м²)⁻¹ (что следует из деформационного потенциала), авторы работы [210] подтвердили свое предположение о равенстве этих величин и вытекающее из этого заключение, что кислородный донор (ТД-I)⁰ имеет основное состояние, образованное из волновых функций, связанных с одной парой долин зоны проводимости.

Для (ТД-I)⁰, т. е. для дефектов с симметрией C_{2V} , можно показать, используя теоретикогрупповой анализ, как волновая функция, полученная из пары долин зоны проводимости вдоль оси C_2 дефекта, образует основное состояние.

На рис. 53 показана схематическая диаграмма набора C_{2V} дефектов для $\mathbf{X} \parallel [110]$ и оптической оси наблюдения вдоль $[001]$. Четыре ориентации дефектов, отмеченные A , являются эквивалентными при приложении X и характеризуются основной центральной компонентой в спектре поглощения (рис. 53, б). Ориентациям дефектов B и C соответствуют боковые компоненты полос поглощения.

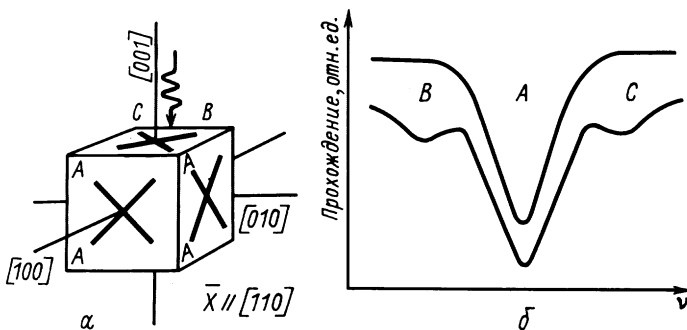


Рис. 53. Схематическое изображение набора C_{2v} – дефектов при деформации вдоль $[110]$ и оси наблюдения $[001]$; (а) и форма спектральной линии для переходов $1s \rightarrow 2p_0$ (верхняя кривая) и $1s \rightarrow 2p_{\pm}$ (нижняя кривая) (б) (компоненты обозначены в соответствии с ориентацией дефектов (а) $[210]$)

Дефекты B и C имеют моменты перехода вдоль $[001]$ для $1s \rightarrow 2p_0$ переходов и поэтому не могут поглощать свет вдоль направления $[001]$. $1s \rightarrow 2p_{\pm}$ переходы для B и C имеют моменты перехода перпендикулярно к оси $[001]$ и поэтому будут давать боковые полосы в спектрах поглощения. Эти аспекты модели пары долин вдоль оси Z для основного состояния подтверждаются в спектре рис. 52. Дихроизм при $X \parallel [110]$ ясно показывает, что основное состояние $(TD-I)^0$ сконструировано из пары долин зоны проводимости вдоль оси C_2 кислородного дефекта.

Анализ ИК-спектров переходов $1s \rightarrow 2p_0$ и $1s \rightarrow 2p_{\pm}$ для однократно ионизированных $TD-I$, т. е. для зарядового состояния $(TD-I)^+$, показал, что при $X \parallel E \parallel [001]$ расщепление в спектре также отсутствует, как и в случае $(TD-I)^0$. Это указывает на то, что основное состояние $(TD-I)^+$ также сконструировано из пары долин зоны проводимости, аналогично основному состоянию $(TD-I)^0$.

Наблюдаемые малые расщепления для $(TD-I)^+$ под давлением в случае $X \parallel [111]$ и $X \parallel [110]$, возникающие из-за отклонения от ТЭМ, более сложны, чем для $(TD-I)^0$ из-за расщепления $1s \rightarrow p_{\pm}$ полос при нулевом давлении, которые имеют ту же величину, что и расщепление за счет давления. Необходимую информацию о параметрах расщепления из-за сложности спектра удастся получить лишь в опытах с поляризованным светом.

На рис. 54 показаны спектры для поляризованного света при повышенной температуре (70 К), $X = 2.84 \cdot 10^8$ Н/м² и $X \parallel [001]$. Для $E \parallel X$ хорошо наблюдаются только переходы $1s(.) \rightarrow 2p_0$, а для $E \perp X$ только $1s(.) \rightarrow 2p_{\pm}$.

Переходы $1s \rightarrow np_{\pm}$ для $(TD-I)^+$ уже расщеплены при $X = 0$. Это ре-

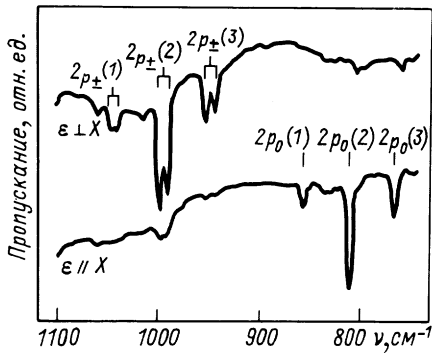


Рис. 54. ИК-поглощения для $(\text{TD-I})^+$ при 70 К и $\mathbf{X} \parallel [001] [210]$; $X = 2,84 \cdot 10^8$ Па; переходы начинаются с $1s_{(-)}$ состояния (в скобках - номера кислородных термодоноров)

зультат расщепления pr_{\pm} -возбужденных состояний, а не основного состояния, так как они не одинаковы для различных главных квантовых чисел n , для одного и того же донорного комплекса ($3p_{\pm}$ расщепляются в четыре раза меньше, чем $2p_{\pm}$ для одного и того же комплекса [110]).

По виду расщепления при $\mathbf{X} \parallel [111]$ и $\mathbf{X} \parallel [110]$ в [210] определена C_{2V} анизотропия $(\text{TD-I})^+$ и показано, что p_{\pm} расщепление при $X = 0$ является следствием C_{2V} симметрии.

Таким образом, комбинируя методику ИК-поглощения с методикой одноосной упругой деформации X при изучении двухзарядных ТД-I в кристаллах Si, удалось показать [210], что невзирая на то, что энергии связи основного состояния для кислородного донорного комплекса близки к предсказанным по ТЭМ (для обоих зарядовых состояний $(\text{TD-I})^0$ и $(\text{TD-I})^+$), низкая симметрия ТД-I приводит к большому числу новых эффектов (в частности, к расщеплению спектров при наличии давления, а в случае $(\text{TD-I})^+$ и при $X = 0$). Тип расщепления соответствует C_{2V} анизотропии ТД-I.

Наряду с ИК-спектроскопией, для установления симметрии центров ТД-I использовались и другие методики в совокупности с одноосной упругой деформацией X (DLTS [108, 208], ЭПР [195]).

Метод DLTS был использован для изучения симметрии дефектов. В работе [215] впервые использован метод DLTS с внешним возбуждением поляризованным светом для изучения свойств и структуры дивакансионного дефекта при деформации. Затем в [216] одноосное давление с DLTS эффективно использовано для определения свойств кислородно-вакансионного дефекта. В более ранних исследованиях по DLTS [79, 217] показано, что двухзарядные ТД-I характеризуются двумя уровнями с энергетическим положением в запрещенной зоне Si $E_C = 0.07$ эВ, $[(\text{TD-I})^0 \rightarrow (\text{TD-I})^+]$ и $E_C = 0.15$ эВ $[(\text{TD-I})^+ \rightarrow (\text{TD-I})^{++}]$. Применение одноосной деформации [208], а также деформации и электрического поля [108] в дополнение к методу DLTS, позволило успешно исследовать симметрию двухзарядных ТД-I и предположить ряд моделей ядра этих центров.

Аналогичные результаты получены в опытах по изучению особенностей спектров DLTS при одноосном давлении для (ТД-1)⁺ в [208] и [108]. Основной результат представлен на рис. 55, где показаны спектры DLTS для уровня $E_C = 0.15$ эВ для случаев $\mathbf{X} \parallel [001]$, $[110]$ и $[111]$ (величины давлений указаны в подписи к рисунку).

Из рис. 55 видно, что спектры DLTS при $\mathbf{X} \parallel [001]$ и $[110]$ расщепляются (наблюдается два пика), а при $\mathbf{X} \parallel [111]$ не расщепляются (имеют вид исходного спектра при $X = 0$). Отношение высот пиков (более мелкого к глубокому) $\approx 2:1$ и $1:2$ для $\mathbf{X} \parallel [001]$ и $\mathbf{X} \parallel [110]$ соответственно.

Следует заметить, что DLTS измерения отличаются от оптических измерений (ИК-поглощения) при подобных условиях тем, что процесс термической эмиссии будет всегда выбирать самый низколежащий минимум зоны проводимости. Следовательно, расщепление спектров DLTS является следствием двух отдельных расщеплений, вызванных приложенным давлением X : одного вследствие расщепления минимума зоны проводимости и второго вследствие изменений в основном состоянии кислородного донора. Отсутствие движения пика DLTS при $\mathbf{X} \parallel [111]$ (рис. 55) доказывает отсутствие расщепления как для минимумов зоны проводимости, так и для основного состояния ТД-1.

В отличие от ИК-спектроскопии, термоионизационные переходы не подчиняются междолинным правилам отбора, так что расщепление основного состояния наблюдается прямо как расщепление спектральных линий. Термоионизационные переходы происходят с расщепленного давлением основного состояния на нижайшие долины зоны проводимости. Переходы с обеих компонент основного состояния даже для расщепления давлением больше kT согласуются с ориентационно неэквивалентным набором дефектов, а не с вырожденным основным состоянием, расщепленным давлением. Ориентационная зависимость расщепления и отношения высоты пиков согласуются с расщеплением основного состояния, сконструированного из одной пары долин зоны проводимости.

Обработка и анализ спектров DLTS при наличии X и электрического поля (сильную зависимость от электрического поля проявляет уровень

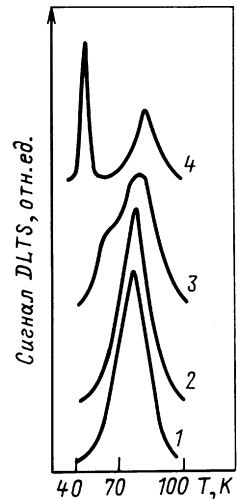


Рис. 55. Спектры DLTS при одноосном давлении для (ТД-1)⁺ ($E_C = 0.15$ эВ): 1 - $X = 0$; 2 - $\mathbf{X} \parallel [111]$, $X = 4.59 \cdot 10^8$ Па; 3 - $\mathbf{X} \parallel [110]$, $X = 6.95 \cdot 10^8$ Па; 4 - $\mathbf{X} \parallel [001]$, $X = 6.35 \cdot 10^8$ Па; концентрация ТД-1 $\approx 7 \cdot 10^{14}$ см⁻³; ось наблюдения $[110]$ [108]

(ТД-1)⁺ [169]) в [108] позволили заключить, что кислородный донор ТД-1 имеет микроскопическую структуру межузельного типа с осевой симметрией в направлении [100]. Деформационные потенциалы, определенные из спектров, показанных на рис. 55, составили: 9.5 ± 0.5 эВ для минимумов зоны проводимости, что неплохо согласуется с 8.8 эВ [207] и 14.3 ± 1 эВ для кислородного донора.

Хорошее соответствие результатов расщепления спектров DLTS [108, 208] под давлением и термоионизационных экспериментов, выполненных с использованием ИК-поглощения [210]; показывают, что обе методики исследуют один и тот же дефект. Прямое наблюдение расщепления спектра DLTS для ТД-1 ($E_C = 0.15$ эВ) подтверждает интерпретацию ИК-данных, предложенную в [210]. Проведем сопоставление этих данных также с ЭПР-исследованиями ТД-1.

Впервые парамагнитный центр *NL8*, обладающий *g*-тензором с C_{2v} симметрией, был обнаружен в кристаллах *p*-Si(B), выращенных по методу Чохральского, после отжига при 450°C [102]. Позднее этот центр был идентифицирован как двухзарядный термодонор ТД-1 в состоянии (ТД-1)⁺. ЭПР-линия для этого центра представляет набор компонент, каждая из которых связана с определенной ориентацией ТД-1 (рис. 46). Одноосным давлением можно осуществить дополнительное расщепление энергий ориентационно неэквивалентных дефектов.

Вызванное давлением расщепление обнаруживается в ЭПР по преимущественной заселенности дефектов, смещенных вниз по энергии и последующему изменению относительных интенсивностей компонент (благодаря анизотропии *g*-фактора) ЭПР-линии [195]. Это подобно использованию статистики заселенностей в ИК-измерениях для измерения расщепления основного состояния. Но так как ЭПР-измерения не могут быть проведены при повышенных температурах, когда верхние компоненты основного состояния могут быть термически ионизованы (образец становится проводящим), частичная заселенность термодоноров может быть достигнута в этих условиях компенсацией, как это и было осуществлено в работе [195]. Затем при приложении к таким образцам одноосного давления при температурах, когда электроны могут перераспределяться среди различных (по ориентации) дефектов посредством термической ионизации и последующего захвата, преимущественно заселенными в частично, компенсированных образцах оказываются дефекты с наименьшей энергией. Зная величину компенсации и результаты измерений изменения заселенности ориентационно эквивалентных дефектов, из статистики заселенности основного состояния может быть получена величина расщепления, вызванная давлением. В работе [195] обнаружено, что максимальная величина введенного давлением перераспределения достигается при 50 К и согласуется с величиной расщепления от *X*, ожидаемой из модели пары долин для основного состояния.

Несмотря на то, что в ЭПР наблюдались и эффекты, которые не входят простого объяснения в рамках этой модели, вызванное давлением перераспределение при 50 К согласуется с термоионизационными

измерениями в опытах с ИК-поглощением и расщеплением приложенным одноосным давлением сигнала DLTS. Согласуются также C_{2V} анизотропия g -фактора ЭПР линии с C_{2V} симметрией ТД-I, обнаруженной в опытах по ИК-поглощению и DLTS.

Разрушение термодоноров-I

Начиная с первых работ [96, 144] по изучению электрических свойств и кинетики образования ТД-I, исследователей интересовали и вопросы термической стойкости кислородных доноров. Поэтому уже в ранних исследованиях содержались результаты по разрушению (аннигиляции) ТД-I с помощью отжига при повышенных температурах ($\geq 550^\circ\text{C}$). Изучение кинетики разрушения ТД-I позволило получить дополнительные сведения о свойствах и природе термодоноров: определить энергии активации процессов разрушения ТД-I и сравнить с энергией активации процессов образования ТД-I, установить количественные соотношения между числом разрушенных ТД-I и концентрацией восстановленного кислорода в межузельном состоянии в твердом растворе кремний-кислород. Результат этих исследований – дополнительное подтверждение кислородно-кластерной модели ТД-I.

Развитию этих исследований способствовали также требования потребителей монокристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского, найти способы устранения ТД-I (и связанного с ними изменения удельного сопротивления по длине слитка, образующихся во время роста кристалла). При изучении процессов аннигиляции ТД-I в основном применяются два способа нагрева образца Si, содержащего ТД-I: обычный отжиг в печи накаливания и быстрый отжиг (БО) с использованием энергии галогенных ламп либо электронных пучков. Типичная схема установки для БО описана в работе [218].

Преимуществом БО перед обычным отжигом в печи накаливания является то, что за короткое время отжига, приводящего к разрушению ТД-I (образовавшиеся во время роста кристалла ТД-I разрушаются при 600°C за 10 с), не происходит заметных изменений в дефектной структуре кристалла [219].

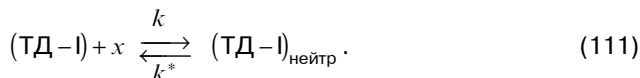
По мнению авторов работы [218], с использованием системы ламп или электронных пучков, которые обеспечивают нагрев больших площадей с длительностью между 1 и 100 секундами, открываются новые возможности в обработке слитков (и особенно пластин). Такие короткие времена экспозиции могут активировать имплантированные примеси, ограничивая, в то же время, их диффузию [220]. При автоматической обработке пластин можно достичь хорошую пропускную способность и, кроме того, каждой из пластин можно подобрать соответствующий режим отжига.

Что же касается использования БО как инструмента для исследования механизма отжига дефектов в твердых телах (и в частности, термодоноров в Si), то и здесь просматриваются определенные преимущества. При БО можно избежать перекрытия различных стадий пре-

ципитации и фазовой сегрегации, чего невозможно избежать при отжигах в обычных печах накаливания. Причем кинетика и энергетика разрушения ТД-I с помощью БО могут исследоваться при более высоких температурах, что будет давать дополнительную информацию о важных кислородных центрах.

Как показали первые опыты [96, 144], а также последующие эксперименты [113, 119, 145, 221, 222] по разрушению ТД-I (проведенные в обычных печах накаливания), кратковременные отжиги в течение 0.25–2 ч при $\geq 550^\circ\text{C}$ приводят к частичной либо полной аннигиляции ТД-I.

В работе [223] при изучении процессов аннигиляции ТД-I, созданных отжигом в течение 0.5–144 ч при 475°C в *p*-Si(B), установлено, что при 550°C даже после 20 ч отжига не происходит полной аннигиляции ТД-I, как это следовало из [224]. Причем в разных образцах (отличающихся содержанием $[\text{O}_i]$) аннигиляция ТД-I происходит до различного уровня. После 20 ч отжига наблюдается остаточная концентрация ТД-I в пределах 10^{14} – 10^{15} см^{-3} (как в *n*-, так и в *p*-Si). Отжиги исходных образцов при этой температуре в течение 1–20 ч не приводили к изменению ρ образцов (т. е. к образованию ТД-I). Объяснить эти результаты в рамках модели Кайзера [75], согласно которой происходит нейтрализация ТД-I путем преобразования донорного SiO_4 -комплекса в нейтральный комплекс за счет присоединения дополнительных атомов кислорода, не удалось. В работе [223] предложена модель нейтрализации ТД-I, согласно которой неизвестные частички x взаимодействуют с ТД-I и переводят его в нейтральное состояние, т. е.



Сравнивалось поведение этих неизвестных частиц с поведением лития в кремнии при низкотемпературном отжиге. Обычно отжиг при 650°C используют для аннигиляции ТД-I, образовавшихся в кремниевых слитках при их охлаждении в процессе роста [113, 129]. Экспериментально установлено [119], что ТД-I полностью аннигилируют при дальнейших отжигах при 600 либо 650°C на протяжении 40 мин (меньшее время не могло быть установлено из-за инерционности нагревательной печи). Подобные результаты отмечены и в [145]. После такого быстрого разрушения ТД-I чаще всего следовало образование ТД-II.

Если отжиг в течение 0.5 ч при 550°C достаточен, чтобы разрушить более чем 90 % ТД-I, образованных за счет продолжительного отжига при 450°C в образцах нелегированного Si, выращенного по методу Чохральского, то отжиг при 750°C в течение 0.5 ч достаточен, чтобы разрушить уже почти 99 % ТД-I [145].

В описанных выше исследованиях об аннигиляции судили, в основном, по изменению сопротивления образцов в результате отжигов. Из этих данных, естественно, делали заключения, касающиеся всей совокупности ТД-I.

Используя технику ИК-поглощения в [222] изучены процессы аннигиляции в зависимости от температуры отжига для каждой из разновидностей двухзарядных ТД-I: (ТД-I)₃, (ТД-I)₄, (ТД-I)₅ и (ТД-I)₆ (нумерация комплексов соответствует принятой в [225]).

На рис. 56 показана кинетика разрушения этих термодонорных комплексов от (ТД-I)₃ до (ТД-I)₆ при 509.8°C.

Для создания ТД-I монокристаллы *n*-Si(P) с содержанием [O_i] ≅ 7.9 · 10¹⁷ см⁻³ отжигали в течение 25 ч при 490°C. При T > 500°C ТД-I становятся нестабильными, поэтому температуры выше 500°C были использованы для аннигиляции ТД-I. Изменения спектров после отжига при повышенных температурах интерпретировали как аннигиляцию ТД-I различных типов, образовавшихся в результате предварительного отжига.

Из рис. 56 видно, что разрушение разных комплексов ТД-I происходит с различными скоростями. Сплошными линиями представлены подгоночные кривые, определяемые формулой:

$$f = (1 - \alpha) \cdot e^{-Kt} + \alpha, \quad (112)$$

где α – неисчезающая компонента (остаточная концентрация ТД-I) при данной температуре; K – константа скорости реакции; f – приведенная концентрация ТД-I.

Процесс аннигиляции хорошо описывается кинетикой реакции первого порядка. Предположив,

$$K = K_0 \cdot e^{-E/Kt}, \quad (113)$$

были определены как энергия активации E , так и предэкспоненциальный множитель K_0 . Энергия активации для ТД-I от (ТД-I)₃ до (ТД-I)₆ оказалась приблизительно одинаковой ($E = 4.3$ эВ). Интегральная энергия активации для всей совокупности термодоноров составила 3.4 эВ, что несколько отличается от результатов, полученных на основании измерения изменений сопротивления образцов при отжигах, приводящих к аннигиляции ТД-I [75, 99, 224]. В работе [224] $E = 0.7$ эВ. В [75, 99] она находилась в пределах от 2.5 до 2.8 эВ. Кроме этого, в [227] получено $E = 1.4$ эВ, а в [228] – $E = 1.7$ эВ (такое же значение для E получено и в [226] из анализа кинетики образования различных видов ТД-I). Предполагаемая зависимость предэкспо-

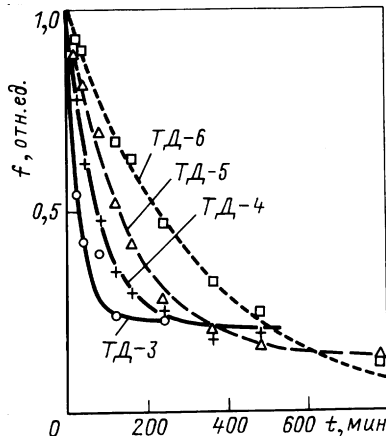


Рис. 56. Изотермическое разрушение кислородных донорных комплексов от (ТД-I)₃ до (ТД-I)₆ при 509.8°C [222]

ннциального фактора K_0 от числа атомов n межузельного кислорода O_i в термодонорном центре имеет вид: $K_0 = 1.7 \cdot 10^{26} \cdot e^{-0.8 \cdot n}$ (где $n = 5, 6, 7, 8$ соответственно для (ТД-1)₃, (ТД-1)₄ и т. д.

В работе [227] авторы определили процесс разрушения ТД-1 как двухстадийный с энергией активации процесса на первой стадии $E = 1.4$ эВ, значительно меньшей энергии диффузии кислорода. Возможно, кинетика этой стадии, как полагают в [227], определяется миграцией А-центров (энергия миграции А-центров равна 1.3 эВ [229]).

При использовании двух методов (ИК-спектроскопии и измерения изменения сопротивления образцов после соответствующих отжигов) в кристаллах n - и p -типа с различным содержанием $[O_i]$ и $[C_S]$ ($[O_i]$ варьировалось в пределах $(1.6-7.9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а $[C_S]$ – от 10^{15} до $2.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) определена энергия активации процесса разрушения ТД-1 $E = 2.7$ эВ в температурной области от 475 до 550°C [122]. Авторы полагают, что эта величина очень похожа на значения, которые были сообщены для обычной диффузии кислорода [89].

Процесс же аннигиляции ТД-1 представляет кинетику первого порядка, как это и ожидалось в случае диссоциации термодоноров. Однако некоторые результаты, как сообщается в [122], указывают на то, что процесс отжига не всегда следует этому правилу.

Изохронные кратковременные отжиги образцов, содержащих ТД-1, при температурах в интервале 450–650°C позволяют установить как температуру, при которой процессы аннигиляции ТД-1 происходят наиболее эффективно, так и энергию активации этого процесса. ИК-техника позволяет одновременно следить за восстановлением межузельного кислорода при аннигиляции термодоноров, и сравнивая концентрации разрушенных ТД-1 с концентрацией восстановленного O_i , можно определить некоторое среднее число атомов O_i , входящих в кислородный кластер ТД-1.

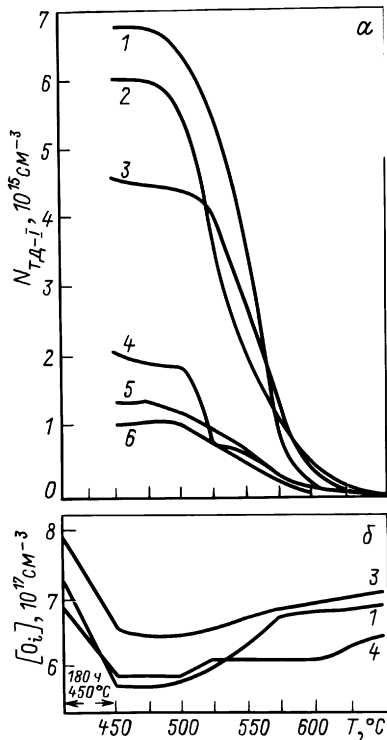


Рис. 57. Изохронные отжиги ТД-1 в образцах с разным содержанием примесей кислорода и углерода (номер кривой соответствует номеру образца табл. 9) (а); ТД-1 созданы во всех образцах отжигом при 450°C (180 ч). Изменения концентрации межузельного кислорода в образцах 1; 3 и 4 при образовании и при разрушении ТД-1 [122] (б)

На рис. 57 представлены результаты по изохронным отжигам образцов как с большим, так и с малым содержанием примеси кислорода и углерода. ТД-I создавались в образцах отжигом при 450°C в течение 180 ч. После этого следовали изохронные отжиги с шагом 15 мин при > 450°C (до 650°C) через каждые 50°.

Из рис. 57 следует, что аннигиляция ТД-I наступает уже при $\geq 500^\circ\text{C}$, и наиболее эффективно происходит при 650°C. Рис. 57 (б) иллюстрирует картину восстановления концентрации межзельного кислорода при аннигиляции ТД-I для трех образцов.

Ниже приведены концентрации легирующих и фоновых примесей в исходных образцах, результаты исследований на которых представлены на рис. 57.

Таблица 9. Параметры образцов, исследованных в работе [122]

Образец	1	2	3; 4	5	6
Примесь	P	B	B	P	P
ρ , Ом·см	10	2	30	1	1
$[\text{O}]$, 10^{17} см ⁻³	6.9–7.3	1.6–1.9	7.0–7.9	4.7–4.8	1.9–4.2
$[\text{C}_s]$, 10^{17} см ⁻³	0.01	2.4–2.8	0.6–0.9	0.1–0.2	0.01

Полного восстановления межзельного кислорода и полной аннигиляции ТД-I не наблюдается даже при 650°C. Это естественно, так как при длительных отжиге при 450°C (180 ч) наряду с обычными двухзарядными ТД-I образуется набор однозарядных мелких ТД-I (МТД-I) [148, 149], подобных по параметрам ТД-II, образующихся на ранних стадиях отжига при 650°C и обладающих повышенной термостабильностью (разрушаются отжигом при $T \geq 700^\circ\text{C}$),

Использование для аннигиляции ТД-I быстрого отжига (БО) с помощью ламп или электронных пучков в работах [218, 219, 228, 230] позволило получить дополнительную информацию о свойствах ТД-I.

Известно, что во время процесса выращивания слитков кремния находится в области 300–500°C в течение времени, достаточного для того, чтобы в нем образовалось значительное количество термодоноров. Для того, чтобы разрушить нежелательные кислородные доноры, слитки (либо чаще пластинки) кремния подвергают отжигу при 600–700°C в течение 1–2 ч, а затем резко охлаждают, быстро проходя область 300–500°C. Нагревание в течение длительного периода при 600–700°C может быть нежелательным, поскольку в этой области происходит значительное зарождение кислородных преципитатов [119]. Исследования показали, что термообработка в этой температурной области значительно увеличивает скорость преципитации кислорода, если пластины далее отжигаются при более высоких температурах, характерных для производства приборов. Кроме того, отжиги слитков (особенно больших диаметров) для разрушения термодоноров являются затруднительными, поскольку невозможно быстро охладить слиток, проходя температурную область 300–500°C [231]. В этом плане БО имеет явные преимущества.

Исследуя разрушение ТД-I отжигом в температурном интервале 550–700°C с использованием лампы с импульсным нагревом в интервале времен 1–1200 с, установили, что отжиг в течение 1 с при 650°C является достаточным, чтобы разрушить все ТД-I (их концентрация у затравочного конца слитка достигала $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), образовавшиеся при охлаждении слитка во время его роста [228].

На рис. 58 показана кинетика разрушения БО ТД-I, созданных отжигом при 450°C в течение 64 ч в пластинах *p*-Si(B). Содержание $[O_i]$ в пластинах, измеренное по ИК-спектрам, составляло $(8-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Из рис. 58 видно, что разрушение ТД-I, созданных в образцах длительным отжигом при 450°C, происходит значительно медленнее, чем в случае «ростовых» ТД-I.

Авторы работы [228] попытались описать результаты по аннигиляции ТД-I, используя тот же самый механизм реакции разрушения ТД-I, который предложен был в [223] (см. формулу (111)), пренебрегая лишь обратной реакцией в случае коротких времен отжига. Результатом является уравнение

$$-d[O^{(TD-I)}] / dt = K \cdot [O^{(TD-I)}] \cdot [x]. \quad (114)$$

Решение этого уравнения с использованием метода приближения привело к следующим результатам: кинетики разрушения при очень коротких и длительных отжигах различны, что отмечалось и в работе [223]. Результаты при временах отжига, начиная с 16 с (для 650°C) и со 160 с (для 550°C), действительно можно описать кинетикой второго порядка, предполагая, что неизвестный комплекс *x* находится в концентрации $(7 \div 12) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Константы реакций *K* находятся в пределах $2.0 \cdot 10^{-19}$ до $2.7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^6/\text{с}$. Определенная из зависимости $\ln K = f(10^3/T)$ энергия активации процесса разрушения ТД-I составила $E_a = 1.7 \text{ эВ}$. Такое низкое значение энергии активации донорного разрушения, как полагают авторы [223], подразумевает существование очень быстро диффундирующих комплексов и согласуется с экспериментальными результатами, сообщенными в [89].

Эксперимент в работе [89] заключался в измерении релаксации введенного давлением дихроизма 9 мкм ИК-линии поглощения в температурной области 270–400°C. Результаты указывают на два отдельных коэффициента диффузии, зависящие от предшествующей термообработки. Первый результат после диспергирующего отжига при 1300°C дал тот же самый коэффициент, какой был получен при высоких температурах (700–1200°C [70]).

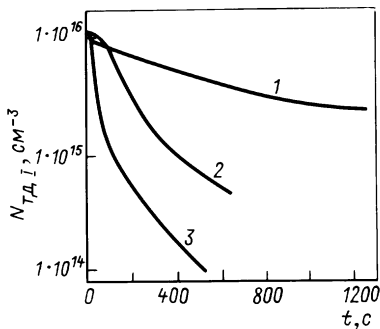


Рис. 58. Зависимость концентрации кислородных доноров от продолжительности разрушающего отжига при температуре [228], °C: 1 – 550; 2 – 600; 3 – 650

В этом случае $E_a = 2.54$ эВ. Этот диффузионный процесс является слишком медленным, чтобы с помощью его объяснить либо образование, либо разрушение ТД-I.

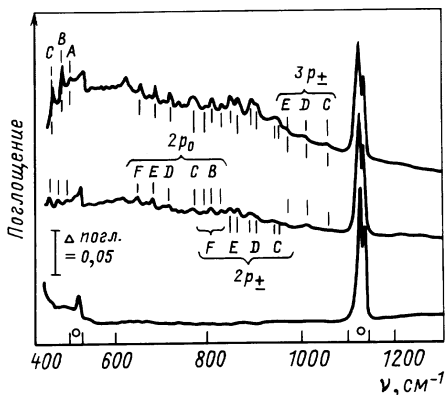
В случае, когда кристаллы были подвергнуты отжигу при 900°C в течение 2 ч, эксперименты по низкотемпературному дихроизму [89] дали совершенно другие результаты. В этом случае коэффициент диффузии был на два порядка больше, с энергией активации $E_a = 1.96$ эВ, близкой по значению к сообщенному в [228]. Предполагается, что возможно кислород существует в решетке в двух различных формах, в одной из которых он является быстродиффундирующим и контролирует кинетику разрушения ТД-I при БО, при условиях эксперимента в [228], либо кинетику образования ТД-I в [89] после предварительного отжига при 900°C . Возможно одно из состояний связано с замещенным кислородом.

Более широкая информация, чем в [228], по БО ТД-I получена в [218, 219, 230]. Методами ИК-спектроскопии и измерения изменения сопротивления в [218, 230] изучалось разрушение ТД-I с помощью БО при температурах между 600 и 1000°C , а также повторное восстановление ТД-I отжигом в интервале 375 – 450°C . ТД-I в пластинах кремния *n*- и *p*-типа с удельным сопротивлением в диапазоне 5 – 20 Ом·см и содержанием $[\text{O}_i]$ в пределах от 7.9 до $9.1 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ создавались отжигом при 450°C в течение 64 ч.

ИК-поглощение показывает, что БО в течение 10 с при 700°C уничтожает ТД-I типа *A-D* (алфавитное обозначение для возрастающего размера кислородного кластера согласно [83]), образовавшиеся во время роста кристалла. Измерение сопротивления на тех же образцах также подтверждает исчезновение ТД-I, что согласуется с данными, полученными в работе [228] и других исследованиях по БО.

На рис. 59 показаны спектры для образцов, которые отжигались в печи при 450°C в течение 64 ч, а затем подвергались БО в течение 10 с при 600 , 700 и 800°C . Уровень Ферми после отжигов при 450°C достаточно близок к зоне проводимости, поэтому в ИК-спектрах наблюдались как поглощение возбужденными состояниями и фотоионизация для нейтрального состояния (ТД-I) 0 , так и поглощение термодонорами в однократно ионизированном состоянии (ТД-I) $^+$.

Рис. 59. Спектры, показывающие разрушение БО в течение 10 с ТД-I, созданных в образцах кремния отжигом при 450°C (64 ч) [218]; БО проводили при температуре, $^\circ\text{C}$: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800

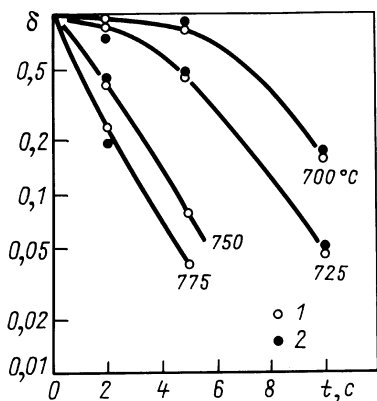


Спектр после БО при 600°C эквивалентен спектру до БО. Хотя после БО при 700°C, так же как и при БО при 600°C, наблюдаются оба зарядовых состояния, плюс фотоионизация, видно, что концентрация ТД-I уменьшилась больше, чем на половину по сравнению с "до отжига". Все наблюдаемые ТД-I уничтожаются БО в течение 10 с при 800°C, а также при более высоких температурах 900 и 1000°C.

Из сопоставления концентрации ТД-I, полученной из измерений электрического сопротивления при БО, и концентрации восстановленного межузельного кислорода, определенной по ИК-поглощению, установлено [218], что при БО для температур $\geq 800^\circ\text{C}$ возвращается в межузлия в *p*-Si порядка 7–9 атомов кислорода на каждый исчезнувший ТД-I. Влияние типа проводимости на параметры при отжиге не наблюдалось, однако в *n*-Si(P) происходит восстановление в среднем пяти атомов кислорода в межузлия на каждый аннигилировавший ТД-I. Этот результат подтверждает кислородно-кластерную модель ТД-I и свидетельствует о том, что кислородные кластеры ТД-I растворяются прежде, чем преобразуются в кислородные преципитаты или SiO_x фазу.

Поскольку кислород при БО переходит в межузельное положение, то отжиг ТД-I должен контролироваться структурной перестройкой и диффузией кислорода в локальных областях. Предполагается [218] зависимость процесса отжига ТД-I от размеров кластера, так как при наличии небольших кластеров (*A*, *B*, *C*, *D* – исходный материал Si) полное исчезновение ТД-I происходит при БО при 700°C (10 с) в то время как при наличии больших кластеров наблюдается лишь частичное исчезновение ТД-I при таком отжиге.

Кинетика разрушения ТД-I является сложной: при 700 и 725°C видно (рис. 60) начальное замедление разрушения термодоноров. Подобное замедление разрушения ТД-I наблюдалось и в [228] между 550 и 650°C. Начальный участок кинетики, по мнению, высказанному в [218], вероятно включает в себя одновременное перераспределение размеров кластеров, а также разрушение ТД-I. Построение кривой Аррениуса



из электрических данных по разрушению ТД-I в результате БО дает энергию активации процесса разрушения $E_a = 2.5$ эВ. Данные работы [228] при аналогичной обработке дают $E_a = 2.3$ эВ. Т. о. те и другие находятся в согласии с энергией активации диффузии кислорода [70, 76]. Отметим особенности восстановления ТД-I отжигом при 450°C после частичного разрушения в результате БО.

Рис. 60. Доля неразрушенных ТД-I при различных температурах отжига, определенная из электрических (1) и оптических (2) измерений [218]

Используя БО при 725°C в течение 0, 2, 5 и 10 с, а затем восстановления ТД-I в течение 1 ч при 450°C, в [218] установлено, что скорость восстановления после БО и средний размер кластеров ТД-I зависят от доли термодоноров, разрушенных при БО. Самая большая скорость восстановления ТД-I имела место после БО в течение 2 с при 725°C, когда концентрация оставшихся после БО ТД-I еще высока и присутствуют как средние, так и крупные кластеры. Восстановление происходит для всех донорных кластеров после 2 и 5 с БО при 725°C, что сопровождается уменьшением концентрации межузельного кислорода. На восстановление ТД-I при таких условиях оказывает влияние рассеивание кислорода во время БО. Восстановление после 10 с БО при 725°C меньше и при этом доминируют кластеры малых размеров (*B* и *C*), что определяется более полным кислородным диспергированием, чем в случае 2 и 5 с отжига, когда в спектрах наблюдаются кластеры более высокого порядка (*D*, *E* и выше).

При изучении кинетики восстановления $2p^+$ переходов ТД-I вида *B* и *C* в нейтральном зарядовом состоянии после диспергирующего БО (10 с) при 1000°C, приводящему к полному разрушению ТД-I, определена энергия активации процесса равная 1.6 и 1.8 эВ для *B* и *C* доноров соответственно из данных по ИК-поглощению, и 1.7 эВ по усредненным электрическим измерениям, что значительно ниже величины 2.5 эВ, которая повсеместно принята для диффузии кислорода [70, 76]. Этот факт свидетельствует в пользу существования повышенной диффузии кислорода в случае повторного образования ТД-I после диспергирующего БО при 1000°C. Точный механизм этого процесса пока не установлен.

Определив, что энергия активации процесса разрушения ТД-I соответствует энергии диффузии кислорода, и используя выражение (37) для D_O , в [218] определены длины диффузии $L = 2\sqrt{D_O t}$ для условий опытов $t = 10$ с при 725 и 1000°C; соответственно $L_1 = 5 \cdot 10^{-7}$ и $L_2 = 1.2 \cdot 10^{-5}$ см. Предполагая, что 8 атомов кислорода, переходящих в межузельное положение, распределяются в сферическом объеме с диаметром L , определили концентрации кислорода в кластере. Они оказались равными $1.2 \cdot 10^{20}$ и $< 9 \cdot 10^{17}$ см⁻³ после 10 с БО при 725 и 1000°C соответственно. Но так как в исследованиях по имплантации кислорода и лазерного отжига [232] показано, что концентрация межузельного кислорода [O_i] до 10^{21} см⁻³ все еще детектируется по ИК-полосе для межузельного O_i в кремнии, то в [218] сделан вывод, что концентрация кислорода в кластерах, ответственных за ТД-I, достигает 10^{21} см⁻³, и при аннигиляции ТД-I при БО кислород перераспределяется до концентраций порядка 10^{21} см⁻³.

В дополнение к описанным выше данным по БО ТД-I в [219] по измерениям сопротивления после различных отжигов показано, что процессы генерации и аннигиляции термодоноров обратимы. Так же, методом синхротронной радиационной просвечивающей топографии, использовавшейся для определения изменения распределения дефектов

в пластинах после различных отжига, показано, что БО, приводящий к полному разрушению ТД-1, не влияет на напряжения, связанные с процессом преципитации кислорода. В то время как продолжительный отжиг ($t = 64$ ч) при 450°C в печи приводил к образованию заметной свирлеподобной картины напряжений в исследованных пластинках Si, последующий БО при 1000°C (10 с), полностью разрушающий все ТД-1, не вносил заметных изменений в картину напряжений. По-видимому, БО приводит лишь к некоторым изменениям в локализованном атомном окружении. Наряду с термической аннигиляцией ТД-1 необходимо отметить еще один способ подавления электрической активности ТД-1, а именно, гидрогенизацию ТД-1 (обработку образцов, содержащих термодоноры, в водородной плазме).

В работах [233, 234], посвященных изучению взаимодействия водорода с термодонорами в Si, показано, что отжиг в среде водорода при $120\text{--}200^\circ\text{C}$ приводит к пассивации ТД-1. В отличие от термических обработок, приводящих к разрушению ТД-1 во всем объеме образца, водородная пассивация термодоноров осуществляется лишь в приповерхностной области образца на глубине в несколько микрон. В [234] сообщалось о пятикратном, а в [233] о сорокакратном уменьшении числа электрически активных ТД-1 в приповерхностной области образцов в результате взаимодействия водорода с термодонорами. Детальные исследования спектров DLTS (емкостной и токовой) [233] (рис. 61) позволили сделать некоторые заключения о механизме пассивации термодоноров водородом.

Поскольку в результате изохронных отжигов с шагом 20 мин в интервале $70\text{--}300^\circ\text{C}$ удастся восстановить пассивированные ТД-1, это значит, что ТД-1 во время обработки в водородной плазме не разрушаются и не подвергаются необратимой перестройке.

Наиболее приемлемая гипотеза для объяснения пассивации ТД-1 следующая: атомы водорода при взаимодействии с ТД-1 занимают в объединенной структуре $\{(ТД-1) + nH\}$ определенное место, в результате чего состояния ТД-1 незначительно перестраиваются. По-видимому, эта перестройка может приводить как к изменению энергии термической ионизации некоторой части ТД-1 (например, за счет изменения внутренних механических напряжений в кислородном кластере), что и наблюдается на эксперименте

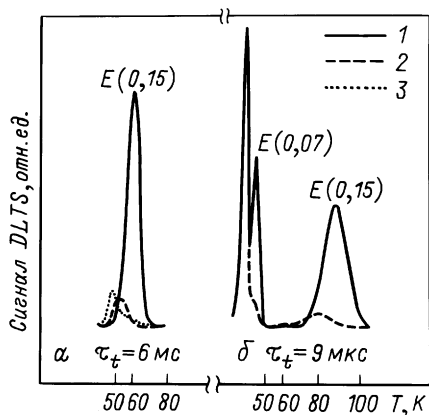


Рис. 61. Спектроскопия уровней ТД-1 до и после водородной пассивации: а – емкостная DLTS; б – токовая DLTS [233]; 1 – 400°C (18 ч); 2 – 400°C (18 ч) + H [200°C (3 ч)]; 3 – 400°C (18 ч) + H [120°C (3 ч)]

(пунктирные кривые рис. 61 для уровня $E = 0.15$ эВ, соответствующего состоянию (ТД-1)⁺), так и к полной потере электрической активности значительной части ТД-1, определяемой перестройкой электронной структуры этих центров в присутствии атомов водорода.

Модельные представления о ядре термодоноров-1

Основываясь на экспериментальных данных, полученных при изучении кинетики образования ТД-1, электрических, оптических и парамагнитных свойств (в том числе и при воздействии одноосной упругой деформации), позволивших определить симметрию ТД-1, предложен ряд моделей ТД-1.

Модель Кайзера, Фриша и Рииса [75]

Исторически эта модель явилась первой успешной попыткой объяснить большинство наблюдаемых свойств кинетики образования ТД-1. Основываясь на предположениях, детально изложенных выше, и положив в основу реакций комплексообразования кислорода в пересыщенном твердом растворе O_i в кристаллах Si, диффузионно-лимитируемые процессы, авторы сделали заключение, что ТД-1 – это кислородный комплекс SiO_4 . Кайзер и другие не объясняли природу донорной активности комплекса SiO_4 . Более того, определенный из эксперимента [79] коэффициент диффузии межузельного кислорода O_i оказался настолько мал, что не позволял количественно описать кинетику образования ТД-1 в рамках представлений Кайзера и др. Затруднения возникли также при использовании этой модели для описания многообразия ТД-1 (установленного в опытах по ИК-поглощению в образцах с ТД-1 [83, 110]).

Модель Сюше [146]

Сюше предложил объяснение происхождения донорной активности комплекса SiO_4 и возможные структуры ТД-1, включающие четыре атома кислорода. В работе [144] было обнаружено, а затем в более поздних работах [124, 125, 145] детально исследовано и показано, что максимальная концентрация ТД-1 в кристаллах Si, легированных акцепторными примесями (такими как B, Al, Ga), выше, чем при легировании примесями донорного типа. Исходя из этого экспериментального факта, автор предположил, что в результате термообработки при 450°C в кислородсодержащем кристалле Si образуются два типа термодоноров. В состав первого типа входит только кислород (4 атома O_i , как и полагал Кайзер и другие [75]), в состав второго кроме 4 атомов O_i , входит акцепторная примесь.

В результате термообработки вначале образуется комплекс, содержащий три атома кислорода, вида $Si_2^{(+)}O_2^{(-)}O$ (рис. 62, а), который является электрически нейтральным. Внешняя оболочка центрального атома кислорода, находящегося в положении замещения, насыщена до 8 электронов за счет других соседних межузельных атомов кислорода. Поэтому этот атом не образует с соседними атомами Si ионно-

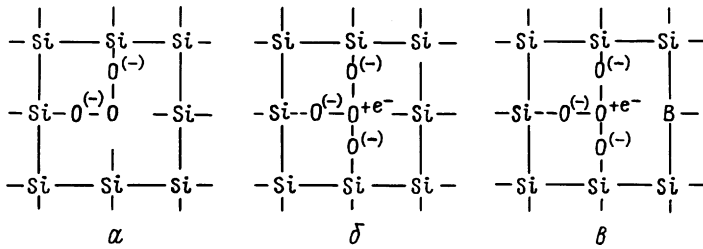


Рис. 62. Схематическое изображение согласно [146] нейтрального комплекса SiO_3 (а), основного термодонора SiO_4 (б) и термодонора, содержащего акцепторную примесь (в)

ковалентных связей. Преобразование этого комплекса в вид $\text{Si}_2^{(+)}\text{O}_2^{(-)}\text{O}^{(+)}e^{-}$ (т. е. образование чисто ковалентных связей) маловероятно из-за эффективного отрицательного заряда двух соседних атомов кислорода. По мнению авторов, ТД-I можно представить в виде иона молекулы O_4 , который занимает положение замещения в кристалле Si. Такой комплекс, содержащий четыре атома кислорода, будет иметь вид $\text{Si}_3^{(+)}\text{O}_3^{(-)}\text{O}^{(+)}e^{-}$ (рис. 62, б). Второй тип термодонора отличается от первого только тем, что его центром зарождения является акцепторная примесь. В остальном же его структура аналогична первому типу (рис. 62, в).

Модель Гельмрайха и Сиртла [82]

Прежде всего, Гельмрайх и Сиртл указали на следующие недостатки модели Кайзера и др.: экстраполяция высокотемпературных данных по коэффициенту диффузии межузельного кислорода в Si к температуре 450°C показывает, что средняя длина диффузии атомов кислорода при этой температуре (после 100 ч отжига $L_D \cong 1.1$ нм) значительно меньше среднего расстояния между двумя ближайшими атомами кислорода (при концентрации $[\text{O}_i] = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $r \cong 12.5$ нм). Следовательно, образование комплекса SiO_4 маловероятно; закон действующих масс не применим к модели SiO_4 , так как образование комплекса происходит в сильно пересыщенном твердом растворе кислорода (концентрация $[\text{O}_i] = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ является пределом растворимости кислорода в Si при $T = 1200^\circ\text{C}$); строгая степенная зависимость между концентрациями межузельного кислорода $[\text{O}_i]$ и ТД-I (соответственно и начальной скоростью образования ТД-I) не всегда выполняется; комплекс SiO_4 не дает простого объяснения донорной активности.

Экспериментально показано, что образование ТД-I коррелирует с уменьшением концентрации межузельного кислорода. Это является убедительным доказательством того, что кислород играет основную роль в образовании ТД-I. Но, чтобы кислород обладал донорными свойствами (подобно другим элементам шестой группы), его необходимо поместить в узле кристаллической решетки. Тогда, в таком положении он сможет отдавать свои два электрона, не участвующих в кова-

лентных связях. Исходя из таких рассуждений Гельмрайх и Сиртл предположили, что образование ТД-I можно представить в виде реакции одного межузельного атома кислорода, по крайней мере, с двумя вакансиями. Одна из этих вакансий (V_{Si}) необходима для сдвига атома кислорода из межузельного положения в положение замещения. Другая (V_n) для стабилизации его в таком положении за счет связи с одним из его валентных электронов:



В таком комплексе кислород может отдавать свой несвязанный электрон, т. е. выполнять функцию донора:



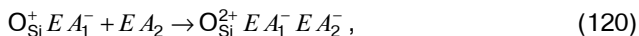
При захвате электрически активным комплексом еще одной вакансии (V_f) он теряет донорную активность:



Вместо вакансии может выступать любой акцептор. Тогда более общую модель, описывающую происхождение донорной активности ТД-I, можно записать в следующем виде: образование электрически активного комплекса



образование электрически нейтрального комплекса



где EA – акцептор, подобный V_{Si} , Cu_{Si} , Al_{Si} и др.

Модель Гёзеля и Тана [76]

Авторы отметили основные недостатки предыдущих моделей, а именно: образование комплекса SiO_4 который согласно Кайзеру и др. [75] является донором, мало вероятно из-за малого коэффициента диффузии межузельного кислорода. Кроме того, трудно объяснить происхождение донорной активности комплекса SiO_4 ;

Гельмрайх и Сиртл [82] учли в своей модели эти недостатки и предложили в качестве ТД-I комплекс вакансии-замещенный атом кислорода ($O_{Si}^+ V_n^-$). Такая модель действительно объясняет донорную активность, но не объясняет свойств кинетики образования ТД-I. Кроме этого, в работе [217] методом спектроскопии глубоких уровней было показано, что введение электронным облучением дополнительных вакансий не увеличивает максимальную концентрацию ТД-I при последую-

щих отжигах. Поэтому можно предположить, что вакансии не входят в состав ТД-I.

Чтобы избежать отмеченные недостатки модели Кайзера и др. [75] с одной стороны и сохранить ее общие свойства по кинетике образования ТД-I с другой стороны, Гёзель и Тан [76] предположили, что во время термообработки при 450°C в Si образуется газообразная молекула кислорода O₂:



Такая молекула слабо связана с кремниевой решеткой и, следовательно, она будет иметь более высокий коэффициент диффузии (по оценке авторов он равен ($D_{O_2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 450°C [76]), по сравнению с межузельным атомарным кислородом ($D_{O_i} = 6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [76, 133]).

Далее предполагается, что при сближении двух таких молекул образуется комплекс O₄, который является донором:



Причем образование комплекса O₄ происходит без образования связей с решеткой. Присоединение еще одной молекулы O₂ к комплексу O₄ приводит лишь к незначительному изменению энергии ионизации. При захвате комплексом межузельного атома кислорода O_i образуются связи вида Si-O, вследствие чего он теряет донорную активность. Структурную модель такого термодонора, по мнению авторов [76], можно представить в виде цепочки атомов кислорода ⁺O-O-O-O⁺. Однако, как подчеркивают сами авторы, такое объяснение донорной активности комплекса O₄ является сильно спекулятивным и далеким от полного удовлетворения.

Модель Пайота, Компэйна, Лероувилля и Клирьяда [83]

Пайот и др. с помощью ИК-спектроскопии обнаружили многообразие энергетических уровней ТД-I и предложили объяснения их происхождения.

Предполагается, что во время термообработки при T = 450°C в Si образуется подвижная межузельная молекула (Si = O)_i, коэффициент диффузии которой значительно выше коэффициента диффузии атомарного кислорода. По аналогии с атомами Li молекула (Si = O)_i, может захватываться межузельным кислородом и стабилизировать свое положение, образуя при этом неподвижный двухзарядный донор (Si = O)_iO. При определенных условиях донорный комплекс может перестраиваться в нейтральную квазимолекулу SiO₂, которая, в свою очередь, способна захватывать другую подвижную молекулу, образуя

при этом новый донорный центр и т. д. То есть предполагается, что ТД-I это кислородный комплекс $(Si = O)_i O_n$, содержащий активную молекулу $(Si = O)_i$. Энергия ионизации такого донорного комплекса определяется значением n .

Модель Ньюмена, Оэйтса и Ливингстона [80]

Модель ядра ТД-I, предложенная в [80], в общем виде аналогична модели Пайота и др. [83]. Из исследований по электронной микроскопии известно, что преципитация кислорода, которая становится заметной при температурах выше 600°C, приводит к большим внутренним напряжениям в кислородном кластере. Для релаксации этого напряжения необходимо, чтобы кластер либо адсорбировал вакансии, либо генерировал собственные атомы Si в междоузлия. Исследования показывают, что именно атомы Si генерируются в междоузлия, образуя, в зависимости от температуры отжига, дислокационные диполи, петли или дефекты упаковки.

Авторы [80] экспериментально показали, что процесс генерации межузельных атомов Si начинается с более низких температур отжига (порядка 450°C). Коэффициент эмиссии составляет $0.5 \cdot Si_j$, на каждый присоединившийся в преципитат атом кислорода O_j . Межузельный кремний, соединяясь во время термообработки с атомами кислорода, образует очень подвижную молекулу $(O_j - Si_j)$. Такая молекула может захватываться межузельными атомами кислорода, в результате чего образуется двухзарядный донорный комплекс вида $(O_2 - Si_i)$. Энергия ионизации такого термодонора, по мнению авторов, определяется количеством атомов кислорода в комплексе.

Предлагаемая модель образования донорного комплекса объясняет также основные свойства кинетики образования ТД-I (зависимость начальной скорости образования ТД-I от четвертой степени исходной концентрации межузельного кислорода $[O_j]$). Так, скорость образования O_2 , как экспериментально показали авторы, пропорциональна $[O_j]^2$ и скорость образования Si_i также пропорциональна $[O_j]^2$. Поэтому скорость образования донорных комплексов $(O_2 - Si_i)$ будет пропорциональна

$$d(O_2 - Si_i) / dt \Big|_{\text{при } t \rightarrow 0} \sim [O_j]^4. \quad (123)$$

Модель Келлера [107]

В модели Келлера, как и в модели Кайзера и др., термодонором предполагается кислородный комплекс SiO_4 . Структурную модель такого донора, по мнению автора, можно представить в виде дважды заряженного атома кислорода O_s^{++} , находящегося в узле решетки, у которого три соседние ковалентные связи Si-Si заменены связями Si-O-Si (рис. 63). Таким образом, напряжения связей Si- O_s^{++} , которые

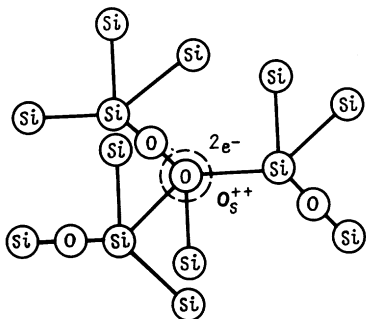


Рис. 63. Структурная модель двухзарядного ТД-I (SiO_4), предложенная в работе [107]

являются короче решеточных Si-Si, компенсируются более длинными связями Si-O-Si. Донором в такой структуре является атом кислорода O_s^{++} , находящийся в положении замещения. Предлагаемая модель, по утверждению автора, хорошо объясняет основные свойства кинетики образования ТД-I и двухзарядность термодонора.

Кроме этого, Келлер рассчитал, что всего существует 13 неэквивалентных способов образования Si-O-Si связей относительно центрального атома O_s^{++} . Четыре из этих способов являются неустойчивыми, так как при таком расположении атомов кислорода в межузлиях не компенсируются напряжения, возникающие вследствие длин связей и углов между ними. Оставшиеся девять структур соответствуют девяти типам двухзарядных доноров, наблюдаемых по ИК-спектроскопии [83, 110].

Однако известно, что примеси группы VI, находясь в положении замещения, являются глубокими двухзарядными донорами (например: S ($E_1 = 0.59$ эВ и $E_2 = 0.32$ эВ); Se ($E_1 = 0.52$ эВ и $E_2 = 0.3$ эВ)). Тогда кислород, если он действительно находится в узле решетки, также должен иметь глубокие донорные уровни, что противоречит экспериментальным данным (для ТД-I $E_1 \sim 0.135$ эВ и $E_2 \sim 0.06$ эВ [98, 100]). Это несоответствие Келлер объясняет тем, что кислород обладает высоким сродством к электрону. Следовательно, находясь в положении замещения, он будет притягивать электроны близлежащих связей, вследствие чего его положительный заряд будет частично скомпенсирован зарядом этих электронов. Поэтому энергия ионизации кислорода в таком комплексе будет относительно низкой.

Предложенная модель ТД-I объясняет множество экспериментальных фактов. Однако пока нет прямых доказательств в поддержку данной структуры ТД-I.

Модель Оэрлайна и Корбита [74]

Оэрлайн и Корбит исходят из того, что ТД-I – это метастабильный кислородный преципитат, образованный на ранней стадии кластеризации кислорода. Они предполагают, что во время термообработки при $T = 450^\circ\text{C}$ в кислородсодержащем Si образуются комплексы вида Si_3O_2 , Si_4O_3 , Si_5O_4 и т. д. Вследствие большого различия в молярных объемах Si и его оксида, комплексы Si_mO_n будут сильно сдавлены в кремниевой матрице. Однако давления, создаваемого в комплексах с 2, 3 и 4 ато-

мами кислорода, будет еще недостаточно для разрыва ковалентных связей и генерации атомов Si. В результате такого давления происходит лишь деформирование Si-O-Si связей, что может привести к взаимодействию $2p$ пар орбиталей двух ближайших атомов кислорода (рис. 64). Взаимодействие этих пар орбиталей вызывает образование связанной (σ) и антисвязанной (σ^*) орбиталей. Перпендикулярные пары орбиталей этих атомов кислорода взаимодействуют слабо и их результирующая энергия (π) изменяется незначительно по сравнению с энергией отдельных $2p$ пар орбиталей. Если в результате взаимодействия энергия σ^* орбитали окажется выше дна зоны проводимости, то такой комплекс, по мнению авторов, будет донором. Зонная диаграмма описанной ситуации представлена на рис. 64.

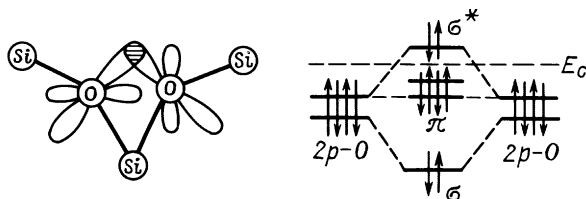


Рис. 64. Структурная модель ядра двухзарядного ТД-I и его зонная диаграмма [74]

При высоких температурах отжига (выше 550°C) комплексы Si_mO_n ($n \leq 4$) перерастают в более крупные кластеры с $n > 4$. С увеличением количества атомов кислорода в комплексе давление в нем возрастает и при некотором значении происходит разрыв связей, вследствие чего один атом Si выталкивается в межузельное положение. Это приводит к ослаблению напряжения внутри преципитата Si_mO_n . В результате этого $2p$ -пары орбиталей близких атомов кислорода перестают взаимодействовать и донорная активность комплекса исчезает. Следовательно, исчезновение донорной активности комплекса при высоких температурах, по мнению авторов [74], происходит не из-за его растворения, а вследствие перерастания в более крупный преципитат.

Модель Генри, Фамэра и Мииса [106]

С помощью спектроскопии глубоких уровней и одноосного давления авторы установили, что двухзарядный ТД-I имеет тетрагональную симметрию. Такой симметрией в решетке T_d обладает центр с симметрией D_{2d} или S_4 . Сопоставляя свои результаты с данными по ЭПР [102,103], они пришли к выводу, что ТД-I имеет D_{2d} симметрию. Кроме этого, авторы полагают, что в состав ТД-I (как и в модели Кайзера и др.) входят четыре атома кислорода. Эти атомы можно разместить в решетке Si относительно некоторого узла, чтобы при этом структура комплекса имела симметрию D_{2d} , только тремя способами (рис. 65).

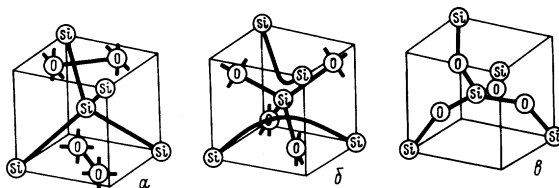


Рис. 65. Структурные модели кислородных комплексов SiO_4 , имеющих симметрию D_{2d} [106] (б – предполагаемая структура ТД-I)

Первая конфигурация представляет собой две газообразные молекулы O_2 , расположенные по разные стороны относительно центрального атома Si (рис. 65, а). Эта структура согласуется с моделью, предложенной в [76]. Во второй конфигурации четыре атома кислорода соединены с центральным атомом Si и не имеют общих связей с решеткой (рис. 65, б). Авторы полагают, что именно такая структура и является наиболее вероятной моделью ТД-I.

Модель Оурмазда, Шретера и Бурэ [133, 196]

Рассмотрим процесс образования ТД-I, предлагаемый авторами. Известно, что два атома кислорода, находясь в межузельном положении по разные стороны от некоторого атома Si, ослабляют Si-Si связи. Поэтому при присоединении третьего атома кислорода к комплексу SiO_2 во время термообработки эти связи могут оборваться. В результате этого атом кислорода займет место атома Si, а тот, в свою очередь, вытолкнется в направлении [001]. Смещенный атом Si будет иметь два несвязанных электрона, т. е. он может проявлять себя как двухзарядный донор.

Однако такая структура SiO_3 является неустойчивой. Авторы теоретически рассчитали энергию связи отдельного атома кислорода с комплексом SiO_n . Оказалось, что при $n = 5$ (см. рис. 33) энергия связи является максимальной ($E \approx 0.73$ эВ), т. е. наиболее устойчивым является комплекс SiO_5 . Авторы полагают, что первым электрически активным комплексом является комплекс SiO_5 . Комплексы SiO_n с $n > 5$ также являются электрически активными, хотя и менее стабильными, чем SiO_5 , однако образующиеся в больших концентрациях. На рис. 66, а представлена структура донорного комплекса SiO_5 имеющего симметрию D_{2d} , что согласуется с данными по спектроскопии глубоких уровней и ЭПР.

Модель Бэнтон, Ли, Фриландта и Кимерлинга [108]

Используя те же методы исследования, что и в [106], Бэнтон и др. установили, что ТД-I имеет симметрию D_{2d} с осью [001]. Следовательно, по мнению авторов, ТД-I не может быть представлен в виде тетра-

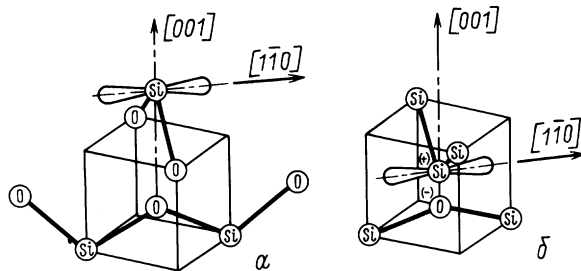


Рис. 66. Структурная модель донорного комплекса SiO_5 [133, 196] (а) и ядро двухзвездчатого ТД-I (б) [108]

гонального несвязанного комплекса SiO_4 (модель Генри и др. [106]) или в виде комплекса с замещенным атомом кислорода O_s (модель Келлера [107]).

Кроме этого, по анизотропии взаимодействия ТД-I с электрическим полем было установлено, что ТД-I обладает электрическим диполем, ось которого направлена вдоль $[001]$. Возникновение этого диполя, как считают авторы, вызвано высокой электроотрицательностью кислорода, которая в два раза выше, чем у кремния. Поэтому кислород приобретает отрицательный заряд за счет притягивания электронов межузельного атома Si_i , который, в свою очередь, становится более положительным из-за такой частичной ионизации. На рис. 66, б показано ядро предлагаемой структуры ТД-I, которое практически полностью совпадает с моделью Ставолы и Шнайдера [198] {YLID-модель} (термин YLID взят из органической химии и обозначает продукт реакции с уединенной парой электронов). В такой структуре донором является межузельный атом Si_i , у которого два электрона внешней оболочки образуют ковалентные связи (Si-Si), а другие два в связи не участвуют.

Модель Вады [123, 124]

Модель, предложенная в [123, 124], – это модернизированная модель Кайзера и др. [75] с учетом электронно-дырочного равновесия при температуре отжига (450°C). В рамках этой модели удастся описать повышенную начальную скорость образования и более высокую максимально достижимую концентрацию ТД-I в кристаллах p -Si, по сравнению с кристаллами n -Si.

Модель Матье [141]

В [141, 142] высказано предположение, что ТД-I это комплексы межузельных атомов Si_i , формирующихся на зародышах, содержащих три

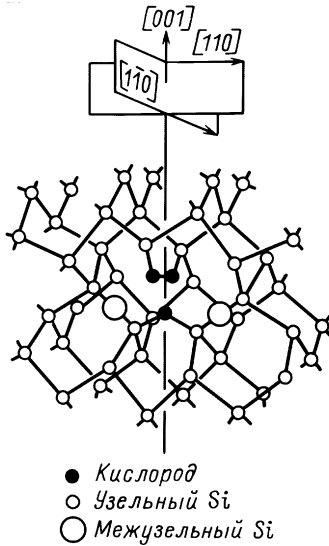


Рис. 67. Возможная атомная структура ТД-I, представляющих собой комплексы собственных межузельных атомов кремния [141]

атома кислорода. ТД-I являются комплексы $O_3Si_{i,1}$; $O_3Si_{i,2}$; $O_3Si_{i,n}$. Предполагаемая атомная структура ТД-I в виде комплексов $O_3Si_{i,n}$, представлена на рис. 67.

В рамках этой модели нет необходимости поиска причин, вызывающих повышенную диффузию кислорода, чтобы количественно описать кинетику образования ТД-I при низких температурах отжига ($\cong 450^\circ\text{C}$), так как диффузионные процессы в этой модели в основном определяются диффузией собственных атомов Si_i , которая на шесть порядков выше, чем для атомов O_i .

Модель перестраивающихся термодоноров [235]

Особо необходимо отметить одну из моделей ТД-I, описывающую так называемые перестраивающиеся термодоноры (ПТД). Условия наблюдения и феноменологическая модель ПТД описаны в [235]. В [235] замечена отличительная особенность термообработанных при $350\text{--}500^\circ\text{C}$ кристаллов Si, выращенных по методу Чохральского, а именно: наряду с образованием обычных двухзарядных ТД-I с энергиями термической ионизации уровней $E \approx 0.05$ эВ и $E_2 \approx 0.15$ эВ и термодонора с уровнем $E_3 \approx 0.3$ эВ, наблюдалось изменение вида температурных зависимостей концентрации носителей (ТЗКН) от режима охлаждения и скорости нагрева образца в процессе измерений. Как следует из ТЗКН, полученных в результате быстрого охлаждения, термодонор с $E_3 = 0.3$ эВ не наблюдался, а увеличение концентрации свободных электронов в области $T_{\text{изм}} = 280\text{--}380$ К связано с появлением при этих температурах "новых" двойных доноров, энергетические уровни которых близки к донорным уровням, наблюдаемых на равновесной ТЗКН. Обнаружено также стимулированное белым светом появление ПТД, идентичных наблюдавшимся после быстрого охлаждения, причем максимальные концентрации в обоих случаях совпадают. Наличие в кристаллах ПТД, в концентрациях, отличных от равновесной, обуславливают длинновременные релаксации проводимости. Исследования показали, что кинетики релаксации не зависят от того, получена ли остаточная проводимость освещением образца либо резким изменением его температуры

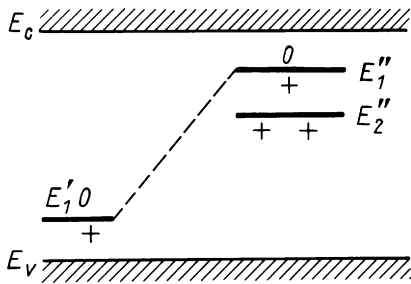


Рис. 68. Схема энергетических уровней ПТД в первой и во второй конфигурациях [235]

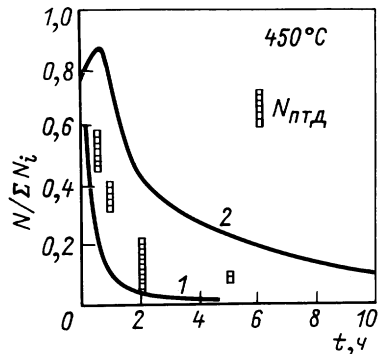


Рис. 69. Кинетика образования ПТД при 450°C [239]

в темноте.

Авторы [235] полагают, что появление "новых" донорных уровней может происходить в результате внутренней перестройки термодиффектов, которые могут существовать в двух конфигурациях, различающихся энергией локализованных электронных состояний (рис. 68). В первой конфигурации (D_1) термодиффект имеет глубокий донорный уровень E_1 . Во второй конфигурации (D_2) этот центр представляет собой двойной донор с уровнями $E_1 \sim 0.05$ и $E_2 \sim 0.15$ эВ. Вторая конфигурация энергетически более выгодна для ионизованного дефекта. Переход из одной конфигурации в другую происходит в результате скачка через энергетический барьер.

Согласно предложенной модели, ПТД представляет собой, как и вакансии в p -Si [236], двойной донор с отрицательной хаббардовской корреляционной энергией $U = E_1^I - E_2^{II} < 0$. В процессе ионизации такие дефекты отдадут в разрешенную зону сразу два электрона, т. е. в условиях равновесия основным состоянием ПТД будет нейтральное D_1^* либо двукратно ионизованное D_2^{++} . Близкое расположение мелких уровней, принадлежащих перестраивающимся и неперестраивающимся ТД-I, свидетельствует о существовании взаимосвязи между этими двумя дефектами. Анализируя кинетику накопления ТД-I, авторы пришли к заключению, что образование неперестраивающихся центров происходит путем присоединения к ПТД дополнительного атома (молекулы) кислорода, что приводит к "стабилизации" второй конфигурации последних.

Бистабильных ПТД, образующихся на ранних стадиях отжига при 400–450°C обнаружено [164] 2 типа: ПТД-1 и ПТД-2. При изучении спектров ИК-поглощения в Si при наличии ПТД [237] установлена корреляция А-серии в ИК-спектре с ПТД-1 и В-серии с ПТД-2 (в спектре наблюдалось всего 5 серий (А, В, С, D, E – обозначения согласно [83]).

Аналогичные метастабильные явления были замечены впоследствии другими группами исследователей с использованием ИК-

поглощения [238] и метода DLTS [239]. Типичная кинетика образования бистабильных ПТД представлена на рис. 69. Для сравнения кривой 1 на рис. 69 представлена кинетика накопления ТД-I первой разновидности, а именно, $(\text{ТД-I})_1$ – (серия А) и кривой 2 суммарной кинетики первых двух разновидностей термодоноров $(\text{ТД-I})_1 + (\text{ТД-I})_2$ – (серия А + В). Экспериментальные точки для $N_{\text{ТД}_1}$ и $N_{\text{ТД}_2}$ взяты из работы [110]; ΣN_i – суммарная концентрация ТД-I всех видов.

4.2. ТЕРМОДОНОРЫ-II

Во многих исследованиях показано, что ТД-I, созданные в кислородсодержащих кристаллах Si отжигами различной длительности в интервале температур 300–500°C, разрушаются в результате кратковременных (до 2 ч, а при БО в течение нескольких секунд) отжигов образцов при температурах в области 600–800°C. Дальнейшее увеличение длительности отжига этих образцов в указанном температурном интервале 600–800°C, как отмечалось в ряде работ [104, 112, 113, 119, 145, 170 и др.], приводит к образованию "новых доноров" (название согласно [113]) или, как мы будем называть, термодоноров-II (ТД-II) [104].

Данная глава посвящена описанию основных свойств ТД-II; кинетике образования, электрофизических и парамагнитных свойств, обсуждению модельных представлений о ТД-II и т. д.

Роль кислорода и предварительных низко- и высокотемпературных отжигов в процессах образования ТД-II. Кинетика образования ТД-II

Процессы образования ТД-II не менее сложны и разнообразны, чем процессы образования ТД-I. Кинетика образования ТД-II определяется также многими факторами: содержанием в кристаллах кремния примеси кислорода и углерода, предварительными низко- либо высокотемпературными термообработками, степенью легирования и видом (родом) основной легирующей примеси, присутствием в кристаллах редкоземельных элементов либо изовалентных примесей (Ge, Sn) и т. п.

Необходимым условием для образования ТД-II, как полагали авторы работы [170], является длительная предварительная термообработка кислородсодержащих кристаллов кремния при температурах $< 500^\circ\text{C}$.

Однако в ряде работ [112, 113, 240, 241] наблюдалось образование ТД-II и без предварительного отжига при более низких температурах. Чаще всего это происходило в кристаллах с большим содержанием примеси углерода ($[C_s] \geq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Какую же роль играет предварительный низкотемпературный отжиг в процессах образования ТД-II?

В [113] впервые детально были проанализированы все факторы,

влияющие на генерацию ТД-II в интервале 600–800°C: термоистория кристалла (включая предварительные низко- и высокотемпературные отжиги), тип проводимости, содержание в них кислорода и углерода и др. По изменению сопротивления в результате таких отжигов изучалось образование ТД-II в кристаллах *n*-Si (P) и *p*-Si (B) ($\rho \approx 1 \div 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), выращенных по методу Чохральского с содержанием $[O_i] = (0.7 \div 1.2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $[C_s] < 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а также для сравнения в кристаллах Si, выращенных методом бестигельной зонной плавки (БЗП). Установлено, что ТД-II не образуются при любых отжигах в кремнии, выращенном методом БЗП даже при большом содержании $[C_s]$ (до $1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). После диффузии в такой материал примеси кислорода отжиги в течение 64 ч при 650°C уже привели к образованию ТД-II. Предварительный отжиг, либо большое содержание углерода играют ту же роль в этом материале, что и в кремнии, выращенном по методу Чохральского. Следовательно, примесь кислорода в кремнии является крайне необходимой для образования ТД-II (подобно как и для ТД-I).

Данные работы [242] показывают, что образование ТД-II зависит как от первоначальной концентрации кислорода, так и от первоначальной концентрации углерода.

Установлено, что больше ТД-II образуется в образцах с более высокой концентрацией кислорода, а также в результате более продолжительных отжигов. Такой ясной корреляции между концентрацией ТД-II и содержанием углерода $[C_s]$ в исходных образцах не удается наблюдать, хотя концентрация ТД-II, образованная за счет отжига, коррелирует как с уменьшением кислорода $\Delta [O_i]$, так и углерода $\Delta [C_s]$ (что следует из ИК-измерений). Авторы [242] полагают, что слабая корреляция с содержанием $[C_s]$ является свидетельством того, что преципитированный кислород играет более важную роль, чем углерод в образовании ТД-II. Предварительные отжиги в [113] проводились при 470 и 800°C в течение 16–144 ч перед последующим отжигом при 650°C. Если предварительный отжиг при 470°C не проводился, то во многих пластинах Si ТД-II при 650°C не образовывались. На большинстве пластин не наблюдалась генерация ТД-II и при 800°C. Лишь только в пластинах с большим содержанием углерода $[C_s] \geq 1.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ происходило образование ТД-II.

Влияние предварительного отжига при 470°C на процессы образования ТД-II наглядно иллюстрирует рис. 70. ТД-I, созданные предварительным отжигом при 470°C, почти полностью аннигилируют за 30 мин при 650°C. ТД-II начинают образовываться после нескольких часов отжига при 650°C. Предварительный отжиг полезен для генерации ТД-II, что следует из примера: за 100 ч при 650°C без предварительного отжига в образце образуется $\approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ТД-II, в то время как такое же количество ТД-II образуется уже за 15 мин в образцах, прошедших обработку в течение 16 ч при 470°C (кривые 1 и 2, рис. 70). Причем скорость образования ТД-II на ранних стадиях отжига при 650°C тем выше, чем более длительный предварительный отжиг при 470°C пред-

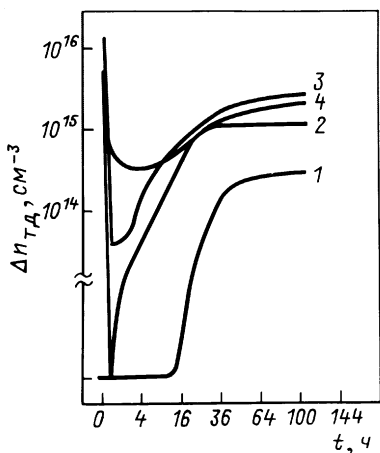


Рис. 70. Влияние предварительного отжига при 470°C на образование ТД-II при 650°C в *n*-Si, выращенном по методу Чохральского [113], при продолжительности предварительного отжига, ч: 1 – 0; 2 – 16; 3 – 64; 4 – 144

шествовал этому процессу. И чем длительнее предварительный отжиг, тем раньше начинается образование ТД-II (сокращается "инкубационный" период). Однако большая длительность предварительного отжига не всегда приводит к увеличению окончательной концентрации ТД-II (см. рис. 70, кривая 4). Согласно [99], максимальная концентрация ТД-II при наличии предварительного отжига, предшествующего образованию термодоноров, выше для соответствующей температуры, чем в отсутствие низкотемпературного отжига. Определенная из эксперимента в обоих случаях энергия активации $E_a = 1.9$ эВ [99] указывает на то, что преобладает один и тот же процесс образования ТД-II. Возникал вопрос, всегда ли необходимо образование ТД-I для усиления генерации ТД-II при 650°C?

Сравнение влияния предварительных отжигов при 470 и 550°C на образование ТД-II [113] показало, что образование ТД-I в результате предварительного отжига не является необходимым условием для усиления генерации ТД-II при 650°C. К подобному заключению пришли и в [145]. Оказалось, что предварительный отжиг при 550°C более полезен, чем отжиг при 470°C, для ускорения генерации ТД-II при 650°C, хотя в случае отжига при 550°C ТД-I практически не образуются. Из этого в [113] сделан вывод, что в результате низкотемпературного отжига в пластинах образуется еще "что-то", кроме ТД-I, что и ускоряет процессы образования ТД-II. Аналогичное влияние предварительного низкотемпературного отжига при $T < 500^\circ\text{C}$ на процессы образования ТД-II обнаружено также в работах [119, 121, 243–247].

Предварительный отжиг пластин Si при 800°C (16 ч) приводил к тому, что ТД-II не образовывались при последующем отжиге при 650°C в течение 100 ч (в пластине Si без такого предварительного отжига ТД-II образуются при 650°C в концентрации $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³). Т. о. предварительный более высокотемпературный отжиг (800°C) подавляет ге-

нерацию ТД-II. По-видимому, то "что-то", необходимое для образования ТД-II, разрушается в результате отжига при 800°C. Еще более высокотемпературные предварительные отжиги также отрицательно сказываются на процессах образования ТД-II. После отжига при 1050°C (24 ч) [121] не удалось создать ТД-II отжигом при 750°C.

Каков же механизм влияния предварительного низкотемпературного отжига на процессы образования ТД-II?

В [170, 243, 248] полагали, что отмеченные особенности в образовании ТД-II и влияние на них низкотемпературного отжига можно объяснить на основании явления коалесценции при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии. Определенная в [248] начальная скорость образования ТД-II пропорциональна четвертой степени от исходного содержания кислорода в кристаллах Si, позволила высказать предположение, что в состав ТД-II (подобно ТД-I) входят четыре атома кислорода. В [170] авторы пошли далее, заключив, что ТД-I и ТД-II имеют одинаковую природу. Предполагается [248], что в результате продолжительного низкотемпературного отжига происходит накопление электрически неактивных комплексов, содержащих пять атомов кислорода. При более высоких температурах (600–800°C) из-за протекания процесса коалесценции крупные скопления атомов кислорода растут, а более мелкие растворяются с образованием электрически активных комплексов SiO_4 .

Возможно, одним из подтверждений существования процесса коалесценции являются результаты, полученные при изучении состояния кислорода в Si методом аннигиляции позитронов [249], где обнаружено при отжиге в интервале температур 450–550°C рост кислородных скоплений с энергией активации $E_a = 1.5$ эВ, затем распад кислородных скоплений в области 650–714°C с энергией активации 1.1 эВ, а при 714–790°C снова рост скоплений с $E_a = 2.6$ эВ.

Исследования различий в кинетике образования [113, 119, 246, 250], а также общих и отличительных особенностей электрофизических, парамагнитных и ИК-спектроскопических свойств [104, 241] ТД-I и ТД-II позволили авторам этих работ заключить: ТД-II имеют иную природу, чем ТД-I. Фундаментальное общее свойство для этих двух типов центров то, что те и другие имеют кислородную природу. И, кроме того, образование ТД-II имеет прямую связь с процессами преципитации кислорода [119, 121, 188, 242, 244, 246]. Поэтому, чтобы ответить на вопрос о механизме влияния предварительного отжига на генерацию ТД-II, необходимо детальнее проанализировать особенности кинетики преципитации кислорода во взаимосвязи с генерацией ТД-II.

В работе [119] впервые проведено совместное изучение процессов образования ТД-II и преципитации кислорода в кремнии *n*- и *p*-типа с различным содержанием межузельного кислорода при отжиге в интервале 600–825°C.

На рис. 71 приведено наглядное сопоставление кинетик двух процессов (генерации ТД-II и преципитации кислорода) при температурах отжига 600 и 725°C для образцов с различным содержанием межузель-

ного кислороде $[O_2]$. В большинстве экспериментов наблюдается сначала "инкубационный" период, на протяжении которого число доноров уменьшается, после этого генерация ТД-II прогрессивно нарастает с наклоном, зависящим от исходной концентрации кислорода (см. рис. 71) и температуры отжига. Важно отметить, что преципитация кислорода следует тем же тенденциям, что и генерирование ТД-II. При приближении к пределу растворимости кислорода (для данной температуры отжига) генерирование ТД-II также прекращается (наблюдается насыщение кривых кинетики образования ТД-II). Это, по мнению авторов [119], показывает, что образование ТД-II в области 600–825°C существенно зависит от преципитации кислорода.

К заключению, что процессы образования ТД-II тесно связаны с процессами преципитации кислорода, пришли и авторы работ [246, 251, 252]. Авторы работы [242] полагают, что сами ТД-II являются кислородными преципитатами, зарожденными в местах расположения замещенного углерода либо на маленьких кислородных преципитатах (зародышах), содержащихся в кристаллах в исходном состоянии [253].

В [246] обнаружено, что образование ТД-II сопровождается возникновением в объеме кристалла Si дефектов структуры, выявляемых в виде фигур травления после обработки образцов в селективных травителях. При этом концентрация ТД-II и плотность фигур травления количественно коррелируют.

В [242] наблюдалось также, что пики в донорной концентрации соответствуют областям с высокой плотностью ямок травления. Поскольку наблюдения методом электронной микроскопии [197] показывают, что дефекты кристалла, образованные за счет отжига при 700°C, являются, главным образом, кислородными преципитатами, то эти факты также наводят на мысль, что ТД-II имеют прямую связь с кислородными преципитатами.

Из экспериментальных данных следует [246], что с увеличением температуры отжига уменьшается как концентрация ТД-II, так и плотность ямок травления, при этом размер ямок растет. Исходя из экспериментов по изучению

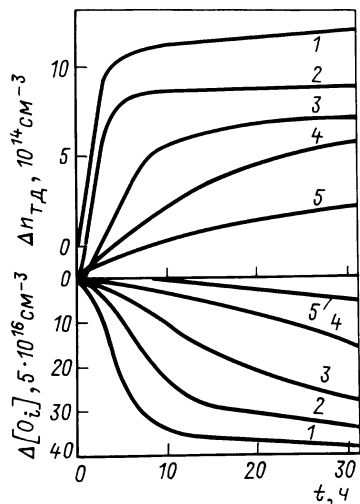


Рис. 71. Образование ТД-II и преципитация кислорода в результате отжигов при 750°C [119] при содержании $[O_2]$ см⁻³: 1 – $2.1 \cdot 10^{18}$; 2 – $1.98 \cdot 10^{18}$; 3 – $1.7 \cdot 10^{18}$; 4 – $1.44 \cdot 10^{18}$; 5 – $1.31 \cdot 10^{18}$

кинетики образования ТД-II и процессов выделения кислорода из пересыщенного твердого раствора в процессе отжига при 600°C (как с предварительным отжигом при 430°C (70 ч), так и без него), в [246] предположили, что появление ТД-II при термообработке Si в интервале 600–800°C обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора кислорода и образованием частиц второй фазы SiO₂.

Если верно предположение, что ТД-II имеют прямую связь с кислородными преципитатами (выявляемыми в виде фигур травления), то влияние предварительного низкотемпературного отжига при $T < 500^\circ\text{C}$, а также при $T = 600^\circ\text{C}$ (1 ч) [121] на образование ТД-II и ускорение выделения кислорода из твердого раствора можно объяснить следующим образом. Процесс распада твердого раствора кислорода происходит последовательно через две стадии – образование зародыша критического размера и переход критического зародыша в стабильное выделение второй фазы SiO₂. Предварительный отжиг приводит к образованию промежуточных комплексов [121, 246] – зародышей критического размера преципитатов. Поэтому процессы преципитации и образование ТД-II при более высоких температурах идут не с "нуля", а предварительный отжиг приводит к уменьшению инкубационного периода и ускорению процесса распада твердого раствора кислорода. В [245] также отмечается, что роль продолжительной термообработки при 350–550°C сводится к образованию электрически неактивных зародышей.

Роль легирующей примеси в процессе образования ТД-II

В немногих исследованиях изучалось влияние рода легирующей примеси на образование ТД-II. Влияние типа проводимости кристалла на образование ТД-II отмечено в [113]. В некоторых образцах *p*-Si(B) максимальная концентрация ТД-II после отжигов при 650°C (20 ч) достигала величины $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В противоположность случаю *p*-Si(B), максимальная концентрация ТД-II в пластинах *n*-Si(P) составляла $\approx 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Более высокая донорная активность отмечалась в сильнолегированном материале *p*-Si(B), чем в нелегированном материале, в одной из ранних работ [144].

В [254] предложена даже модель, качественно объясняющая различия в образовании ТД-II (отжиги при 650°C) в материалах *p*-Si(B) и *n*-Si(P) либо нелегированном. Согласно [254] при отжигах в интервале температур 450–750°C изменение сопротивления образцов (а значит и концентрации термодоноров) можно объяснить комбинированным действием двух различных механизмов. Один – это генерация термодоноров, а другой – аннигиляция акцепторов за счет геттерирования примесей (бора и др.) стержнеобразными дефектами. По утверждению, высказанному в [254], эта комбинация механизмов позволяет объяснить наличие двух пиков донорной активности (см. рис. 30) и более быстрое изменение сопротивления образцов в материале, легированном бором в области температур 350–800°C. При этом предполагается, что основной тип термодоноров – это ТД-I с максимумом генера-

ции при 450°C и эти термодоноры работают и в диапазоне температур 600–750°C. Зависимость скорости аннигиляции акцепторов от температуры имеет максимум ~ 650–750°C и определяется ростом стержнеобразных дефектов.

В материале *n*-типа или нелегированном материале только термодоноры дают вклад в донорную активность (отсутствуют процессы аннигиляции акцепторов) [254], поэтому в таких материалах генерация термодоноров меньше, чем в материале *p*-типа. Отсюда вытекает, что при термообработке *n*-Si в интервале 350–800°C должен наблюдаться один пик донорной активности. В действительности, как и в *p*-Si, в материале *n*-типа и нелегированном Si также наблюдаются два пика донорной активности, соответствующие ТД-I и ТД-II. И большинство исследователей полагают, что ТД-I и ТД-II – электронные парамагнитные донорные центры различной природы, что не следует из модели, предложенной в [254].

В [145] результаты по продолжительному отжигу (≥ 320 ч) при 550°C и 650°C образцов *p*-Si (В), приготовленных из материала различных фирм, с содержанием примеси бора $\approx 10^{15}$ – 10^{17} см⁻³ были сравнимы с результатами для нелегированного материала, выращенного также по методу Чохральского, в котором максимальная концентрация ТД-II достигала $\approx 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

Иные результаты получены в [145] для образцов, приготовленных из кристаллов Si, легированных примесью алюминия в концентрациях 10^{15} – 10^{17} см⁻³, либо алюминием совместно с бором или фосфором. Максимальная концентрация как ТД-I, так и ТД-II, после длительных отжигов при $T \geq 450^\circ\text{C}$ была сравнима с концентрацией примеси алюминия в образцах. Авторами предполагалось, что это происходит вследствие образования кислород-алюминиевых комплексов (O-Al). Причем скорость образования (O-Al) – доноров увеличивается при температурах отжига $> 450^\circ\text{C}$ до такой степени, что в результате 30 мин термоотжига при 900°C образовывалось 10^{15} – 10^{17} см⁻³ ТД-II, т. е. того же порядка, что и исходная концентрация Al в таких кристаллах. Некоторые из этих O-Al доноров являются стабильными при температурах $\approx 1300^\circ\text{C}$.

Таким образом, если роль примеси Al в образовании ТД-II в [145] объяснена, то роль бора в этих процессах однозначно не определена (выводы работ [113] и [145] противоположны) и требуются дополнительные исследования в этом плане.

На процессы образования ТД-I и ТД-II существенное влияние оказывает присутствие в кислородсодержащих кристаллах Si изовалентных примесей (ИВП) Ge либо Sn. Установлено [155], что чем выше концентрация ИВП, тем более значительное наблюдается замедление скорости образования ТД-II и преципитации кислорода и тем меньшие максимальные значения ТД-II достигаются в результате длительных отжигов в области 600–800°C (содержание ИВП Ge варьировалось в интервале 10^{18} – 10^{20} см⁻³).

Наблюдается одинаковый характер влияния ИВП Ge и Sn как на процессы образования ТД-I, так и ТД-II, в противоположность ИВП углерода. Возникал вопрос, не сопровождаются ли количественные изменения в процессах образования ТД-II также существенными особенностями в формировании набора (спектра) ТД-II. Если учесть, что присутствие ИВП Ge и Sn приводит к изменению ансамбля точечных дефектов в кристаллах Si [151, 255], то это должно сказаться на процессах преципитации кислорода и формировании ТД-II.

Из работ [117, 188, 256] известно, что ТД-II в кристаллах Si (не содержащих ИВП) представляют квазинепрерывный набор донорных состояний в запрещенной зоне с уровнями залегания в интервале 10–300 мэВ. Спектры ЭПР в этом случае описываются [117, 188] набором одиночных линий с близкими значениями g -факторов в диапазоне 1.9980–1.9992 (более мелким ТД-II соответствуют линии ЭПР с большим g -фактором). Последнее приводит к результирующей линии, асимметрия R которой возрастает с увеличением длительности отжига.

Исследования процессов образования ТД-II [159] в n -Si(P) и p -Si(B), содержащих ИВП Ge в концентрациях 10^{18} – 10^{20} см⁻³ показали, что, действительно, наряду с влиянием на скорость образования и максимальную концентрацию ТД-II, ИВП способствуют сужению спектра уровней ТД-II (в сравнении с кристаллами, не содержащими ИВП). Отжиги при 650°C в течение $t \geq 100$ ч приводили к образованию ТД-II с E_j в пределах 50–100 мэВ (из измерений эффекта Холла). Максимально достижимые концентрации ТД-II после отжигов продолжительностью 250–300 ч не превышали $\approx 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³ (лишь в кристалле с наименьшим содержанием Ge ($\sim 10^{18}$ см⁻³) ($N_{\text{ТД-II}} \text{max} = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³). Сигнал ЭПР после длительных отжигов характеризовался незначительной асимметрией R , что также подтверждало наличие узкого спектра уровней ТД-II в образцах.

Ускорению процессов преципитации кислорода и образования ТД-II в кристаллах, легированных ИВП, способствует введение путем низкотемпературного предварительного отжига (450–550°C) зародышей преципитатов. В отличие от кристаллов Si, не содержащих ИВП Ge, как при одноступенчатом отжиге (650°C), так и при двухступенчатом отжиге (450+650°C, ТД-II в Si(Ge) представляют узкую полосу донорных состояний в запрещенной зоне Si. Причем в некоторых кристаллах (чаще n -Si(P)) в результате двухступенчатого отжига образуются только мелкие ТД-II с энергией термической ионизации E_j в интервале 13–20 мэВ. В материале p -Si(B) такие двухступенчатые отжиги приводят к образованию более глубоких ТД-II с $E_j \approx 80$ мэВ.

Легирование кремния редкоземельными элементами может привести к повышению термостабильности материала (в смысле более слабого образования термодоноров) [257]. В частности, эрбий (Er) уменьшает эффективность образования ТД-II при 650°C [258]. Его влияние аналогично действию ингибиторов в химических реакциях.

В [113] обнаружено, что присутствие в пластинах Si значительной концентрации углерода в состоянии замещения (C_s) оказывает решающее влияние на образование ТД-II (рис. 72).

Если без предварительного отжига (рис. 72, кривая 1) в образце с малым содержанием $[C_s] < 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ТД-II при 650°C не образуются, то в образцах с более высоким содержанием $[C_s]$ (рис. 72, кривые 2, 3) происходит активное образование ТД-II и без предварительного низкотемпературного отжига. Хотя углерод играет важную роль в генерации ТД-II, однако он не является абсолютно необходимым для образования ТД-II [113], так как того же уровня генерацию в образцах с малым содержанием $[C_s]$ ТД-II можно достичь за счет предварительного отжига при 470°C (64 ч) (рис. 72, кривая 4). Исходя из этого в [113] высказано предположение, что углерод не входит в состав ТД-II, а выступает лишь в роли катализатора в процессе их формирования. Генерацию ТД-II в образцах из хвостовой части слитка без предварительного низкотемпературного отжига в опытах [129] объяснено в [113] влиянием углерода (в нижней части слитка его обычно больше, чем в верхней).

В [121] предприняты детальные исследования влияния примеси углерода на процессы генерации термодоноров и преципитацию кислорода при отжигах (450 и 750°C) в кремнии, выращенном по методу Чохральского. В [240] автором расширен температурный интервал этих исследований на область $650\text{--}1000^\circ\text{C}$. В этих опытах, как и в [113], подтверждено влияние углерода на образование ТД-II, а также на процессы преципитации кислорода. Наблюдая по ИК-спектрам за выпадением кислорода и углерода и по электрическим измерениям за образованием ТД-II, в исследованных кристаллах Si с различным исходным содержанием этих примесей [121, 240] установлены определенные закономерности в этих процессах. Результаты по кинетике этих процессов при трех различных температурах отжига представлены на рис. 73.

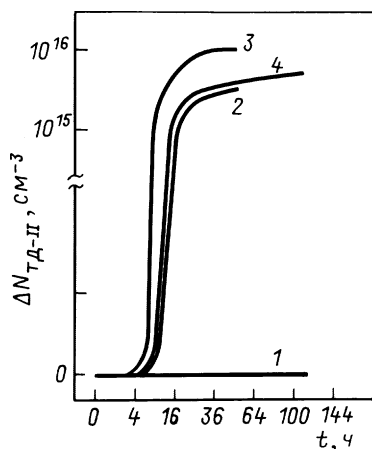


Рис. 72. Образование ТД-II при 650°C в пластинах p -Si с различным содержанием углерода в зависимости от продолжительности отжига [113]: 1; 4 - $[C_s] \leq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 - $[C_s] = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 3 - $[C_s] = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 1-3 - без предварительного отжига; 4 - с предварительным отжигом при 470°C (64 ч)

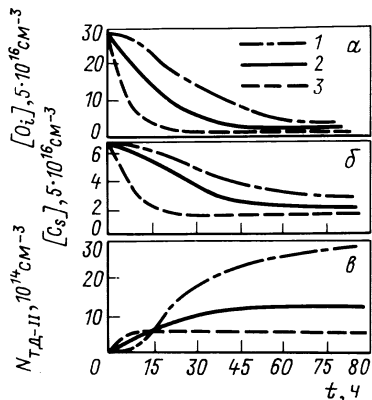


Рис. 73. Изменение: а – содержания межзельного кислорода $[O_i]$; б – содержания углерода $[C_s]$; в – количества образованных ТД-II в зависимости от времени отжига при температуре, °С: 650 (1); 750 (2) и 850 (3) [240]

Как видно из рис. 73, с температурой отжига 650°С связан максимум генерации ТД-II, а также минимальные изменения концентраций кислорода и углерода. Противоположный результат соответствует температуре 850°С. Скорость уменьшения концентрации O_i и C_s значительно больше в образцах с бóльшим исходным содержанием кислорода $[O_i]$. Генерирование ТД-II происходит по кинетике, подобной кинетике уменьшения кислорода и углерода, что отмечалось и в [242]. В области температур 700–850°С углерод не только способствует преципитации кислорода, но и снижает предел растворимости кислорода [240]. В [259] уменьшение концентрации кислорода в твердом растворе в кремнии ниже предела растворимости при температуре термообработки в образцах с высокой концентрацией углерода объяснено диффузией подвижных комплексов типа C_sO_i к поверхности образцов.

Из этих экспериментальных данных [121, 240] сделан вывод, как и в [113], что углерод определяет генерацию ТД-II. Однако в [121] пошли дальше, предположив, что углерод включается в состав ТД-II. Показано, что кинетика генерации ТД-II (подобная наблюдалась и в [119]) сильно зависит от концентрации исходного кислорода.

Отмечается, что генерация ТД-II прекращается, когда углерод больше не обнаруживается по ИК-спектрам, даже если предел растворимости по кислороду еще не достигнут. Эти данные позволили заключить, что обе примеси включаются в комплексы донорного типа, но углероду принадлежит главная роль в формировании ТД-II (противоположное утверждение высказано в [242]).

В [242], как и в [247], корреляции между концентрацией ТД-II и концентрацией углерода в исходных образцах не обнаружено, в то время как с исходной концентрацией кислорода в образцах такая корреляция наблюдалась.

Сравнив также диффузионные длины при 700°С [242] для атомов O_i и C_s (они составляли 400 и 7.6 нм соответственно) со средними межатомными расстояниями для этих примесей (12 и 58 нм соответствен-

но) для исследованных образцов, пришли к заключению, что термоиндуцированный донор (ТД-II) является кислородным преципитатом, зарождающимся в месте расположения атома углерода, т. е. основная роль в этих процессах принадлежит кислороду. И кроме того, не исключается, что местом зарождения преципитатов и ТД-II могут быть также маленькие преципитаты, которые, как было сообщено в [253, 260], уже существуют в исходном состоянии.

Существенная зависимость от содержания углерода кинетики образования стабильных кислородных кластеров субкритических размеров при 750°C и последующего их роста до устойчивых выделений при 1000°C подтверждена в [261] при изучении с помощью ПЭМ дефектов, образующихся при отжигах (750 и 1000°C) кристаллов *n*-Si, выращенных по методу Чохральского. Определено, что в их состав входят атомы О и С в соотношении 2:1.

В [63] при изучении дефектообразования в результате многостадийных отжигов (450 + 500 + 600 + 700 + 800°C) в кристаллах *n*- и *p*-Si с содержанием $[O_i]$ в интервале $(5.8-9) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ и $[C_s] \leq (1-42.8) \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$, с применением ИК-спектроскопии, фотолюминесценции (ФЛ) и ПЭМ показано, что природа донорных центров, обусловленных кислородом, зависит от уровня концентрации в образцах примеси углерода $[C_s]$. В спектрах ФЛ детектируется три типа донорных центров: так называемые термодоноры (ТД-I), соответствующие зоне O'_{TO} спектра ФЛ (отжиги 450, 500°C); кислородные кластеры, зарождающиеся на дислокационных диполях в кристаллах Si с малым содержанием $[C_s]$; кислородные кластеры, зарождающиеся на атомах углерода в кристаллах Si с большим содержанием $[C_s]$ ($\geq 1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$). В последнем случае кислородно-углеродные комплексы формируются уже при низкотемпературных отжигах (около 450°C) и растут в процессе отжигов при более высоких температурах. В спектре ФЛ они определяют низкоэнергетическую часть BE_{TO} линии. Во втором и третьем случаях речь идет об образовании разного рода ТД-II.

В [121] предлагается такая схема образования ТД-II: углерод вместе с атомами кислорода образует комплексы, которые развиваются с увеличением температуры отжига путем захвата кислорода снова и снова. Выше температуры 600°C часть из них приобретает донорный характер. В работах [166, 244, 248] изучалась связь между процессами образования ТД-II и преципитацией кислорода, определялась роль углерода в этих процессах. В частности, в [244] при изучении образования ТД-II (отжиг при 600°C) в зависимости от содержания в образцах $[O_i]$ и $[C_s]$ для образцов с содержанием $10^{16} \leq C_s \leq 10^{17} \text{см}^{-3}$ получено уравнение кинетики для скорости образования ТД-II в виде:

$$(dN_{\text{ТД-II}}/dt)_{\text{при } t \rightarrow 0} = a_2 [O_i]^n, \quad (124)$$

где $N_{\text{ТД-II}}$ – концентрация ТД-II в момент времени t ; a_2 – коэффициент пропорциональности; $n \approx 4.5$, т. е. близкое к уравнению кинетики образования ТД-I при 450°C, где $n = 4$. Полагается, что углерод образует

(C-O) комплексы, которые служат зародышами кислородных преципитатов. ТД-II же возникают на начальной стадии образования кластеров.

В [248] обнаружено, что значения максимальной концентрации ТД-II возрастают с увеличением концентрации углерода в образцах. Эффект увеличения максимальной концентрации ТД-II в присутствии значительного количества атомов углерода в кристалле имеет место и для предварительной низкотемпературной термообработки. Определено, что скорость генерации ТД-II возрастает с увеличением содержания углерода при заданной концентрации кислорода. Но этот рост оказался существенно слабее зависимости ее от содержания кислорода в образцах. Наблюдавшаяся в [248] зависимость начальной скорости генерации ТД-II от содержания кислорода имела вид (124) с $n = 4$, что позволило авторам предположить, что в состав ТД-II входят четыре атома кислорода, как и в ТД-I (по Кайзеру), и что эти центры – одинаковой природы. В образцах с высоким содержанием углерода они полагают, что помимо этих комплексов возможно образование центров донорного типа CO_4 , что будет и определять повышенную $(N_{\text{ТД-II}})_{\text{max}}$ в таких образцах.

В [166] проведен анализ влияния углерода на образование ТД-II и преципитацию кислорода в бездислокационном кремнии с учетом гомогенного и гетерогенного механизмов зарождения преципитатов, а также с учетом комплексобразования при низких температурах (предварительные отжиги). В кремнии имеют место два механизма преципитации кислорода: гомогенный и гетерогенный [262]. В кристаллах с низким содержанием углерода $[C_s] < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ преобладает гомогенный механизм зарождения преципитатов. При этом центрами преципитации являются комплексы, в состав которых входит m атомов кислорода (O_m – обозначение для краткости), где $m \geq 5$ [243, 263]. Обработка данных [119] по преципитации кислорода при температурах отжига 650 и 750°C, проведенная в [166] в соответствии с теорией диффузионно лимитируемой преципитации [72], подтвердила эти выводы. Зависимость центров преципитации от исходной концентрации $[O]$ имеет вид:

$$N_{\text{ц}} \sim [O]^m, \quad (125)$$

где $m \approx 10$.

Изучая кинетику преципитации кислорода в кремнии с различным содержанием углерода (отжиги 650°C) и определяя концентрацию центров зарождения преципитатов $N_{\text{ц}}$ в соответствии с теорией [72] в [166] показали, что с увеличением содержания углерода наблюдается рост величины $N_{\text{ц}}$.

Это, согласно [166], свидетельствует о том, что комплексы с участием атомов углерода служат центрами гетерогенной преципитации кислорода. Не исключено, что при высокой концентрации углерода гетерогенный механизм зарождения может конкурировать с гомогенным. Наблюдаемые ускорения преципитации кислорода в присутствии зна-

чительной концентрации атомов углерода согласуются с данными [264], где предполагается, что кислородные кластеры, обуславливающие донорный характер ТД-II, собираются на (C-O) комплексах, образующихся уже на начальных стадиях отжига.

Обсуждая возможную модель критического зародыша с участием углерода в виде CO-комплекса в [166] предположили вид зависимости для определения $N_{ц}$ типа:

$$N_{ц} = [C_s]_{исх} \cdot [O_i]_{исх}^m / [Si]^m \cdot \exp(Q / kT), \quad (126)$$

где $[Si] = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – число атомов Si в 1 см^3 ; k – постоянная Больцмана; Q – энергия связи комплекса CO_m .

В результате расчета $N_{ц}$ по зависимости (126) получили параметры $m = 4$; $Q = 2.9 \text{ эВ}$.

Изучая роль предварительной низкотемпературной термообработки, приводящей к образованию комплексов O_m в кристаллах с высоким содержанием углерода, авторы [166] обнаружили, что экспериментальная величина $\Delta[O_i] = [O_i]_{исх} - [O_i]_{т.о}$ ($[O_i]_{т.о}$ – концентрация кислорода в твердом растворе после 100 ч отжига при 430°C), являющаяся количественной мерой образования комплексов O_m , CO и CO_2 , описывается одной зависимостью от исходного содержания кислорода на образцах с низким и высоким содержанием углерода. Т. е. полное количество комплексов O_m , CO и CO_2 , образованных при низкотемпературном отжиге, зависит от содержания кислорода в образцах. Таким образом, длительный предварительный низкотемпературный отжиг нивелирует различия в кинетике последующей преципитации кислорода при более высоких температурах в образцах с разным содержанием углерода за счет образования высокой концентрации комплексов O_m .

Сравнивая влияние примеси углерода на процессы образования ТД-I и ТД-II, необходимо отметить диаметрально противоположную роль углерода в этих процессах. Так, в присутствии большой концентрации углерода ($[C_s] > 10^{17} \text{ см}^{-3}$) образование ТД-I практически подавляется и, наоборот, образование ТД-II ускоряется. Это, по-видимому, также указывает на различную природу ТД-I и ТД-II. Если ТД-II, как полагают многие исследователи (и мы разделяем эту точку зрения), связаны с преципитатами кислорода, то углерод в положении замещения C_s выступает в роли гетерогенных центров зарождения преципитатов. В случае же низкотемпературных отжигов, приводящих к образованию ТД-I, являющихся, по мнению многих исследователей, комплексами из нескольких атомов O_i , углерод способствует конкурирующим процессам, а именно, образованию различного рода (C-O) электрически неактивных комплексов. И кроме того, углерод способствует переходу межузельных атомов Si_j , образующихся уже на ранних стадиях преципитации кислорода (при $T \sim 450^\circ\text{C}$) [80], в узельное положение. Согласно же модели образования ТД-I, предложенной в [141, 142], межузельные атомы Si_j играют, возможно, основную роль в процессах образования ТД-I.

Энергетические уровни, связанные с термодонорами-II.
Квазинепрерывный спектр уровней термодоноров-II

Дополнительную информацию (наряду с кинетикой образования) для характеристики донорных центров ТД-II, необходимую для расшифровки природы их электрической активности, можно получить при исследовании энергий термической ионизации E_i этих центров методами эффекта Холла и DLTS.

Детальные исследования энергий термической ионизации E_i ТД-II, образующихся при отжиге образцов кислородсодержащего кремния в интервале температур 600–800°C (p -Si(B), $\rho \approx 300$ Ом·см, $[O_i] = 1.11 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $[C_s] = 4.2 \cdot 10^{16}$ см⁻³), проведены с помощью эффекта Холла в [265]. Уже при температуре отжига 600°C было обнаружено, что энергия ионизации ТД-II является функцией длительности отжига образца при данной температуре. Подобные результаты были получены и при более высоких температурах отжига (например, рис. 74). При этом обнаружена зависимость E_i и от температуры отжига.

Наглядное представление о том, как E_i для ТД-II изменяется от температуры отжига и его продолжительности, можно получить из табл. 10.

Максимальные концентрации электронов в образцах, определяемые ТД-II, наблюдаются после отжига при 600°C. ТД-II, образованным при 600°C, соответствуют самые маленькие энергии ионизации ($E_i = 23$ –37 мэВ). С увеличением как продолжительности отжига, так и температуры отжига, E_i изменяется в сторону увеличения. Максимальная концентрация ТД-II с ростом температуры отжига уменьшается. При отжигах образцов в интервале температур 600–800°C (при варьировании длительности отжига от 1 до 300 ч) в [265] зафиксированы для ТД-II различные значения E_i в интервале 19–122 мэВ.

Исследования при 650°C (отжиги в течение 1–101 ч) процессов образования и энергий ионизации ТД-II, проведенные в [104], методами эффекта Холла и ЭПР (исходный материал n -Si(P): $[O_i] \approx 9.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³; $[C_s] \approx 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³; $\rho_{300K} \approx 28$ Ом·см) показали также, что в зависимости от длительности отжига E_i изменяется по отношению к E_p (E_p – энергия ионизации фосфора) в сторону уменьшения, затем с ростом продолжительности отжигов увеличивается и достигает значений E_p .

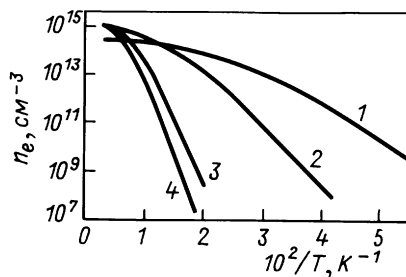


Рис. 74. Зависимость концентрации электронов n от $1/T$ [265] при продолжительности отжига (650°C), ч: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 70; 4 – 240

Вид зависимости $n_e = f(T^{-1})$ в области 77–300 К указывает на существование ТД-II с $E_i > E_p$. Результаты опытов указывают на образование на начальных этапах отжига преимущественно мелких ТД-II с $E_i \approx 20$ мэВ. При длительных отжигах происходят процессы образования и более глубоких ТД-II ($E_i > E_p = 44$ мэВ). Усложнение спектров ЭПР с увеличением продолжительности отжига подтверждает факт образования набора уровней ТД-II с разными энергиями термической ионизации.

Таблица 10. Экспериментальные результаты для исследованных образцов [265]

Образец	$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{отж}, \text{ч}$	$n_{(300^\circ\text{C})} \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$E_i, \text{ мэВ}$
21	600	28	2.8	23
31		48	1.0	19
31		90	19	27
35		137	26	37
35		301	27	37
26	650	10	2.4	28
26		30	9.2	44
26		70	9.6	94
26		140	9.8	102
22		240	7.3	119
24	700	10	4.4	57
68		21	4.5	80
24		50	5.0	122
24		99	5.0	108
210		240	5.9	80
66	750	5	5.0	71
66		10	4.4	107
66		35	5.8	107
66		65	4.9	88
64		1	2.8	31
61	800	5	3.5	102
61		10	3.7	97
64		25	3.5	77

Результаты опытов, описанные в [104, 265], позволяли лишь предполагать существование набора уровней ТД-II. Для доказательства такого предположения требовались независимые экспериментальные подтверждения. В [256], применив метод Ланга [266] – метод DLTS для исследования свойств ТД-II, созданных в *n*-Si(P) отжигами при 650°C, авторы обнаружили непрерывное распределение ловушечных состояний в образцах (с плотностью $D_{\text{BT}} = (10^{14} \div 10^{16}) \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ в верхней половине запрещенной зоны Si). Причем плотность этих состояний увеличивалась к зоне проводимости.

Измеряя сигналы DLTS в трех образцах с исходным содержанием $[O_i] = 1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $[C_s] = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ после отжига различной длительности при 650°C, в [256] получили зависимости сигнала DLTS вида $[C(t_2) - C(t_1)] = f(T)$, показывающие непрерывный спектр DLTS сигнала.

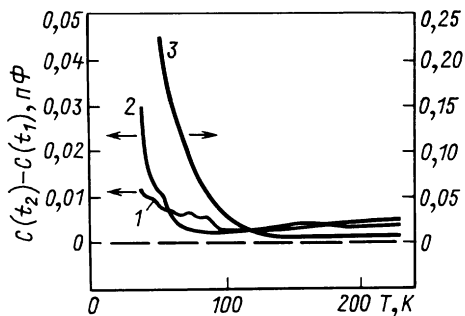


Рис. 75. Температурные зависимости сигнала DLTS образцов после отжига при 650°C (17 ч – 2; 65 ч – 1 и 3) с различной предварительной термообработкой: 1 – без предварительного отжига; 2, 3 – с предварительным отжигом при 500°C (26 ч) [256]

Замечено, что эти непрерывные спектры являются необычными по сравнению со спектрами для глубоких объемных ловушек, характеризующихся дискретными уровнями в запрещенной зоне Si, когда спектр DLTS, измеренный с помощью контакта Шоттки, показывает дискретные пики (как, например, для ТД-I, см. рис. 61).

Непрерывные спектры сдвигаются к более высоким температурам с увеличением продолжительности отжига t (вплоть до больших времен отжига $t = 192$ ч). И, кроме того, на спектры DLTS, а значит на процесс образования и состав ловушек, оказывает сильное влияние предварительный низкотемпературный отжиг (500°C, 26 ч). Предварительный отжиг образца способствует увеличению амплитуды сигнала DLTS при последующем отжиге при 650°C (65 ч) (рис. 75) более чем на порядок по сравнению с образцом, прошедшим эквивалентный отжиг без предварительной термообработки. Непрерывный спектр сигнала DLTS наблюдается и в случае двуступенчатого отжига. Роль предварительного отжига сводится к уменьшению инкубационного периода образования донорных ловушек (в конкретном случае от 65 до 17 ч).

Для оценки энергетического распределения ловушек ТД-II авторы [256] воспользовались аналогией с Si-SiO₂-границей, для которой распределение ловушек хорошо установлено [267], и применили тот же математический метод для случая объемных состояний, непрерывно распределенных по энергии и глубине. Не вдаваясь в описание деталей метода и допущений, сделанных в [256], запишем выражение, полученное в этой работе, для плотности объемных ловушечных состояний, соответствующих ТД-II:

$$D_{BT}(E_0) = \left(\frac{C(t_2) - C(t_1)}{kT \ln(t_2 / t_1)} \right) \cdot \left(\frac{2\varepsilon^2 A^2 N_D}{C_R^3(t_1) \cdot (x_{fr}^2 - x_{fp}^2)} \right), \quad (127)$$

где t_1 и t_2 – временные задержки после зарядового импульса; $C(t_2) - C(t_1)$ – сигнал DLTS; k – постоянная Больцмана; ε – диэлектрическая проницаемость; A – величина контактной области; N_D – концентрация мелкой примеси; $C_R(t_1)$ – пространственная зарядовая емкость; X_{fr} , X_{fp} – глубина в слое пространственного заряда, где уровень Ферми пересекает энергию ловушки E_0 вследствие изгиба зоны при приложении

напряжений обратного смещения и импульсного соответственно.

На рис. 76 представлены плотности состояний $D_{BT}(E_0)$ для образцов, исследованных в [256] после отжига при 650°C (65 ч), и которые различаются между собой содержанием кислорода в них и видом предварительного отжига либо обработки. Предварительный отжиг при 500°C (26 ч), а также высокое содержание кислорода в образцах дают высокую плотность состояний.

Непрерывное распределение плотности состояний ловушек ТД-II от энергии наблюдалось в [256] для всех исследованных образцов и определялась областью значений от $1 \cdot 10^{14}$ до $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³эВ⁻¹ в интервале энергий 0.07–0.3 эВ.

Существование квазинепрерывного набора уровней ТД-II (предсказанного в [256]) в запрещенной зоне Si подтверждено в [117, 188] при исследовании свойств ТД-II с использованием комплекса методик: эффекта Холла, ЭПР и γ -облучения. Возможность использования γ -облучения для избирательного изучения уровней ТД-I была продемонстрирована в [268]. В методе использован способ управления заселенностью уровней термодоноров и смещения уровня Ферми с помощью радиационных дефектов акцепторного типа (А-центров и др.), вводимых в исследуемый кристалл электронным либо γ -облучением. В [117, 188] применена эта методика для исследования спектра уровней ТД-II.

Известно [192–194], что электронное либо γ -облучение приводит к образованию в кислородсодержащих кристаллах кремния глубоких акцепторных центров (А-центров с $E_c - 0.17$ эВ и др.). Эти глубокие акцепторы выступают в роли электронных ловушек при низких температурах, компенсируя мелкие доноры. Это их свойство и использовано для избирательного изучения уровней ТД-II.

После отжига образцов *n*-Si(P) при 650°C (100 ч) ($[O_i] = 6 \cdot 10^{17}$ см⁻³; $[C_s] = 7.3 \cdot 10^{17}$ см⁻³; $N_p = 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³) концентрация ТД-II в них достигала $(2-3) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Температурная зависимость концентрации носителей (электронов), определенная из эффекта Холла для одного из образцов, представлена кривой 2 на рис. 77 (кривой 1 представлена по-

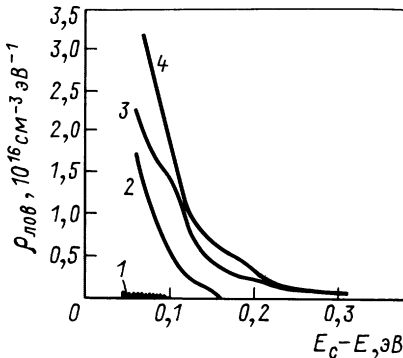
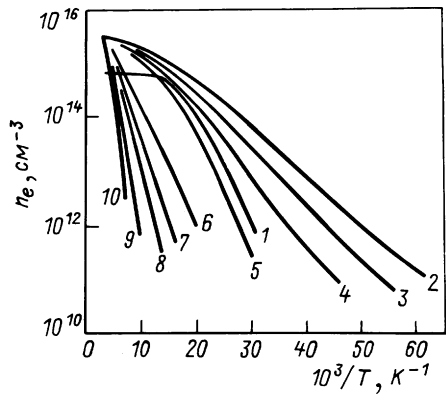


Рис. 76. Распределение плотности состояний электронных ловушек ТД-II по энергии в образцах после отжига при 650°C (65 ч) в зависимости от содержания кислорода и длительности предварительного отжига при 500°C (26 ч) [256]: 1, 2 – $[O_i] = 7 \cdot 10^{17}$ см⁻³; 3, 4 – $[O_i] = 1.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³; 1, 3 – без предварительного отжига; 2 – с предварительным отжигом; 4 – для того же образца, что и 2, но после стравливания поверхности на глубину 30 мкм

Рис. 77. Температурные зависимости концентрации электронов для образца n -Si(P), прошедшего отжиг при 650°C в течение 100 ч подвергнутого γ -облучению различными дозами [117]: 1 – исходный образец (до отжига); 2–10 – 0; 1; 2; 4; 7; 8; 12; 14; 16; $18 \cdot 10^8$ рад, соответственно



добная зависимость для исходного образца до его отжига, из наклона которой в низкотемпературной области определена энергия ионизации $E = 44 \text{ мэВ} = E_p$). Вид кривой 2 указывает скорее на то, что такая зависимость $n_e = f(T^{-1})$ определяется набором центров ТД-II. Это предположение удалось подтвердить, используя облучение (^{60}Co) различными дозами такого образца.

Варьируя дозу облучения в диапазоне $(1 \div 18) \cdot 10^8$ рад и, следовательно, меняя концентрацию компенсирующих акцепторов в образце, содержащем ТД-II, в опытах по эффекту Холла и ЭГР (в спектрах ЭГР регистрировались А-центры и ТД-II) в [117, 188] установлено, что ТД-II создают в исследованных образцах квазинепрерывный спектр уровней в запрещенной зоне Si как по энергиям термической ионизации носителей (14–150 мэВ), так и по g -факторам (1.9985–1.9992).

Разрушая введенные облучением (дозой $1.8 \cdot 10^9$ рад) акцепторные центры в образце (кривая 10) изохронными отжигами в диапазоне $200\text{--}400^\circ\text{C}$ (2 мин) легко получается подобный рис. 76 "веер" зависимостей $n_e = f(T^{-1})$ с конечной кривой 2. Это указывает на то, что в процессе создания в образцах глубоких акцепторов (А-центров и др.) γ -облучением и их термического разрушения ТД-II не разрушаются, а изменения наклонов в зависимостях $n_e(T^{-1})$ целиком определяются степенью компенсации уровней ТД-II, введенных облучением акцепторами.

Результаты, полученные в [117, 188, 256], убедительно показывают, что в кислородсодержащих кристаллах n - и p -Si при отжиге в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ образуется набор центров ТД-II, определяющих непрерывный спектр DLTS и сложные спектры ЭГР. Управлять заселенностью уровней ТД-II можно с помощью легирования акцепторными примесями либо путем введения радиационных дефектов акцепторного типа. Таким образом, управляя свойствами кристалла, содержащего широкий набор уровней ТД-II, можно реализовать в нем узкую полосу (по энергиям термической ионизации и по g -факторам) заселенных донорных состояний ТД-II.

Парамагнитные свойства термодоноров-II

Определение структурной и электронной симметрии как ТД-I, так и ТД-II, играет существенную роль в подтверждении предлагаемых моделей термодоноров. Применение метода ЭПР, позволяющего использовать характерные расщепления спектров ЭПР, вызванных сверхтонким взаимодействием неспаренных спинов электронов, связанных с термодфектами, со спинами ядер этих дефектов, а также расшифровка спектров ЭПР при введении изотопов, позволяет не только изучать электронную структуру локальных дефектов, но и определять их химическую природу и строение [269]. Идентификация парамагнитных центров $NL8$, $NL9$ и $NL10$, связанных с ТД-I, с использованием ЭПР – наглядное тому подтверждение.

Первые исследования парамагнитных свойств ТД-II и сопоставления с парамагнитными свойствами ТД-I выполнены в работах [103, 104]. В обеих работах использованы для исследований кислородсодержащие кристаллы n -Si, легированные фосфором, с исходной концентрацией его в образцах $\approx 10^{14}$ см⁻³.

На рис. 78 показаны спектры ЭПР, записанные на образцах n -Si(P), прошедших отжига различной длительности при 650°C.

Как видно из поведения пиков $g = 1.986$ и 2.011 , которые проявляются вследствие сверхтонкого расщепления фосфора, концентрация фосфора не изменяется под воздействием термообработок, приводящих к образованию термодоноров. Следовательно, можно заключить, что фосфор не принимает участия в образовании ТД-II.

На начальных этапах отжига (1–6 ч) спектр ЭПР ТД-II представляет собой узкую почти изотропную, близкую к симметричной, линию, расположенную между пиками фосфора. С увеличением продолжительности отжига образцов спектр ЭПР от ТД-II усложняется и становится резко асимметричным (асимметрия характеризуется величиной $R = J_{\max}/J_{\min}$).

Вид спектров ЭПР для ТД-II наводит на предположение, что ТД-II, как и ТД-I, существует несколько видов, а спектр ЭПР от ТД-II представляет собой композицию нескольких линий от центров с не взаимодействующими спинами, но разделить их с помощью X-зоны спектрометра по изменению формы линии невозможно. Позднее в работах [188, 256] показано, что в случае ТД-II, действительно, имеем набор центров. А линию спектра, определяемую ТД-II, можно описать как суперпозицию одиночных линий от центров ТД-II с не взаимодействующими спинами [188].

Определенный в работе [103] g -фактор главной линии поглощения для ТД-II характеризуется незначительной анизотропией ($g_1 = 1.9985$; $g_2 = 1.9984$; $g_3 = 1.9983$) и его можно считать почти изотропным (главное значение его почти такое же, как и фосфора). В [103] пришли к заключению, что ТД-II имеют T_d симметрию, как и фосфор. Интенсивность $J(T)$ ЭПР-поглощения определяется как:

$$J(T) = A \cdot N(T)/T, \quad (128)$$

где $N(T)$ – концентрация спинов, которые принимают участие в ЭПР-поглощении; A – постоянная; T – температура.

В работе [103] показано, что температурная зависимость ЭПР-поглощения при наличии ТД-II в кристаллах Si подчиняется закону Кюри, что указывает на существование независимых спинов центров ТД-II.

Наблюдаемая взаимосвязь между концентрацией электронов, определенной из эффекта Холла (n_e) при комнатной температуре (когда все ТД-II ионизированы), и концентрацией спинов, определенной из ЭПР при низких $T(N_{\text{ЭПР}})$ [103, 104] приводит к выводу, что ТД-II в основном являются парамагнитными центрами, не зависими друг от друга. При этом $n_e \approx N_{\text{ЭПР}}$.

В [117, 188] при изучении спектра уровней ТД-II методами ЭПР, эффекта Холла с использованием γ -облучения ^{60}Co показано, что в общем случае (в отсутствие компенсации образцов) ТД-II представляют набор центров с g -факторами в диапазоне 1.9985–1.9992. При этом с увеличением продолжительности отжига образцов (при 650°C) образуются центры ТД-II, которым соответствуют меньшие значения g -фактора и большие значения энергии термической ионизации. При наличии широкого набора центров ТД-II спектр ЭПР становится все более асимметричным (рис. 78).

Последовательно объяснить такие особенности спектров ЭПР для ТД-II как сдвиг g -фактора (по сравнению с g -фактором свободного электрона $g_0 = 2.0023$), асимметрию, анизотропию ширины линии ЭПР, спинрелаксационные характеристики ТД-II, а также зависимость изученных параметров от длительности отжига и наличия акцепторов в образцах, удалось в [188], где предложена модель ТД-II, учитывающая локализацию электронов на флуктуациях кристаллического потенциала, обусловленных кислородными преципитатами, образующимися в результате отжигов, приводящих к образованию ТД-II.

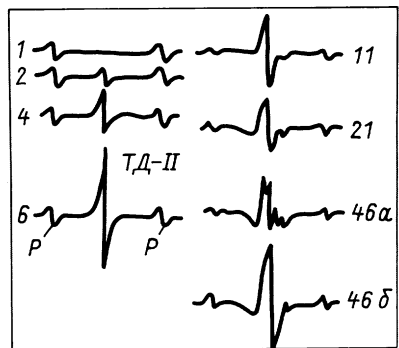


Рис. 78. ЭПР-спектры для образцов n -Si(P), прошедших отжиги при 650°C [104] (цифры у кривых – длительность отжига образцов, ч в темноте (46, а) и при освещении межзонным светом (46, б)

Несколько отличающийся от [103, 104] результат по ЭПР получен в [270], где соотношение между концентрациями ТД-II и парамагнитных центров в термообработанных образцах получено в виде

$$n_{e(300\text{ K})} \ll N_{\text{эпр}} \cdot \quad (129)$$

Из [270] следует, что различия между n_e и $N_{\text{эпр}}$ составляют два порядка. Авторы [270] полагают, что в роли ЭПР центров в этом случае выступают нейтральные донороподобные состояния, распределенные на поверхности кислородных преципитатов (типа квазисвязанных состояний на границе раздела Si-SiO₂ (P_B -центров [271])).

В ЭПР-исследованиях [182, 183] обнаружен парамагнитный центр $NL10$, образующийся в n - и p -Si как при отжигах, приводящих к образованию ТД-I, так и при отжигах, приводящих к образованию ТД-II (отжиги при 650 и 750°C. Увеличение длительности отжига при 650°C приводит лишь к некоторому изменению величины g -фактора этого центра [182]. Исходя из этих данных в [182] пришли к заключению, что ТД-I и ТД-II, наблюдавшиеся в спектрах ЭПР в виде центров $NL10$, имеют одинаковую структуру и природу. Такое заключение сделано и в [187] при сравнении параметров парамагнитных центров ТД-I, образующихся при длительных отжигах (до 500 ч) при 450°C, с параметрами центров ТД-II, образующихся на начальных этапах отжигов при 650°C.

Одинаковая природа некоторой части ТД-II и ТД-I может быть объяснена на основании данных, полученных в [147], где обнаружена взаимосвязь между стержнеподобными дефектами и донорами, образующимися во время длительных (до 1500 ч) термообработок образцов в интервале температур 400–500°C. Такие стержнеподобные дефекты, как показано в [272], образуются в диапазоне 400–750°C, включающем оба температурных интервала, в которых образуются ТД-I и ТД-II.

Наблюдаемое усложнение спектров ЭПР для ТД-II с увеличением продолжительности отжигов образцов (см. рис. 78) вызвано, как показали эксперименты в [114, 273], не только образованием более широкого набора ТД-II, которое приводит к уширению спектра ЭПР и появлению значительной его асимметрии R , но и образованием новых парамагнитных центров с характерными отличительными особенностями. В [118, 274] определена природа этих новых парамагнитных центров.

В [273] сообщалось о новых свойствах кислородсодержащих кристаллов n - и p -Si, возникающих после отжигов в течение 20–200 ч при 650°C. Обнаружено, что при гелиевых температурах исследуемые образцы обладают значительной СВЧ-проводимостью, которая проявляется в уменьшении в несколько раз добротности резонатора Q . Этот эффект коррелирует с появлением новых парамагнитных центров (далее Si – 2K, –3K, –4K [118, 273, 274]).

В темноте центры Si – 2K, –3K, –4K дают сложный спектр спинового резонанса (СР), состоящий более чем из 20 узких ($\Delta H \approx 0.03$ мТ) линий при произвольной ориентации статического магнитного поля H_0 . Угловая зависимость спектров приведена на рис. 79.

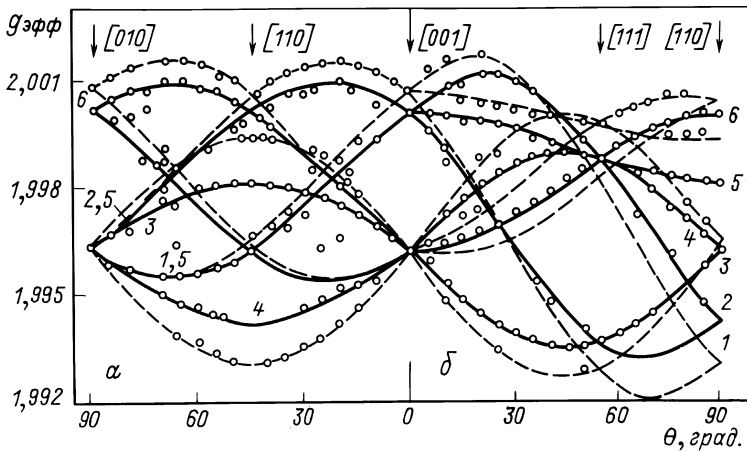


Рис. 79. Угловые зависимости резонансных полей при вращении \mathbf{H}_0 в кристаллографических плоскостях: а – (100); б – (110) (точки – эксперимент; сплошные линии (для Si –2 К) и пунктирные (для Si –3К) – теория; 1–6 – нумерация кривых для центров Si –2К, локализованных на дислокационных диполях с различными ориентациями их осей [118])

Характеристики СР центров Si –2К, –3К отличаются рядом аномальных свойств. В обычных условиях наблюдения ЭПР, когда образцы (размером $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$) помещались в пучность H_1 – компонента СВЧ поля цилиндрического резонатора типа H_{011} , форма и интенсивность линий СР этих центров зависят от ориентации образца по отношению \mathbf{H}_0 (по этой причине на некоторых теоретических кривых рис. 79 нанесено мало экспериментальных точек).

При смещении образца в пучность E_1 компонента СВЧ-поля интенсивность линий СР центров Si –2К, –3К возрастает, в то время как интенсивность обычного спектра ЭПР центров ТД-II, имеющихся в этих образцах, резко падает из-за уменьшения H_1 . Интенсивность и форма линий СР этих центров обнаруживают зависимость от ориентации \mathbf{E}_1 .

Интенсивность низкополевой части спектра при $\mathbf{E}_1 \parallel [110]$, $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ почти на порядок превышает ее интенсивность при $\mathbf{E}_1 \parallel \mathbf{H}_0 \parallel [100]$.

При вращении \mathbf{H}_0 в плоскости (110) интенсивность линий 1 и 2 (рис. 79) центров Si –2К всегда ниже, чем у других линий спектров. При малых $P_{\text{СВЧ}} < 10^{-6}$ Вт амплитуда линий спектра в целом возрастает с ростом E_1 по закону, близкому к линейному, а при $P_{\text{СВЧ}} \approx 10^{-4}$ Вт спектры центров Si –2К, –3К насыщаются. Особенность наблюдаемого спектра – даже при предельно малых $P_{\text{СВЧ}} \approx 10^{-7} \div 10^{-8}$ Вт форма его линий поглощения имеет вид искаженной дисперсионной кривой и изменяется в зависимости от ориентации \mathbf{H}_0 , \mathbf{E}_1 . В [118] подтверждено, что указанные особенности спектров от центров Si –2К, –3К, –4К не связаны с релаксационными эффектами прохождения.

СВЧ-проводимость, коррелирующая с наличием в образцах этих центров, не падает с понижением температуры измерений вплоть до 1.7 К и сопровождается появлением в запрещенной зоне кремния акцепторных уровней (обнаруживаются по электрическим измерениям и по данным ЭПР с подсветкой).

При воздействии межзонной подсветки ($h\nu = 1$ эВ) при $T_{\text{изм}} \leq 15$ К спектры СР центров Si -2К, -3К и СВЧ-проводимость образцов исчезают, при этом добротность Q становится близкой к величине нагруженной добротности резонатора. Выключение подсветки приводит к восстановлению спектров СР и СВЧ проводимости со временем, которое уменьшается как с ростом температуры, так и с ростом концентрации в образцах нескомпенсированных мелких доноров ТД-II.

СВЧ-проводимость и СР центров Si -2К, -3К разрушаются отжигом образцов при $T \geq 850^\circ\text{C}$, а также при электронном ($E = 1.5$ МэВ) или γ -облучении (^{60}Co). При этом концентрация термодоноров, введенных отжигом, уменьшается. Обнаружено также влияние на СВЧ-проводимость и СР этих центров ультразвука [118, 274].

В [118, 274] было показано, что причина необычного поведения центров Si -2К, -3К, -4К связана с проявлением комбинированного электродипольного спинового резонанса электронов в квазиоднородной системе, аналогично тому, как это было обнаружено в пластически деформированном кремнии [275]. Для объяснения экспериментальных данных теория электродипольного резонанса [276] модифицируется на случай парамагнитных центров, расположенных на ядрах дислокационных диполей, образующихся в кислородсодержащем кремнии при длительных отжигах при $T \geq 650^\circ\text{C}$ [196, 197].

В табл. 11 приведены главные значения g -тензора и направляющие косинусы его главных осей, полученные из теоретического анализа угловых зависимостей резонансных полей наблюдаемых спектральных линий центров (рис. 79).

Таблица 11. Главные значения и направляющие косинусы главных осей g -тензора Si -2К, Si -3К и Si -4К центров [118]

Центр	g_1	g_2	g_3	1	2	3
Si -2К	1.9982	2.0014	1.9980	$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right\rangle$	$\left\langle \frac{n_3}{\sqrt{2}}, \frac{n_3}{\sqrt{2}}, n_2 \right\rangle$	$\left\langle \frac{n_2}{\sqrt{2}}, -\frac{n_2}{\sqrt{2}}, n_3 \right\rangle$
Si -3К	1.9994	2.0018	1.9920	$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right\rangle$	$\left\langle \frac{n'_3}{\sqrt{2}}, \frac{n'_3}{\sqrt{2}}, n'_2 \right\rangle$	$\left\langle \frac{n'_2}{\sqrt{2}}, -\frac{n'_2}{\sqrt{2}}, n'_3 \right\rangle$
Si -4К	1.9962	2.0002	1.9920	$\langle 0, 1, 0 \rangle$	$\left\langle \frac{T_3}{\sqrt{2}}, 0, \frac{T_3}{\sqrt{2}} \right\rangle$	$\left\langle -\frac{T_3}{\sqrt{2}}, 0, \frac{T_3}{\sqrt{2}} \right\rangle$

Примечание. $n_2 = 0.924$; $n'_2 = 0.946$; $n_3 = 0.383$; $n'_3 = 0.326$.

Направляющие косинусы даны в осях $\mathbf{X}_0 \parallel [100]$, $\mathbf{Y}_0 \parallel [010]$, $\mathbf{Z}_0 \parallel [001]$. Эти направления главных осей совпадают с направлениями осей дислокационных диполей, определенных в [197]. Все центры имеют локальную симметрию C_s . Параметры центров Si -2К в пределах ошибки эксперимента совпадают с параметрами одного из центров работы [114], тогда как параметры центра Si -3К отличаются от второго центра в [114].

Полученные направления главных осей g -тензора центров Si -2К совпадают с направлениями оси дислокации $\mathbf{l} \parallel \{110\}$, вектора $\mathbf{d} \perp \mathbf{l}$ лежащего в плоскости дислокационного диполя, и нормали к этой плоскости $\mathbf{h} \parallel [113]$. Такие дислокационные диполи, состоящие из двух 60° -х частичных дислокаций с антипараллельными векторами Бюргерса, были обнаружены в [197] с помощью электронной микроскопии в образцах кремния, прошедших такую же термическую обработку. Одна из главных осей g -тензоров центров Si -2К и Si -3К имеет направление, близкое к кристаллографическому [113], но угол между второй осью и направлением [001] для центров Si -2К равен 23° , а для центров Si -3К 19° . Наличие центров Si -3К характеризует тенденцию к повороту плоскости дислокационного диполя от (113) к плоскости (001), что отмечалось в [197].

Одновременно с 60° -ми в образцах кремния присутствуют и 90° -е дислокации, которые образуют диполи с плоскостью (001). Ожидаемые от центров Si -4К (см. табл. 11), расположенных на таких диполях, спектральные линии в плоскости (110) должны совпадать с линиями 3, 4, 5 рис. 79. Возможно на их присутствие указывает большая интенсивность этих линий. В то же время в плоскости (001) эти центры должны давать 2 линии с угловой зависимостью $g = 1.9962 \pm 0.0042 \cdot \sin 2\theta$ и одну линию, не зависящую от ориентации \mathbf{H}_0 , с $g_{\text{рез}} = 1.9962$. В [118] не наблюдали первую пару линий, но в ее существовании можно убедиться с помощью рис. 3 работы [114], где при $\theta = 45^\circ$ имеются точки с $g_{\text{рез}} = 2.004$ и $g_{\text{рез}} = 1.9920$, не идентифицированные авторами [114].

Зависимость интенсивностей сигналов CP центров Si -2К, -3К от величины и направления \mathbf{E}_1 и характер их насыщения указывают на то, что спектр обусловлен индуцированными электрическим полем переходами между спиновыми подуровнями локальных центров, т. е. электродипольным спиновым резонансом (ЭДСР) [276]. Величина спина ($s = 1/2$) и близость g -компонент к 2 свидетельствует в пользу того, что ЭДСР происходит на электронном центре.

Развитая в [118] теория ЭДСР для описания нового класса центров дислокационной природы, образующихся в недеформированном термообработанном кремнии, позволила адекватно описать экспериментальные факты, полученные для центров Si -2К, -3К, -4К: форму наблюдаемых линий CP, угловые зависимости интенсивности линий J, зависимость J от величины E_1 -компонента СВЧ-поля (рис. 80 и 81).

Предположив, что центры Si -2К, -3К, -4К образуются у дислокационных диполей, сопутствующих стержнеподобным дефектам, можно объяснить и существование при наличии этих центров СВЧ-проводимости, подобно модельным представлениям о проводимости по дислокациям в пластически деформированном материале [277, 278]. Вследствие того, что дислокационные диполи включены небольшими проводящими сегментами в слабопроводящую при низких температурах матрицу кристалла, на постоянном токе проводимость таких образцов низкая.

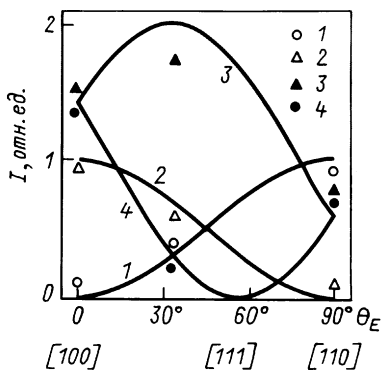


Рис. 80. Зависимость интенсивностей линий ЭДСР центров Si -2К от ориентации E_1 при $H_0 \parallel [100]$; сплошные линии – теория; точки – эксперимент: 1 – линии 1; 2; 5 (см. рис. 79); 2 – 4; 3 – 6; 4 – 3 (экспериментальные точки записаны при $\theta = 10^\circ$) [118]

локационных диполей в другие дефекты (например, в совершенные дислокационные петли [279]). При межзонной подсветке на дислокационные диполи захватываются дырки, рекомбинирующие с электронами, уничтожая СВЧ-проводимость. При этом, также вследствие перезарядки, становятся непарамагнитными центры Si -2К, -3К, -4К и ЭДСР перестает на них наблюдаться.

Имеется некоторая аналогия между свойствами центров Si -2К, -3К, -4К в недеформированных термообработанных образцах Si и свойствами центров C_H , обнаруженных в образцах кремния [275], пластически деформированных при температуре 950 К. Это зависимость сигналов СР от E_1 -компонента СВЧ-поля и наблюдение инвертированной, асимметричной резонансной линии. Однако отличия в отклике на оптическую подсветку, в величинах главных значений g -тензора, и в знаке фотодобавки в СВЧ-проводимость указывают на то, что природа Si -2К, -3К, -4К центров и центров C_H различна.

Таким образом, при отжигах кислородсодержащих кристаллов кремния, приводящих к образованию ТД-II, в них образуются, по крайней мере, две основные разновидности парамагнитных центров. Первая – парамагнитные центры, соответствующие ТД-II, парамагнитные свойства которых согласно [188] связаны с локализацией электронов на флуктуациях кристаллического потенциала, обусловленных наличием кислородных преципитатов. ЭП-спектр их состоит из одной асимметричной линии, представляющей суперпозицию одиночных линий от всех центров ТД-II с незначительными спинными, а анизотропным (с незначительной анизотропией), зависящим от времени отжига g -фактором в диапазоне 1.9984–1.9998.

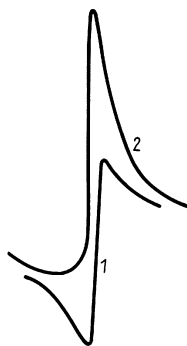


Рис. 81. Расчетная форма линии ЭДСР центров Si -2К при $E_1 \parallel [100]$: 1 – $H_0 \parallel [\bar{1} \bar{1} 1]$; 2 – $H_0 \parallel [111]$ [118]

Вторая – новый класс анизотропных парамагнитных центров дислокационной природы ($Si -2K, -3K, -4K$), образующихся в области упругих напряжений дислокационных диполей, возникающих при росте стержнеподобных дефектов в результате длительных термоотжигов. Если первым парамагнитным центрам соответствует набор электрически активных однозарядных донорных центров в диапазоне энергий термической ионизации от 10 до 300 мэВ, то парамагнитные центры типа $Si -2K, -3K$ – глубокие термоакцепторы – электронные ловушки с $E_c - 50-60$ мэВ [159].

Разрушение термодоноров-II

Одна из отличительных особенностей между ТД-I и ТД-II – это различная устойчивость этих электрически активных центров к высокотемпературному отжигам [113, 119, 244, 280].

Из рис. 82 видно, что ТД-I практически полностью разрушаются при 800°C в течение 15 мин. Напротив, при этой температуре разрушается лишь незначительная часть ТД-II. Почти полностью аннигиляция ТД-II происходит при температурах выше 1000°C.

В [119] показано, что разрушение ТД-II при 900 и 1000°C в начальный момент происходит быстро, а затем замедляется. Для образцов с высоким исходным содержанием кислорода разрушение ТД-II происходит медленнее, чем в образцах с более низким содержанием кислорода. Для образцов Si с исходным содержанием кислорода $[O_i] \approx 1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 1000°C ТД-II, образованные в результате отжига при 750°C (55 ч), полностью разрушаются в течение 10 ч. Если же содержание $[O_i]$ в образцах более высокое, то кроме того, что ТД-II разрушаются более медленно, наблюдается также немонотонное изменение концентрации ТД-II (в первые 2 ч концентрация ТД-II падает, затем снова увеличивается, проходя через максимум после – 15 ч отжига). В [119] такое поведение ТД-II объяснялось распадом кислородных кластеров на более мелкие (электрически активные образования).

Согласно [188], это должно приводить к образованию (либо увеличению концентрации) более мелких ТД-II. Такое поведение ТД-II при их аннигиляции наблюдалось в [280]. Но роста общего числа ТД-II не наблюдалось, однако при разрушении глубоких ТД-II как бы происходило увеличение числа мелких ТД-II. Но здесь необ-

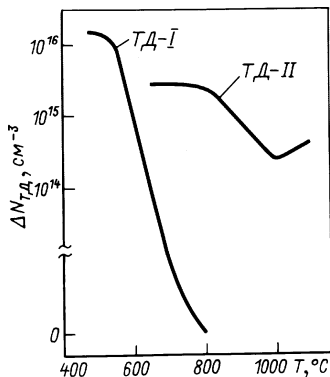


Рис. 82. Уменьшение концентрации ТД-I и ТД-II в результате изохронных отжигов в течение 15 мин [113] [ТД-I созданы в образцах отжигом при 470°C (64 ч), ТД-II – отжигом 470°C (64 ч) + 650°C (84 ч)]

ходимо отметить, как будет показано ниже, что процессам разрушения ТД-II также сопутствуют процессы аннигиляции акцепторов и эти процессы необходимо учитывать при интерпретации результатов по кинетике разрушения ТД-II, полученной с использованием метода сопровитвления.

В кислородсодержащих кристаллах Si после продолжительных (до 100 ч) отжигов при 650°C наблюдается широкий набор центров ТД-II с энергиями термической ионизации в интервале 0.01–0.3 эВ [117, 188, 256]. Какие же ТД-II (мелкие или глубокие) более устойчивы к высокотемпературным отжигам?

Детальные исследования процессов аннигиляции ТД-II, образующихся в кислородсодержащих кристаллах Si с высоким содержанием углерода в результате отжигов при 650°C, проведены в [280]. В таких кристаллах при исследованиях в [117, 241] обнаружены ТД-II с энергиями термической ионизации $E = 10\text{--}210$ мэВ. Кинетика образования ТД-II и парамагнитных центров в таких кристаллах .обсуждена в [117, 188, 241]. Для изучения устойчивости ТД-II к высокотемпературным термообработкам в [280] использовали отжиги при температурах 900, 1000 и 1100°C в течение 0.5 ч.

Сведения о центрах, обнаруженных в исходных и обработанных образцах с помощью эффекта Холла и ЭПР, содержатся в табл. 12. В образцах K-7_в обнаружены ТД-II с $E = 0.2$ эВ и спектры ЭПР от них, отсутствующие в K-7_н после аналогичных термообработок.

Таблица 12. Параметры исследованных образцов после различных термообработок: концентрации ТД-II и акцепторов, энергии термической ионизации термодоноров, проявляющихся в эффекте Холла и в спектрах ЭПР [280]

Кристалл	Вид термо-обработки	$N_{\text{ТД-II}} \times 10^{-14} \text{ см}^{-3}$	ϵ^H , эВ	$\epsilon^{\text{ЭПР}}$, эВ	$N_a \times 10^{-14} \text{ см}^{-3}$
K-7 _в	Исходный	2	0.07–0.15	–	0.6–0.83
K-7 _в	720 K, 90 ч + 920 K, 100 ч А	54	0.019; 0.07–0.15; 0.2	0.019; 0.2	2.65
K-7 _в	А + 1170 K, 0.5 ч	30	0.014; 0.07–0.15	0.014	2.4
K-7 _в	А + 1270 K, 0.5 ч	2.1	0.016	0.016	2.42
K-7 _в	А + 1370 K, 0.5 ч	0	–	–	1.26
K-7 _в	Исходный	0	–	–	1.14
K-7 _н	А	22.5	0.019; 0.07–0.15	0.019	3.06

Примечание. Индексы "в" и "н" – верх и низ слитка соответственно.

В [241] высказано предположение о связи таких глубоких ТД-II с ростовыми микродефектами в кристаллах. Согласно модели ТД-II [188]

такие ТД-II должны соответствовать большим по размерам преципитатам кислорода. Для проверки этого предположения при изучении как образования, так и аннигиляции ТД-II, попутно проведены исследования структурных дефектов в образцах К-7_в и К-7_н при указанных в табл. 12 режимах термообработки.

До отжига с помощью рентгеновской топографии в продольном сечении слитка (110), как в К-7_в, так и в К-7_н обнаружены примесные страты, не выявляемые обычным химическим травлением. Полосчатая картина страт контрастнее в К-7_н, где более высокое содержание углерода, что согласуется с предположением об определяющей роли остаточного углерода в образовании страт [1].

После отжига К-7_в в течение 40–100ч при 650°С в (110) травителем Сиртла [281] выявляется слоистое распределение микродефектов с периодичностью страт в исходных образцах. В плоскости роста кристалла (111) распределение дефектов подобно свирлевой картине.

В [280] предположили, что такими дефектами являются скопления кислорода, образовавшиеся на "активных" центрах, которыми могут быть комплексы вакансий в полосах роста (либо микропреципитаты).

С полосчатым распределением микродефектов в термообработанных образцах, определяемым неоднородным распределением примесей (в первую очередь кислорода и углерода) в кристалле во время его роста [1], коррелируют "колебания" удельного сопротивления ρ . И особенно это проявляется после отжига при 650°С (100 ч), приводящего к образованию ТД-II.

Отжиги образцов К-7_в при 900°С (0.5 ч) приводят к разрушению ТД-II и "выравниванию" сопротивления вдоль образца, но не приводят к разрушению полосчатой дефектной структуры, образовавшейся при 650°С. Заметное ее разрушение происходит лишь при 1000–1100°С (отжиг при 1100°С (0.5 ч) приводит к понижению концентрации дефектов в 5–8 раз, в то время как концентрация ТД-II уменьшается на полтора порядка). Прямой связи между ТД-II и дефектами не наблюдалось, хотя первопричиной появления тех и других, по-видимому, являются скопления кислорода в полосах роста.

Изучение процессов разрушения ТД-II показывает, что каждый из высокотемпературных отжигов (900, 1000 и 1100°С) приводит к разрушению ТД-II определенного типа. Причем, если при 900°С (0.5 ч) разрушаются только самые глубокие ТД-II с $E = 0.2$ эВ, то центры с $E = 0.07–0.15$ эВ разрушаются лишь при 1000°С (0.5 ч). После такого отжига сохраняются (и то частично) лишь ТД-II с $E \approx 19$ мэВ, проявляющиеся в спектрах ЭПР в виде изотропных парамагнитных центров с g -фактором $g = 1.9994 \pm 0.0001$ и полушириной линии $\Delta H = 1.5 \cdot 10^{-4}$ Т. В этом случае количество центров, определенное из ЭПР, и концентрация ТД-II, определенная по эффекту Холла, совпадают ($N_{\text{ТД-II}} = N_{\text{ЭПР}} = 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³), т. е. подтверждается, что и в ЭПР, и в эффекте Холла регистрируются одни и те же донорные центры. Отжиг при 1100°С (0.5 ч) приводит к полному разрушению всех видов ТД-II, и в ЭПР, и в

эффекте Холла регистрируется лишь основная легирующая примесь – фосфор. Отмечается в [280] также, что при различных отжигах изменяется содержание акцепторных центров в образцах (см. табл. 12). Поэтому описать зависимость $n_e(T^{-1})$ и $\mu_x(T)$ после каждого из отжигов удается лишь при учете двух факторов: разрушения ТД-II и аннигиляции акцепторов. Сравнение кинетик образования ТД-II (по эффекту Холла и ЭПР) с кинетикой разрушения ТД-II показывает, что во время отжигов при 650°C в исследованных кристаллах образуются (в зависимости от длительности отжига) центры с различной энергией ионизации, обладающие также различной устойчивостью к высокотемпературным отжигам.

Механизмы образования и модельные представления о термодонорах-II

Многочисленные исследования, выполненные, в основном, за последние 10 лет, и описанные в этой главе, показали, что в кремнии с высоким содержанием кислорода в процессе термообработки в области температур 600–800°C образуются термодоноры-II. Многими свойствами ТД-II, как отмечалось выше, отличаются от ТД-I, образующихся при отжигах кремния в более низкотемпературном интервале 300–550°C. В частности, скорость образования этих донорных центров значительно ниже скорости генерации ТД-I. Предварительная низкотемпературная термообработка и (или) наличие высокого содержания атомов углерода в кристаллах Si ускоряют процессы генерации ТД-II и увеличивают их максимальную концентрацию. ТД-II обладают повышенной термостойкостью по сравнению с ТД-I (ТД-II разрушаются при температурах $\approx 900^\circ\text{C}$ и выше, в то время как ТД-I разрушаются уже при $\approx 600^\circ\text{C}$).

Несмотря на то, что многие свойства ТД-II уже достаточно хорошо изучены и описаны, остается открытым вопрос природы ТД-II, включающий происхождение их электрической активности и структуру этих образований.

На происхождение ТД-II существует несколько взглядов. В [170, 243, 248] образование ТД-II связывалось с процессами коалесценции при преципитации кислорода. При этом из-за диссоциации мелких скоплений атомов кислорода при росте крупных вновь идет образование кислородных тетраэдров SiO_4 , проявляющих донорные свойства. Используя строгую теорию явления коалесценции в предположении бесконечно малого пересыщения [282], авторы [170, 243, 248] описали кинетику образования ТД-II в таком процессе в температурной области 600–800°C, а также влияние на нее низкотемпературного предварительного отжига при 450°C, облучения реакторными нейтронами и т. п.

Из полученных экспериментальных данных в [248] заключили, что в процессе низкотемпературной термообработки Si происходит накопление комплексов O_5 (их максимальная концентрация при $t = 100$ ч пропорциональна $[\text{O}_i]_4^4$ исх. Последующая термообработка при 750°C

вызывает диссоциацию таких комплексов с образованием донорных центров SiO_4 , аналогичных комплексам, определяющим электрическую активность ТД-I. Таким образом, в [248], а позднее и в [283] пришли к заключению, что ТД-I и ТД-II – одинаковой природы. Процесс образования ТД-II является барьерно-лимитируемым и должен протекать с энергией активации $Q = E_a + B$, где B – энергия связи комплекса SiO_5 , E_a – энергия активации диффузии атомов кислорода в кремнии, равная 2.55 эВ [229]. Оценка величины B дала значение 1.2 эВ.

В [113] высказано мнение, что природа ТД-I и ТД-II различна. Это утверждение основывалось на различии температурных интервалов, в которых проходит образование и разрушение тех и других центров, а также на различной роли примеси углерода в формировании ТД-I и ТД-II. Согласно [113], в состав ТД-II входит атом кислорода в положении замещения (в узле) кристаллической решетки O_s (подобно модели [82] для ТД-I), причем образование ТД-II происходит в две стадии (первая протекает в пределах 470–550°C, вторая – 550–800°C. На первой стадии образуются кислородные комплексы, генерирующие центры ТД-II на второй стадии. Особой уверенности в том, что ТД-II содержат O_s у авторов [113] не было, так как не встречались в литературе сообщения о наблюдении кислорода в состоянии замещения O_s при отжигах в интервале 600–800°C. Однако они считают, что такая модель лучше объясняет электрическую активность ТД-II, чем модель, предложенная в [248].

В [246, 251, 252] предложена и обосновывается модель ТД-II, объясняющая, как и в [113], электрическую активность этих центров размещением атомов кислорода в узлах решетки кремния. Авторы этих работ полагают, что появление ТД-II в интервале 600–800°C обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора кислорода в Si и образованием частиц второй фазы SiO_2 . И так как молярные объемы фазы SiO_2 и матрицы кремния сильно различаются ($V_{\text{SiO}_2} / V_{\text{Si}} \approx 2$) вблизи фронта растущей фазы SiO_2 формируется область, обогащенная избыточными межузельными атомами кремния. Образующееся при этом локальное поле упругой деформации решетки частично компенсируется за счет преимущественного размещения атомов кислорода, ковалентный радиус которых меньше ковалентного радиуса кремния, в узлах решетки. В этом случае кислород, подобно атомам группы VI, ведет себя как донорный центр. Увеличение же скорости генерации ТД-II после предварительного низкотемпературного отжига свидетельствует в пользу того, что процесс образования частиц SiO_2 гетерогенный, или, по крайней мере, он становится таким после предварительного отжига. Теоретически рассчитанные зависимости концентрации частиц SiO_2 от длительности термообработки при 600°C хорошо согласуются [252] с экспериментальными зависимостями концентрации ТД-II. Процесс же комплексообразования при низкотемпературном отжиге играет роль стимулирующего фактора в физическом механизме образования ТД-II.

Возражение против моделей ТД-II, объясняющих электрическую ак-

тивность последних как проявление электрической активности атома кислорода, перемещенного из межузельного положения в узел решетки, может быть лишь одно: в электрических и ЭПР-измерениях ТД-II регистрируются как однозарядные центры, а кислород, как атом группы VI, помещенный в узел решетки, должен быть двухзарядным центром, подобно Se и S.

Заметив подобие кинетик образования ТД-II и кислородных преципитатов, в [119] выдвинули гипотезу, что термодонорами-II являются Si_xO_y - кластеры, содержащие несколько сот атомов кислорода. Природа электрической активности такого кластера не обсуждалась. В работах [240, 248] предлагались также модели ТД-II в виде C-O кластеров, обладающих электрической активностью (в [248] электрическая активность приписывалась комплексу CO_4).

Таким образом, в рамках первых модельных представлений о ТД-II, основывающихся, в основном, на изучении кинетики образования ТД-II и процессов преципитации кислорода, некоторые авторы [119, 246, 251, 252] уже предполагали прямую связь ТД-II с преципитатами кислорода. Однако ни одна из предложенных моделей не содержала специфической модели электронной природы донорных состояний. Такого рода модели, но более конкретные и совершенные, предложены в последующих работах [188, 256, 284–286].

Привлечение метода DLTS [256] для характеристики электронных свойств ТД-II, образующихся во время долговременных отжигов при $650^\circ C$, позволило обнаружить непрерывный спектр электронных ловушек в верхней половине запрещенной зоны кремния. Для объяснения этого спектра электронных состояний ТД-II в [256] предложена модель ТД-II, в которой непрерывный спектр электронных ловушек определяется состояниями на границе раздела, которые имеют место на поверхности SiO_x преципитатов. Предложение этой модели обосновывалось замеченным удивительным сходством свойств электронных ловушек ТД-II со свойствами состояний на границе раздела Si-SiO₂, сообщенными ранее [267]. Зонная структура для модели, предложенной в [256], иллюстрируется рис. 83.

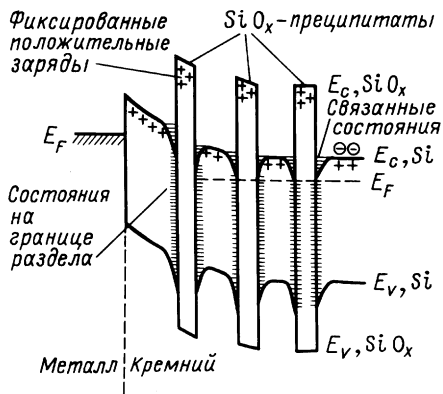


Рис. 83. Схематическое изображение зон для структуры кремний-SiO_x-преципитаты, подобное модели "SiO_x-границы раздела"

Чтобы убедиться в правильности предложенной модели, ее авторы оценили некоторые электронные свойства SiO_x -преципитатов: плотность преципитатов SiO_x $N_n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$; число электронов, отдаваемых одним преципитатом, равное $N_{\text{ТД-II}}/N_n \approx 10$ плотность состояний на границе раздела $D_{\text{г.р.}} = 10^{12-10^{14}} \text{ см}^2 \cdot \text{эВ}$ и число электронов на единицу поверхности границы раздела преципитата $N_{\text{ТД-II}}/(N_n \cdot A_n) \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$, где A_n – поверхность одного преципитата.

Оцененная плотность на границе раздела хорошо совпадает в пределах порядка со значениями, которые наблюдаются для планарных структур Si-SiO_2 (МОП) плохого качества [256]. Как и в МОП структурах, плотность ловушек на границе раздела $D_{\text{г.р.}}$ является на порядок величины ниже, чем число связей, находящихся на границе раздела. Это сходство оценочных значений с соответствующими данными по МОП структурам склонило авторов [256] к модели “ SiO_x – границы раздела” для ТД-II.

Основываясь на этой модели, они полагают следующее происхождение донорных свойств ТД-II. По аналогии с границей раздела МОП структур предположили положительный заряд в SiO_x преципитатах и ловушки на границе раздела Si-SiO_x , которые могут проявлять донорный или акцепторный характер. Подобно границе раздела в МОП структуре, положительный заряд в Si-SiO_x границе раздела вызывается оксидными ловушками, которые имеют энергию потенциальной ямы выше дна зоны проводимости кремния, так что электроны при равновесных условиях на них не захватываются. Зарядовая нейтральность полупроводника приводит к следующему уравнению для концентрации свободных электронов

$$n = N_{\text{фикс}}^+ + N_{\text{д.г.р.}}^+ + N_{\text{фосф}}^+ - N_{\text{а.г.р.}}^- - N_{\text{комп}}^- \quad (130)$$

где $N_{\text{фикс}}^+$; $N_{\text{д.г.р.}}^+$; $N_{\text{фосф}}^+$; $N_{\text{а.г.р.}}^-$; $N_{\text{комп}}^-$ – концентрации фиксированного положительного заряда, донорных ловушек на границе раздела, доноров фосфора, акцепторных ловушек на границе раздела и компенсирующей примеси соответственно.

Поведение донорного типа может происходить от ловушек донорного типа на границе раздела и (или) фиксированных положительных зарядов оксидов. При этом поведение этих доноров должно различаться при низких температурах: для доноров на границе раздела должно наблюдаться обычное вымораживание свободных электронов, в противоположность этому нормальному поведению, вымораживание электронов из зоны проводимости в фиксированные положительные заряды не может происходить. И поэтому в случае

$$N_{\text{фикс}}^+ > N_{\text{а.г.р.}}^- + N_{\text{комп}}^- \quad (131)$$

избыток электронов должен заселять зону проводимости и приводить к металлической проводимости в кремнии при низких температурах.

Реализовать такую ситуацию пытались с помощью обработки образцов, содержащих ТД-II в водородной плазме (гидрогенизация) при

температурах до 300°C [287]. Согласно [267, 288], такая обработка уменьшает плотность ловушек на границе раздела. Результаты экспериментов [287] подтверждают существование двух различных типов состояний, относящихся к границе раздела Si-SiO_x и вносящих вклад в непрерывное распределение энергии ловушек кислородных ТД-II. Состояния, связанные с границей раздела на поверхности SiO_x преципитатов, практически удаляются при гидрогенизации, в то время как состояния, рожденные кулоновским взаимодействием с положительными зарядами, дольше сохраняются. Достичь же металлическую проводимость при низких T в исследованных образцах не удалось.

Оригинальная модель ТД-II предложена в [285, 286], в которой свойства Si-SiO_x границы раздела, возникающей между преципитатами и матрицей кремния, используется для объяснения наличия *n*-типа проводимости отожженных в интервале 550–750°C кислородсодержащих кристаллов Si.

Отметив, что кремний, выращенный по методу Чохральского, отожженный в интервале 550–750°C, становится все более и более *n*-типа, и что это приписывалось образованию так называемых "новых доноров" (ТД-II) [113, 244], авторы [286] пришли к заключению, что *n*-тип проводимости определяется не точечными дефектами, а скорее очень маленькими кислородными преципитатами, которые появлялись в этом температурном интервале [270]. В пользу этого предположения свидетельствуют безуспешные попытки обнаружить поглощение в ИК-области, связанное с любыми точечными дефектами. ТД-II, по мнению авторов работ [284–286], связаны с *n*⁺ областями, окружающими кислородные преципитаты. Модель опробована для исходного материала *n*-типа [285] и *p*-типа [284].

Существование преципитатов при отжигах в температурной области 550–800°C было доказано различными экспериментами по ТЭМ [58, 197, 289, 290]. Определены размеры и концентрация преципитатов, и зависимость этих величин от температуры отжига и содержания углерода в кристаллах.

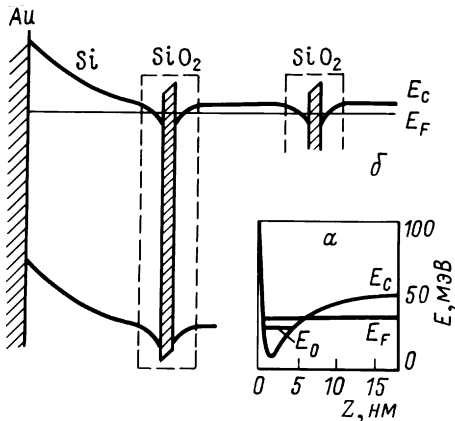


Рис. 84. Обогащенный электронами слой, близкий к поверхности окисла с концентрацией поверхностного заряда $\approx 10^{12}$ см⁻³ (а) и модель диода Шоттки [286], когда заряженные преципитаты расположены рядом с областью пространственного заряда (произвольный масштаб в пунктире); потенциальная яма глубиной ≈ 50 мэВ и шириной ≈ 10 нм (б)

Каждый преципитат, согласно [286], можно трактовать как границу раздела кремний – SiO_2 . Некоторое количество положительных зарядов находится в оксиде (фиксированные заряды или состояния на границе раздела донорного типа), а в полупроводнике образуется уравновешивающий отрицательный заряд, создающий обогащенный слой в материале n -типа или обедненный инверсный слой в исходном материале p -типа. Проводимость в отожженном материале осуществляется путем фильтрации носителей между n^+ областями через области n - или p -типа.

На начальных стадиях образования ТД-II при отжигах исходного n - Si(P) при $T = 580^\circ\text{C}$ в течение 24–360 ч с использованием переходной спектроскопии [284] обнаружено, что вымораживание носителей определяется активационной энергией ≈ 20 мэВ. При этом обнаружен дискретный уровень $E_c = 19$ мэВ. Эти эффекты авторы объясняют уровнями, локализованными в пределах квантовых потенциальных ям, которые окружают маленькие положительно заряженные кислородные преципитаты. Рис. 84 иллюстрирует эти предположения.

После вымораживания электронов на фосфорный уровень (при $T \approx 30$ K) проводимость в таком материале определяется электронами с уровня E_0 потенциальной ямы. В случае исходного материала p -типа (рис. 85) перенос электронов от поверхностного слоя вокруг одного преципитата к поверхностному слою другого преципитата происходит только через пространственный заряд или области p -типа [285].

Схема рис. 85 предполагает существование разнообразных энергий активации $q(V_M - V_S)$, прямо зависящих от расстояния L между n^+ -областями. По оценкам, проведенным в [286], энергия активации проводимости может изменяться в такой модели от ≈ 0.7 эВ, которая рассчитывается для сильно отдаленных преципитатов (при $L > 1.7$ мкм), до минимальных значений (≈ 20 мэВ) для сильно сближенных преципитатов. В этом случае, как и в n - Si(P) она будет определяться локализацией носителей в потенциальных ямах, расположенных в окрестности преципитатов.

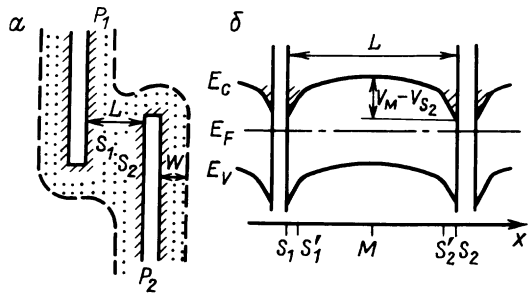


Рис. 85. Распределение пространственного заряда вокруг преципитата [286]: а – геометрическая схема; б – изменение потенциала между двумя преципитатами

/// инверсный слой
 :::: область пространственного заряда

В заключение опишем еще один подход к пониманию донорных свойств ТД-II, предложенный в [188].

Совокупность данных, полученных авторами в [117, 188] при изучении электрических (эффекта Холла) и парамагнитных (ЭПР) свойств ТД-II, образованных в кристаллах *n*-Si(P) и *p*-Si(B) с различным содержанием углерода C_s и кислорода O_i в результате отжига разной продолжительности при 650°C, объяснена на основании следующих представлений о структуре ТД-II. В основе предлагаемой модели, как и в [256, 286], лежит образование при отжигах в интервале 600–800°C кислородных преципитатов. Зародышами для их образования могут являться либо замещающая примесь углерода C_s [196, 240] в образцах с большой его концентрацией, либо микропреципитаты критического размера, образующиеся наряду с ТД-I в образцах, подвергнутых низкотемпературному (440–550°C) предварительному отжигу [121, 246]. Образовавшиеся в процессе отжига при 650°C кислородные кластеры (преципитаты) приводят к искажению кристаллической решетки [240, 246] вблизи их границы (вследствие различия молярных объемов SiO_x – преципитата и матрицы Si) и появлению в кристалле Si протяженных флуктуаций кристаллического потенциала, на которых могут локализоваться электроны. Такая локализация электронов на флуктуациях потенциала описывается известными теориями флуктуационных состояний в запрещенной зоне [291, 292].

На начальных этапах отжига, когда образуются кластеры небольших размеров, в области которых энергетический размах флуктуаций кристаллического потенциала (W) и расстояния между источниками флуктуаций малы, интеграл перекрытия (J) молекулярных орбиталей между соседними флуктуациями велик. При этом $(W/J) < 1$ и электроны не могут быть локализованы. С увеличением длительности отжига образуются кластеры более протяженные и более "разреженные", для которых $(W/J) > 1$ и электроны локализуются на них. В результате многочасового отжига в запрещенной зоне кислородсодержащих кристаллов Si вблизи дна зоны проводимости появляется непрерывный набор локализованных флуктуационных состояний ("глубокие хвосты плотности состояний" [291, 292]) с плотностью:

$$\rho(E) = \rho_0 \cdot \exp(-E^2 / \gamma^2), \quad (132)$$

где γ – ширина распределения плотности состояний; ρ_0 – нормировочная константа.

Каждому ТД-II отвечает определенное локальное состояние. Кластерам больших размеров соответствуют более глубокие уровни.

Покажем, как можно с помощью этой модели описать особенности образования, основные электрические и, особенно, парамагнитные свойства ТД-II, такие как сдвиг *g*-фактора в зависимости от глубины залегания ТД-II, асимметрию, анизотропию и ширину линии ЭПР, зависимость этих параметров от длительности отжига и содержания примеси углерода, а также акцепторов в образцах кремния.

Для получения функции формы линии ЭПР на основе описанной модели необходимо получить форму линии типа ТД-II, умножить на плотность состояний, соответствующую этим ТД-II, и проинтегрировать по спектру локализованных состояний от уровня Ферми (E_F) до E_1 , где E_1 ограничивает спектр ТД-II сверху. Если в кристалле отсутствуют акцепторы, то $E_1 \approx 0$, так как спектр ТД-II начинается вблизи зоны проводимости. Для облученных кристаллов и исходных кристаллов, содержащих акцепторные примеси, $E_1 \neq 0$. Если уширение линии ЭПР индивидуального ТД-II определяется суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ), то ее форма описывается гауссовой функцией:

$$f(\omega) = \text{const} \cdot \exp[-(\omega - \omega_0)^2 / \delta^2], \quad (133)$$

где ω – частота измерения; δ – ширина ЭПР линии, обусловленная ССТВ электрона с ядрами ^{29}Si .

Положение линии ЭПР i -го центра определяется зеемановской частотой ТД-II с соответствующим g -фактором:

$$\omega_{oi} = \sum_{p,q} g_{pq,i} \cdot H_{op} \cdot \beta \cdot S_q, \quad (134)$$

где β – магнетон Бора; H_{op} – величина резонансного магнитного поля; S_q – спин парамагнитного центра.

В модели [188] предполагается, что центр имеет аксиальную симметрию с главными осями g -тензора, связанными с осями центра: $g_{zz} = g_{||}$ соответствует направлению вдоль протяженного кластера; $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ соответствует осям в плоскости, перпендикулярной оси кластера. Так как глубина уровня ТД-II связана с длиной большой оси кластера, то g_{zz} должен зависеть от E_i , тогда как g_{\perp} от E_i не зависят и одинаковы для всех ТД-II. Зависимость g_{zz} от E_i находится из следующих соображений. На эксперименте все ТД-II имеют отрицательный сдвиг g -фактора относительно значения $g_0 = 2.0023$. Кроме этого, на основании работы [293], можно сделать вывод о том, что волновая функция ТД-II имеет преимущественно s -характер. Поэтому сдвиг g -фактора ТД-II имеет такую же природу, как и сдвиг g -фактора зонного s -электрона, т. е. $\Delta g_{||}$ определяется вкладом валентной зоны, как в теории [294]. Однако в выражении $\Delta g_{||}$ зонного электрона из [294]

$$g_s = g_0 \left[1 - (m_0 / m^* - 1) \lambda / (2\lambda + 3E_g) \right], \quad (135)$$

где λ – спин-орбитальное расщепление в валентной зоне, E_g – ширина запрещенной зоны, необходимо ввести поправку на то, что энергетическое расстояние до валентной зоны для ТД-II отсчитывается не от дна зоны проводимости, а от E_i . Вводя в уравнение (135) вместо E_g – ($E_g - E_i$) получим:

$$\Delta g_{\parallel} = \Delta g_{\parallel 0} + \Delta g_s \left[E_i / (E_g + E_i) \right]; \quad \Delta g_s = -3.5 \cdot 10^{-3}, \quad (136)$$

где $\Delta g_{\parallel 0}$ – сдвиг g -фактора, связанный с влиянием собственного потенциала центральной ячейки ТД-II, который для доноров мал.

С учетом сказанного, результирующая линия ЭПР от всего ансамбля ТД-II описывается функцией:

$$J(y) = J_0 \int_{-\infty}^{G_1} \exp \left[-\varepsilon^2 - (y - G\varepsilon)^2 \right] d\varepsilon, \quad (137)$$

где

$$y = (\omega - \omega_0(\theta)) / \delta; \quad \omega_0(\theta) = \beta \cdot \mathbf{H}_0 \left(g_{\perp 0}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel 0}^2 \cos^2 \theta \right)^{1/2}; \\ \varepsilon = E / \gamma; \quad G = -(\Delta g_s \cdot \beta \cdot \mathbf{H}_0 \cdot \gamma / \delta E_g) \cos^2 \theta; \quad G_1 = E_1 / \gamma, \quad (138)$$

где θ – угол между направлением \mathbf{H}_0 и направлением оси симметрии ТД-II; δ – ширина гауссиана, определяемая ССТВ; E_g – некоторая средняя по образцу ширина запрещенной зоны. Форма производной линии ЭПР определяется функцией:

$$F(y) = \frac{\partial J}{\partial y} = J_0 \frac{G}{1+G^2} \left[\exp(-y^2) - \frac{\sqrt{\pi}}{G\sqrt{1+G^2}} y \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{1+G^2}\right) (1 + \Phi(y_1)) \right]; \\ y_1 = (G_y + |G_{\perp}|) / \sqrt{1+G^2}; \quad \Phi(y_1) = \left(2 / \sqrt{\pi} \right) \int_0^{y_1} \exp(-t^2) dt. \quad (139)$$

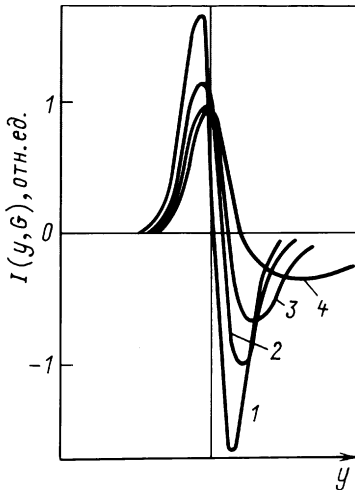


Рис. 86. Серия ЭПР-линий, рассчитанных по формуле (139) при $G_1 = 0$ в зависимости от параметра G : 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 5 [188]

Если спектр энергий ТД-II начинается от дна зоны проводимости (отсутствуют акцепторные центры), то $G_1 = E_1/\gamma = 0$. При введении акцепторов донорные уровни частично опустошаются и $G_1 \neq 0$.

На рис. 86 приведена серия линий ЭПР, рассчитанных по (139) при $E_1 = 0$, в зависимости от параметра G . Величина G , как видно из (138), является параметром, отражающим условия образования ТД-II, например, чем длительнее отжиг, тем шире полоса локализованных флуктуационных состояний и тем больше G . Наиболее сильно зависит от G степень асимметрии сигнала ЭПР R . Чем глубже флуктуационный уровень, тем больше отрицательный сдвиг g -фактора, но меньше плотность таких состояний, что и приводит к наблюдаемой асимметрии спектра.

Предлагаемая модель предсказывает угловую зависимость формы, ширины и положения линии ЭПР от ТД-II $F(y)$, обусловленную исходной анизотропией $g_{||,0}$, $g_{\perp,0}$ и анизотропией параметра G . Экспериментально наблюдаемый спектр обнаруживает анизотропию, что свидетельствует не только об анизотропии g -фактора отдельного ТД-II, но и о сохранении выделенных направлений в ансамбле ТД-II. Такими выделенными направлениями являются направления типа [001], [110] и [111]. Согласие теории с экспериментом достигается при условии, что ось Z ТД-II совпадает с направлением [110]. Учитывая наличие неэквивалентных направлений, форму линии в общем случае можно записать:

$$J(y) = 1/6 \sum_{i=1}^6 F(y_i, G_i), \quad (140)$$

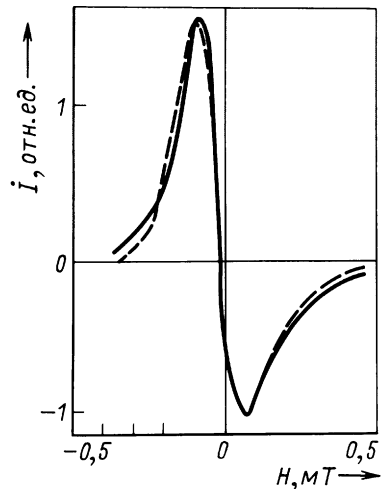


Рис. 87. Линия ЭПР от ТД-II в образце p -Si(B), прошедшем отжиг при 650°C в течение 40 ч; сплошная – эксперимент, пунктирная – результат расчета по формуле (139) с параметрами: $G_0 = 4.5$; $\alpha = 0.9$; $g_{0,\perp} = 2.0002$; $g_{0,\parallel} = 1.9999$; $T_{\text{взм}} = 20$ К; $\delta = 0.09$ мТ; $\nu = 9.9$ ГГц; $\mathbf{H} \parallel [111]$ [188]

где

$$G_i = G_0 \cos^2 \theta_i; \quad y_i = y_{\parallel,0} - \alpha \sin^2 \theta_i; \quad \alpha = (g_{\perp,0}^2 - g_{\parallel,0}^2) / 2g_{\parallel,0}^2;$$

$$y_{\parallel,0} = g_{\parallel,0} \beta \cdot \mathbf{H}_0 / \delta.$$

Рис. 87 иллюстрирует результат сравнения теоретически рассчитанной в соответствии с (140) $J(y)$ для $\mathbf{H}_0 \parallel [111]$ в плоскости $(1\bar{1}0)$ с экспериментальной кривой для образца К-7 (40). Кривые нормированы к 1 по J_{\min} и описываются параметрами:

$$G_0 = 4.6; \quad \alpha = 0.9; \quad g_{\perp,0} = 2.0002; \quad g_{\parallel,0} = 1.9999;$$

$$\delta = 0.09 \pm 0.01 \text{ мТ}, \quad (141)$$

где $g_{\parallel,0}$ и $g_{\perp,0}$ характеризуют анизотропию g -фактора самых мелких ТД-II.

Величина δ соответствует некоторому среднему ССТВ-уширению линий ЭПР отдельных ТД-II. Используя (139) и (141) и величины $G_0 = 4.5$; $E_g = 1$ эВ, получаем $\gamma = 0.3$ эВ. Величина $\gamma = 0.3$ эВ является разумной, что подтверждается значениями E_j наиболее глубоких уровней ТД-II, определенными по эффекту Холла (0.15 эВ [188]; 0.21 эВ [241]) и по DLTS (0.3 эВ [256]).

В опытах по γ -облучению образцов, содержащих широкий набор ТД-II, т. е. при введении компенсирующих акцепторов (А-центров и др.), в [188] получены спектры ЭПР в облученных образцах, которые описываются функцией (140) с параметрами $\alpha = 2$, $G_0 \approx 1$, $G_1 > 1$. Соотношение $G_0 \leq G_1$ указывает на то, что в этом образце мы имеем дело с узкой полосой энергий ТД-II. После разрушения акцепторов, введенных облучением (например, отжигом при 400°C), спектр ЭПР, характерный для широкого набора ТД-II, восстанавливается.

Угловая зависимость ширины линии ЭПР в образцах с широким спектром энергий ТД-II ($G_1 = 0$, $G_0 > 1$) частично усредняется из-за наличия неэквивалентных центров и большого их набора с различными параметрами ЭПР. Там, где акцепторы компенсируют мелкие доноры, оставшиеся ТД-II проявляют значительную анизотропию ΔH . Для таких ТД-II теория дает угловую зависимость

$$\Delta H(\theta_i) = \Delta H_0 \sqrt{1 + G_0^2 \cos^4 \theta_i}, \quad (142)$$

где $F(y_i, G_i)$ из (140), где θ – угол между \mathbf{H}_0 и осью Z_i центра. Экспериментально наблюдаемая зависимость $\Delta H(\theta)$ хорошо описывается этой функцией, если в каждой точке $\Delta H(\theta)$ определяется наибольшей из $\Delta H(\theta_i)$.

Модель [188] предполагает прямую зависимость глубины залегания уровней ТД-II от размера кислородного преципитата. Поэтому в образцах с большим содержанием углерода ($[\text{Cs}] > 10^{17} \text{ см}^{-3}$), где об-

разуются кластеры преимущественно небольших размеров [240], в энергетическом спектре ТД-II преобладают мелкие уровни, что наблюдалось в ЭПР и в измерениях эффекта Холла [117, 188].

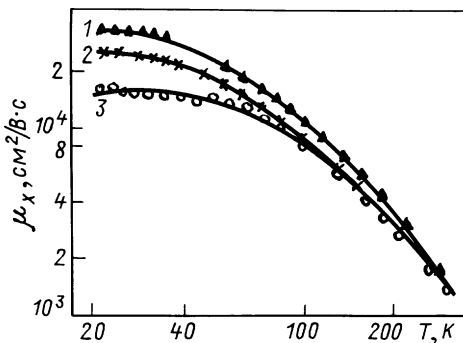
Все последние модели ТД-II [188, 256, 286] хорошо объясняют, по утверждению их авторов, основные свойства ТД-II. Однако, хотя каждая из них предполагает прямую связь ТД-II с SiO_x -преципитатами, воззрения на происхождение донорной активности этих центров, высказанные в этих работах, сильно различаются. Какая из этих моделей окажется более близкой к истинной природе ТД-II, покажут дальнейшие углубленные комплексные исследования свойств центров ТД-II.

Термоакцепторы, сопутствующие термодонорам-II.

Некоторые размышления о их природе

В [265] при изучении донорной активности кислорода в кристаллах Si при отжигах в интервале температур 500–800°C методом эффекта Холла было обнаружено, что теоретическое описание температурных зависимостей холловской подвижности $\mu_x = \mu_x(T)$, полученных в эксперименте, с учетом только концентрации образовавшихся термодоноров, затруднительно. Теоретические расчеты проводились с учетом рассеяния на фонах и ионизированных примесях [295]. Как видно из рис. 88 (отжиги при 600°C), при измерениях в низкотемпературной области μ_x уменьшается с увеличением продолжительности отжигов от 28 до 137 ч. При этом, чтобы подогнать теоретические зависимости $\mu_x(T)$ (сплошные линии рис. 88) к экспериментальным результатам (точки рис. 88), необходимо было допустить, что в течение отжигов различной продолжительности уже при 600°C образуются в образцах, кроме ТД-II, еще и термоакцепторы (ТА) в различных концентрациях, которые приводят к компенсации образцов и уменьшению μ_x при низкотемпературных измерениях, за счет увеличения рассеяния на ионизированных примесях. Однако невозможно было однозначно утверждать, исходя только из опытов, проведенных с использованием эффекта Холла и со-

Рис. 88. Температурные зависимости холловской подвижности μ_x [265] при продолжительности отжигов при 600°C, ч: 1 – 28; 2 – 90; 3 – 137; 1 – $N_{\text{ТД-II}} = 0.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $N_A = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{\text{ТД-II}} = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $N_A \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 3 – $N_{\text{ТД-II}} = 3.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $N_A = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Сплошные линии – расчет. Точки – эксперимент



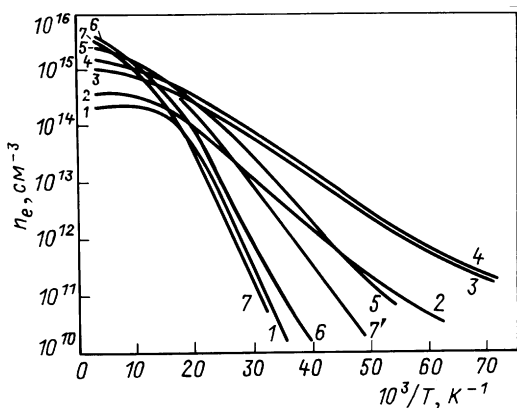


Рис. 89. Температурные зависимости концентрации носителей тока в образцах из слитка К-7_В, прошедших термообработку различной длительности при 650°C, ч: 1 – исходный образец; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 40; 6 – 80; 7 – 100; 7' – (650°C – 100 ч) + (900°C – 0.5 ч) [117]

поставления с теоретическими расчетами, что при отжигах, приводящих к образованию ТД-II, образуются также и термоакцепторы (ТА).

В [117] с помощью двух независимых методик (эффекта Холла и ЭПР) подтвержден факт образования ТА в результате отжигов, приводящих к образованию ТД-II. Опыты проведены на образцах, приготовленных из бездислокационного монокристалла *n*-Si(P) с содержанием легирующей примеси фосфора и сопутствующих примесей кислорода и углерода в концентрациях: верх слитка (К-7_В) – $N_p = 2 \cdot 10^{14}$; $[O_i] = 8 \cdot 10^{17}$ и $[C_s] = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; низ слитка (К-7_Н) – $N_p = 5 \cdot 10^{14}$; $[O_i] = 6 \cdot 10^{17}$ и $[C_s] = 7.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

ТД-II создавались в образцах из обеих частей слитка отжигами различной длительности (до 100 ч) при 650°C.

На рис. 89 и 90 представлены температурные зависимости концентрации носителей тока, полученные из измерений эффекта Холла для двух серий образцов, подвергнутых термообработкам различной длительности при 650°C с целью создания в них ТД-II (рис. 89 для образцов из К-7_В; рис. 90 – для образцов из К-7_Н). Сравнение рис. 89 и 90 показывает различное поведение зависимостей $n_e(T^{-1})$ для образцов, приготовленных из различных частей слитка.

С увеличением продолжительности отжига образцов из слитка К-7_В энергия термической ионизации ТД-II, определенная из наклона зависимостей $n_e(T^{-1})$, сначала уменьшается (по сравнению с энергией ионизации фосфора E_p) при малых длительностях отжига (кривые 2–4) до значений $E_i \approx 14$ мэВ, а далее возрастает и становится сравнимой с E_p (кривые 5–7). Вид этих кривых в области $50 \leq T \leq 300$ К указывает на существование ТД-II и с $E_i > E_p$. Подобное поведение зависимостей $n_e = (T^{-1})$ для образцов с ТД-II с увеличением продолжительности отжига при 650°C наблюдалось и в работе [104] в кислородсодержащем кремнии с малым содержанием примеси углерода ($[C_s] \leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

Изменения наклонов в зависимостях $n_e = (T^{-1})$ (рис. 89) нельзя полностью объяснить, связав их только с непрерывным процессом преоб-

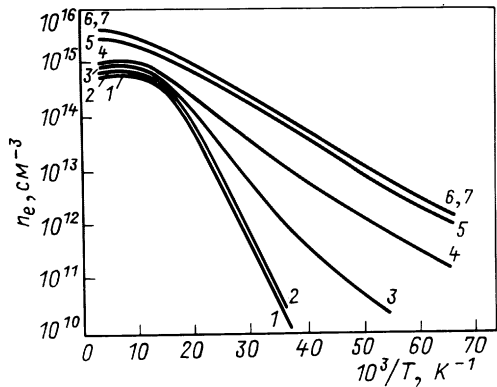


Рис. 90. Температурные зависимости концентрации носителей тока в образцах из слитка К-7_н [117] (обозначения см. на рис. 89)

разования ТД-II при увеличении продолжительности отжига, как предполагалось в [104]. При этом надо было бы допустить, что с увеличением длительности отжига образцов мелкие ТД-II либо разрушаются, либо преобразуются в глубокие ТД-II. Детальные опыты по ЭПР и фото-Холлу с подсветкой межзонным светом на этих образцах показали, что при наличии глубоких ТД-II, проявляющихся в эффекте Холла и без освещения образца (рис. 89, кривые 6, 7), частично сохраняются и мелкие ТД-II, но находятся они в условиях опытов без подсветки в ионизированном состоянии (ТД-II)⁺.

Поэтому, для описания "веера" зависимостей $n_e(T^{-1})$ рис. 89 в [117] предположили, как и в [265], что при отжигах кислородсодержащего *n*-Si(P) наряду с процессами образования (и преобразования [104]) ТД-II происходят процессы, приводящие к образованию центров акцепторного типа. Но при этом необходимо было предположить также, как в [256], либо подтвердить экспериментально, что ТД-II в исследованных образцах представляют набор (спектр) донорных состояний в запрещенной зоне Si.

Используя γ -облучение различными дозами образца, прошедшего отжиг при 650°C в течение 100 ч (рис. 77, кривая 2), в совокупности с измерениями температурных зависимостей концентрации носителей в образцах $n_e(T^{-1})$ методом эффекта Холла и изучением спектров ЭПР, в [117, 188] подтверждено что, действительно, в образце из слитка К-7_н в результате отжига при 650°C образуется квазинепрерывный набор центров ТД-II, характеризующийся спектром уровней в запрещенной зоне Si как по энергиям термической ионизации, так и по *g*-факторам. И кроме того, в такой постановке опытов удалось промоделировать ситуацию с ростом наклонов кривых $n_e(T^{-1})$ (рис. 77) в области низких температур в зависимости от увеличения концентрации акцепторов в образцах с ТД-II, подобную той, которая наблюдалась и на рис. 89.

Проследим, как в случае, представленном на рис. 89, изменения наклонов кривых (особенно в сторону их роста) при низких *T* можно описать влиянием вклада акцепторов, образующихся попутно с ТД-II

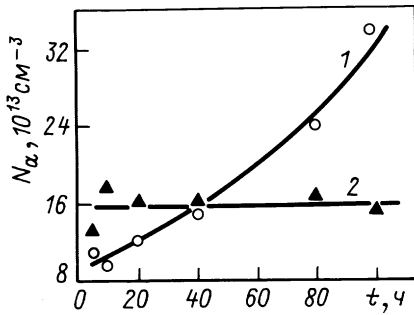


Рис. 91. Зависимости концентрации акцепторных центров в образцах от продолжительности отжига при 650°C: 1 – для образцов из слитка К-7_В; 2 – К-7_Н [117]

при термообработках кристаллов, т. е. ТА.

Концентрацию ТА для всех исследованных образцов, представленных на рис. 89 и 90, определили путем сравнения экспериментальных температурных зависимостей холловской подвижности электронов μ_x с рассчитанными по теории анизотропного рассеяния [201] с учетом рассеяния на четырех междолинных фононах [295], т. е. используя методику расчета, близкую к предложенной в [296] (в теоретических расчетах учитывалось рассеяние на акустических и междолинных фононах, ионизированных и нейтральных примесях), в рамках которой наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Концентрации акцепторных центров, приводящие к наилучшему согласованию экспериментальных и теоретических зависимостей $\mu_x(T)$ приведены (точки) на рис. 91. Концентрация акцепторов в исходных образцах из слитков К-7_В и К-7_Н составила $(6-8) \cdot 10^{13}$ и $(1.2-1.5) \cdot 10^{14}$ см⁻³ соответственно. Если в образцах из К-7_В наблюдается рост концентрации ТА с увеличением продолжительности отжига при 650°C (рис. 91, кривая 1), то в образцах из К-7_Н ТА во время таких термообработок практически не образуются (рис. 91, кривая 2), в то время как концентрация ТД-II в них после отжига максимальной длительности ($t = 100$ ч) одного порядка с концентрацией ТД-II в образцах из К-7_В $\approx (2-3) \cdot 10^{15}$ см⁻³].

Естественно, необходимо было убедиться с помощью независимого метода в том, что термообработки содержащего кислород *n*-Si(P) при 650°C действительно приводят к образованию ТА, сопутствующих ТД-II. Для этой цели в [117] использован ЭПР-метод определения компенсации образцов, предложенный в [297], который основан на сравнении сигналов ЭПР, полученных от донорных центров в темноте и при освещении межзонным светом. Результаты по изучению спектров ЭПР исходных и термообработанных образцов подтвердили (в пределах точности этого метода) данные по концентрациям ТА, полученные описанным выше способом.

Чем же определяются различия в образовании ТА в верхней и нижней частях слитка К-7, различным содержанием в образцах из слитков К-7_В и К-7_Н примеси углерода (в К-7_Н ее в 5 раз больше, чем в К-7_В) или

различной термообработкой верхней и нижней частей слитка во время выращивания? Ответ на этот вопрос дали эксперименты (подобные описанным выше), проведенные на образцах из другого слитка К-5, содержащего в верхней части К-5_в значительно большую концентрацию углерода ($[C_s] = 4.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), чем в К-7_в. В К-5_н – $[C_s] = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, иные параметры близки к параметрам слитка К-7. При наличии высокой концентрации C_s в образцах из К-5_в ТА, как и в образцах из К-5_н и К-7_н не образуются вплоть до 100 ч отжига при 650°C. Поэтому в [117] пришли к выводу, что различия в образовании ТА в верхней и нижней частях слитка определяются в основном содержанием примеси углерода в них. Углерод же в больших концентрациях в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, при таких термообработках, как известно [58], препятствует образованию преципитатов в виде полос, являющихся источниками дислокационных диполей. Последние, как полагают авторы [117], и способствуют образованию ТА, сопутствующих ТД-II.

Если дислокационные диполи ответственны за ТА, то их разрушение (а это происходит при отжигах в области $T \geq 850^\circ\text{C}$ [58, 197]) должно приводить к уменьшению концентрации ТА и к изменению вида зависимостей $n_e(T^{-1})$, а также спектров ЭПР. Действительно, это имеет место. Кривая 7, рис. 89 после отжига образца в течение 0.5 ч при 900°C трансформируется в кривую 7' того же рисунка. Концентрация акцепторных центров в образце уменьшалась от $3.2 \cdot 10^{14}$ до $1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При этом в зависимости $n_e = (T^{-1})$ (кривая 1) и соответственно, в ЭПР наблюдаются ТД-II с $E_i \approx 30 \text{ мэВ} < E_p$, тогда как до отжига при 900°C ТД-II с $E_i < E_p$ наблюдали лишь в ЭПР при освещении образца межзонным светом. Появление ТА, связанных с дислокационными диполями, коррелирует с образованием и свойствами так называемых Si –2К центров, обнаруженных в [273, 274] и являющихся глубокими электронными ловушками с $E_c - 0.05-0.06 \text{ эВ}$ [118].

Авторы [117] не исключают, что такие ТА могут выступать в роли рекомбинационно-эффективных термоцентров (РЭТ), так как увеличение содержания углерода в таких кристаллах, приводящее к подавлению процессов образования ТА, приводит, как показано в [298, 299] и к уменьшению концентрации РЭТ и связанному с ним увеличению времени жизни неосновных носителей тока τ (по сравнению с кристаллами с небольшим содержанием $[C_s]$) в термообработанных при 650°C образцах. Для установления достоверности такого предположения необходимы дальнейшие эксперименты по изучению энергетики как ТА центров, так и РЭТ на одних и тех же образцах при идентичных термообработках.

Сравнение исходной концентрации акцепторов в образцах из слитка К-7_в и концентрации акцепторов в них после отжига при 900°C показывает, что не все ТА, образовавшиеся наряду с ТД-II (в результате отжига при 650°C), разрушаются термообработкой при 900°C (0.5 ч). Это указывает на существование некоторой части устойчивых к такому отжигу ТА.

Еще в ранних работах [115, 128, 300] было обнаружено существование акцепторных центров, связанных с присутствием кислорода в монокристаллах кремния. Энергия ионизации согласно [115, 300] таких ТА составляла $E_{TA} - E_V \approx 0.35-0.38$ эВ. Показано в [115], что их концентрация зависит от длительности низкотемпературной (430°C) термообработки, и особенно увеличивалась, если низкотемпературному отжигу при 430°C предшествовал отжиг при 800°C [128]. ТА, образующиеся при низкотемпературных отжигах, авторы [128] связывали с SiO_3 -комплексами.

В более высокотемпературной области 500–800°C при изучении генерации ТА в монокристаллах Si с высоким удельным сопротивлением (≈ 100 Ом · см) обнаружено [301], что существует сильный эффект генерации ТА, приводящий к инверсии типа проводимости кристаллов *n*-Si, полученных методом Чохральского и поэтому имеющих высокую концентрацию кислорода. Кристаллы, полученные методом БЗП, не обнаруживали этого эффекта. Найдено, что механические напряжения сильно затормаживают скорость генерации ТА. В [301] подобно [128], полагали, что ТА могут являться центры SiO_3 , энергия активации которых в позициях кристаллической решетки Si, делающих их акцепторами, зависит от степени деформации этой решетки.

Широкое использование метода DLTS для определения электрических параметров уровней в кристаллах *p*-Si, выращенных по методу Чохральского и подвергнутых длительным отжигам в интервале температур 600–900°C, позволило авторам [116, 302] установить, что в результате таких термообработок кроме ТД-II в них образуются глубокие акцепторные уровни с $E_{TA} - E_V \approx 0.4 \div 0.6$ эВ. Концентрации их определяются температурой и длительностью отжига, содержанием примесей кислорода и углерода в кристаллах.

Табл. 13 иллюстрирует зависимость параметров этих уровней от длительности отжига при 750°C (исходное содержание $[O_i] = 8.7 \cdot 10^{17}$ см⁻³, $[C_s] = 3.2 \cdot 10^{16}$ см⁻³; $N_A = 1.6 \cdot 10^{15}$ см⁻³).

Таблица 13. Параметры глубоких уровней для образцов, прошедших отжиги различной длительности при 750°C ($t_p = 5$ мкс) [116]

t , ч	E_{TA} , мэВ	σ_p^* , см ²
4	440 ± 20	$2 \cdot 10^{-14}$
8	430 ± 10	$1 \cdot 10^{-14}$
16	520 ± 10	$4 \cdot 10^{-13}$
32	510 ± 20	$2,5 \cdot 10^{-13}$
64	490 ± 10	$1.5 \cdot 10^{-13}$
120	510 ± 5	$1 \cdot 10^{-12}$
240	540 ± 15	$9 \cdot 10^{-12}$

Примечание. σ_p^* – эффективная величина сечения захвата.

Напомним, что при длительных отжигах кислородсодержащих кристаллов кремния в интервале температур 600–900°C активно происходят процессы преципитации кислорода и образуется ряд вторичных дефектов, связанных с формированием кислородных преципитатов. При этом в ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) [197, 303] наблюдаются стержне- или пластинчатоподобные дефекты, дислокационные петли, дефекты упаковки и др. Поэтому, интересно было попытаться провести количественные сопоставления концентраций глубоких акцепторных центров и различных дефектов, образующихся при тех же термообработках.

Таблица 14. Сопоставление данных, полученных в результате отжига [302]

Вид термообработки	Тип дефектов	Плотность, см ⁻³	$[O_{i0}-O_i](t)$, 10 ¹⁷ см ⁻³	N_{TD-II} , см ⁻³	Термоакцепторы с $E_{TA} - E_V = 0.5$ эВ, см ⁻³
600°C, N ₂	Стержнеподобные дефекты частично трансформирующиеся в дислокационные петли и маленькие преципитаты	240 ч; 1 · 10 ¹¹	64 ч; 0.1 120 ч; 0.9 240 ч; 2.5	32 ч; 2.5 · 10 ¹⁴ 64 ч; 4.7 · 10 ¹⁴	32 ч; 3 · 10 ¹¹ 64 ч; 8 · 10 ¹¹
800°C, N ₂	Неправильной формы преципитаты	240 ч; 2 · 10 ¹¹	–	5 · 10 ¹³	7 · 10 ¹²
1200°C (2 ч), N ₂ 800°C (240 ч)	Неправильной формы преципитаты и дополнительные комплексы дефектов	2 · 10 ¹¹	–	6 · 10 ¹³	1.2 · 10 ¹³
1200°C (2 ч) O ₂ /HCl + 800°C (240 ч), N ₂ 900°C (64 ч), N ₂	Относительно большие преципитаты Пластинчатоподобные преципитаты совместно с вытянутыми дислокациями	3 · 10 ¹⁰ 64 ч; 7 · 10 ⁹	– 8 ч; 0.1 32 ч; 2.9 64 ч; 4.7	< 10 ¹³ < 10 ¹³	1 · 10 ¹¹ < 10 ¹⁰

Такие исследования в рамках нескольких методик: DLTS, эффекта Холла, ПЭМ и ИК-спектроскопии позволили сделать вывод [116, 302] о связи образования глубоких уровней акцепторной природы с преципитацией кислорода, точнее с структурными дефектами, образующимися в кристаллах кремния при преципитации кислорода. Полагают, что определяющим в образовании глубоких уровней является существование

большого пересыщения межузельных атомов кремния, вызванного ростом кислородных преципитатов и ведущего к началу образования вторичных дефектов. Данные таких сопоставлений для некоторых температур отжига, полученные в [302], представлены в табл. 14.

Характерно (табл. 14), что предварительная высокотемпературная обработка при 1200°C в атмосфере O_2 или $O_2 + 2\% HCl$ приводит к замедлению образования глубоких ТА, ТД-II и преципитации кислорода в процессе последующих отжигов при 800°C. Это еще раз подтверждает наличие взаимосвязи между образованием электрически активных центров кислородной природы (ТА и ТД-II) с процессами преципитации кислорода.

ГЛАВА 5. ПРЕЦИПИТАЦИЯ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

5.1. ПРЕЦИПИТАЦИЯ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ СОПУТСТВУЮЩИХ ЕЙ ДЕФЕКТОВ

Кристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского, обычно содержат фоновую примесь кислорода на уровне предела растворимости при температуре расплава. С понижением температуры растворимость кислорода в кремнии уменьшается по экспоненциальному закону. Поэтому при всех температурах (вплоть до $T = 1200^\circ\text{C}$) кислород в кристалле будет находиться в пересыщенном состоянии. Во время термообработки (при температуре выше 400°C , когда подвижность атомов кислорода становится заметной) кислород будет образовывать различные комплексы (преципитаты), поскольку это приводит к понижению свободной энергии кристалла. Морфология, размер и плотность этих преципитатов зависят от температуры и продолжительности отжига, исходной концентрации кислорода, присутствия различных легирующих и фоновых примесей (и прежде всего углерода), а также от термической истории кристалла. Образование кислородных преципитатов, как правило, сопровождается генерацией из них межузельных атомов кремния, которые в зависимости от температуры отжига и некоторых других условий образуют дислокационные диполи, петли или дефекты упаковки. Для удобства классификации кислородных преципитатов и сопутствующих им дефектов весь температурный интервал обычно разбивают на четыре области. Рассмотрим образование этих дефектов в этих температурных областях.

$T = 400\text{--}600^\circ\text{C}$. Отжиг кислородсодержащего кристалла кремния при таких низких температурах не приводит к образованию каких-либо дефектов [196]. Однако из экспериментальных данных известно, что термообработка таких кристаллов в области температур $T = 350\text{--}500^\circ\text{C}$ приводит к образованию донорных центров (ТД-I), в состав которых входят атомы кислорода. Поскольку даже с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии в кристаллах кремния, подверженных низкотемпературному отжигу, не обнаруживаются дефекты, следовательно ТД-I это маленькие комплексы содержащие несколько атомов кислорода.

После очень длительных термообработок (свыше 400 ч) в этой области температур наблюдается образование некоторых дефектов в виде длинных полосок длиной до нескольких микрон (так называемые *rod-like* или RLD-дефекты) [147, 272, 290]. Образование таких стержнеподобных дефектов наблюдается в температурном диапазоне $T = 465\text{--}750^\circ\text{C}$ [272]. Отличительной чертой низкотемпературных RLD-дефектов, образованных при $T < 600^\circ\text{C}$, от аналогичных высокотемпературных является то, что их большая плоскость параллельна плоскости $(113)_{\text{Si}}$

[147, 272, 290]. Большая ось низкотемпературных стержнеподобных дефектов, как и аналогичных высокотемпературных, параллельна направлению [110].

Плотность этих дефектов сильно зависит от времени отжига. Так, если первые RLD-дефекты наблюдаются после 400 ч отжига при $T = 465^\circ\text{C}$, то после 1000 ч отжига при этой температуре их концентрация достигает порядка $N_{\text{RLD}} = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (при малой концентрации углерода в кристалле) [147]. С увеличением длительности отжига наблюдается также увеличение размеров стержнеподобных дефектов. Кроме этого, установлено, что процесс образования этих дефектов зависит от исходных концентраций кислорода и углерода, а также от типа и концентрации легирующей примеси. В общем случае уменьшение исходной концентрации кислорода, как и увеличение концентрации фоновой примеси углерода, приводит к уменьшению плотности RLD-дефектов. Также установлено, что в кислородсодержащем кристалле кремния, легированном примесями *n*-типа образуется меньше стержнеподобных дефектов, чем в кристаллах *p*-типа при одинаковых исходных концентрациях кислорода [147].

При очень длительных отжигах (порядка 1000 ч) наряду с RLD-дефектами образуются маленькие дислокационные петли (*loopities*) размером порядка 20–40 нм [290]. Как правило, эти петли наблюдаются вблизи стержнеподобных дефектов.

Первоначально предполагалось, что RLD-дефекты представляют собой коэситную (сильно сдавленную кристаллическую) SiO_2 фазу [58, 196]. Однако дальнейшие исследования [147, 272] показали, что, по всей видимости, эти дефекты являются скоплением межузельных атомов кремния в виде гексагональной кристаллической структуры кремния. Одним из доказательств этого является преобразование RLD – дефектов в дислокационные петли, как это наблюдали авторы работ [147, 304] при отжиге кристалла кремния, содержащего RLD-дефект, под электронным микроскопом. Этот экспериментальный факт подтверждает, что стержнеподобные дефекты являются скоплением межузельных атомов кремния. RLD-дефекты также образуются в кристаллах кремния и при других условиях, а именно [147, 272]:

а) при ионной имплантации различных типов ионов и последующем отжиге. Большая плоскость этих дефектов параллельна плоскости $(113)_{\text{Si}}$. Их образование не зависит от типа имплантированных ионов. После отжига при температуре не выше 800°C стержнеподобные дефекты становятся более отчетливой формы. Однако после длительного отжига (~50 ч) они практически не увеличиваются в размере. Обычно RLD-дефекты, полученные в результате имплантации ионов, являются более тонкими по толщине, чем аналогичные дефекты, созданные термообработкой кислородсодержащего кристалла кремния;

б) в результате электронного облучения при невысоких температурах. В этом случае также наблюдаются RLD-дефекты с большой плоскостью, параллельной плоскости $(113)_{\text{Si}}$;

в) в результате длительного отжига ($> 400 \text{ ч}$) в диапазоне темпера-

тур $T = 465\text{--}750^\circ\text{C}$ кислородсодержащего кристалла кремния. При отжиге образуются стержнеподобные дефекты как с плоскостью $(113)_{\text{Si}}$, так и с плоскостью $(100)_{\text{Si}}$.

$T = 600\text{--}700^\circ\text{C}$. В этом температурном интервале образуется два типа дефектов: стержнеподобные и пластинчатые [196, 197, 290]. Стержнеподобные (RLD) дефекты, как и аналогичные низкотемпературные, направлены вдоль $[110]$. В основном большая плоскость этих дефектов параллельна плоскости $(100)_{\text{Si}}$, хотя также имеются некоторые RLD-дефекты с плоскостью $(113)_{\text{Si}}$. По всей видимости, стержнеподобные дефекты представляют собой гексагональную структуру кристалла кремния, т. е. являются скоплением собственных межузельных атомов кремния [147, 272, 304], а не состоят из коэзитной SiO_2 фазы, как предполагалось ранее в некоторых работах [196, 197, 290].

Образование RLD-дефектов при низких температурах сопровождается образованием коллинеарных с ними (т. е. также направленных вдоль $[110]$) дислокационных диполей. Дислокационные диполи практически образуются в том же температурном интервале ($T = 550\text{--}750^\circ\text{C}$, что и стержнеподобные дефекты, причем их концентрация того же порядка, что и концентрация RLD-дефектов. При высоких температурах плоскость дислокационных диполей резко уменьшается. Обычно наблюдается образование дислокационных диполей двух типов – 60° и 90° , хотя подавляющую часть составляют 60° дислокационные диполи. Диполи по своей структуре представляют собой две коллинеарные дислокации, направленные вдоль $[110]$, расстояние между которыми порядка 25–35 нм [197]. Установлено, что эти дислокации межузельного типа и они являются недекорируемыми и недиссоциируемыми. На ранней стадии отжига образование RLD-дефектов сопровождается образованием маленьких дислокационных петель.

Второй тип дефекта, который образуется в этой температурной области – это кислородные преципитаты пластинчатой формы. Исследования, проведенные с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии, показывают, что эти преципитаты имеют аморфную SiO_x

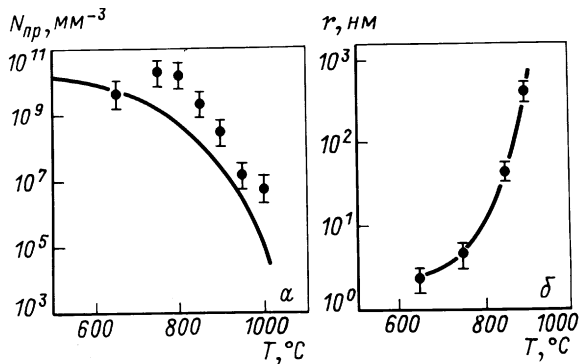


Рис. 92. Зависимости плотности кислородных преципитатов при достижении насыщения (а) и размера преципитатов (б) от температуры термообработки [197]

структуру [197, 290]. Образование пластинчатых преципитатов наблюдается до температуры порядка $T = 1000^\circ\text{C}$. С увеличением температуры отжига с $T = 600^\circ\text{C}$ до $T = 1000^\circ\text{C}$ их плотность уменьшается с 10^{11} см^{-3} до 10^7 см^{-3} , но при этом их размер возрастает с 1.5 нм до 1000 нм [197] (рис. 92). Маленькие преципитаты имеют сферическую форму, однако по мере роста они становятся больше пластинчатой формы с плоскостью параллельной плоскости $(100)_{\text{Si}}$.

Пластинчатая форма преципитатов обусловлена тем, что плоскость параллельная плоскости $(100)_{\text{Si}}$, является формой с минимальной энергией упругого напряжения (ΔE_e). Детальные теоретические расчеты морфологии преципитатов приведены в [305] и описаны в следующем параграфе. В работе [197] было показано, что преципитация межзельного кислорода при отсутствии ростовых дефектов и различных примесей (прежде всего углерода), которые могут быть центрами зарождения преципитатов, может быть хорошо описана классической моделью гомогенного зарождения [306].

Эта теория развита в предположении, что образованные преципитаты имеют сферическую форму. Если радиус зародыша преципитата меньше некоторого критического значения, которое увеличивается с температурой отжига, то он будет сжиматься (растворяться), в то время как зародыши, которые больше критического радиуса будут расти. В работе [197] было показано, что образование пластинчатых преципитатов хорошо описывается теорией гомогенного зарождения.

Образование кислородных преципитатов приводит к упругим напряжениям в матрице кремния вследствие различия молекулярных объемов окисла и матрицы, которые частично ослабляются эмиссией межзельных атомов кремния из преципитата в матрицу. Количество атомов кремния, которые генерируют в результате присоединения в преципитат одного атома кислорода, может быть рассчитано по формуле [197]:

$$\beta = (\rho_{\text{Si}} - \rho_{\text{SiO}_2}) / 2\rho_{\text{SiO}_2} \approx 0.5, \quad (143)$$

где ρ_{Si} и ρ_{SiO_2} – молекулярные плотности Si и SiO_2 .

При наличии упругого напряжения в преципитате, т. е. на начальной стадии роста преципитата, значение β является несколько ниже. Следовательно, уменьшение степени пересыщения твердого раствора кислорода вследствие его преципитации приводит к пересыщению матрицы кремния собственными межзельниками. Для уменьшения степени пересыщения матрицы межзельными атомами кремния эти атомы образуют дислокационные петли размерами порядка 20–150 нм [196, 197, 290].

$T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$. В этой области температур образование стержнеподобных дефектов не наблюдается. Образуются лишь пластинчатые преципитаты, состоящие из аморфной фазы SiO_x [196, 197, 290]. Преципитаты имеют явно выраженную квадратную форму. Их большая плоскость параллельна $(100)_{\text{Si}}$, а ребра направлены вдоль $[110]$. Во

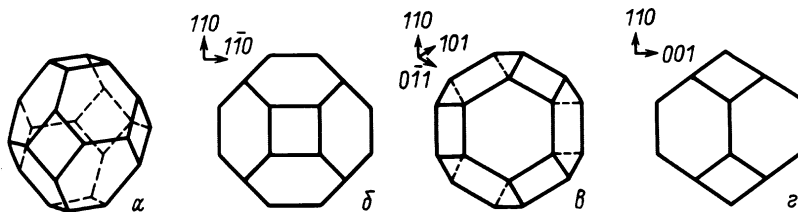


Рис. 93. Вид правильного усеченного октаэдра (а) и его проекций вдоль $[001]$ (б), $[\bar{1}11]$ (в) и $[\bar{1}10]$ (г) [197]

время роста пластинчатых преципитатов в этом интервале температур также происходит эмиссия межузельных атомов кремния. Коэффициент эмиссии для этого случая составляет $\beta = 0.5$. Однако при таких температурах дислокационные диполи не образуются. Вместо них, особенно при $T > 850^\circ\text{C}$, образуются совершенные дислокационные петли, являющиеся стоком для межузельных атомов кремния. Дислокационные петли, в свою очередь, могут быть достаточно эффективными центрами зарождения кислородных преципитатов. Так, за 24 ч отжига при 870°C более 20–25 % преципитированного кислорода осаждается на дислокационных петлях [196].

T = 900–1200°C. При более высоких температурах образуются большие пластинчатые преципитаты, состоящие из аморфной SiO_x фазы [197]. Иногда такие большие преципитаты делятся на несколько разделенных частей. Кроме этого, при высоких температурах наблюдается уменьшение толщины пластинчатого преципитата. Толщина самого большого составляет около 4 нм. Для уменьшения внутреннего напряжения из преципитата генерируются межузельные атомы кремния в виде совершенных дислокационных петель.

Если кислородсодержащий кристалл кремния до высокотемпературной термообработки был подвержен предварительному отжигу (либо специальному, либо во время выращивания кристалла), т. е. в таком кристалле имеются уже центры зарождения, тогда при высоких температурах наблюдается изменение морфологии аморфных преципитатов от пластинчатого вида до объемных многогранников. Такими многогранниками обычно являются усеченные октаэдры (рис. 93) с гранями, параллельными плоскостям $(111)_{\text{Si}}$ [196, 197, 290]. Углы в октаэдре срезаны вдоль плоскостей $(100)_{\text{Si}}$. В зависимости от ориентации пластины такой октаэдр будет иметь различную проекцию, т. е. будет по-разному наблюдаться в электронной микроскопии. Обычно размер преципитатов составляет около 15–20 нм.

5.2. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРЕЦИПИТАЦИЮ КИСЛОРОДА В КРИСТАЛЛЕ КРЕМНИЯ

В результате отжига кристалла кремния, прошедшего предварительную термообработку, конфигурация дефектов изменяется полностью. Дефекты, образованные в результате низкотемпературной предварительной термообработки, становятся центрами зарождения дефектов решетки и кислородных преципитатов нового вида при последующем отжиге. В результате такой двухступенчатой термообработки образуются следующие дефекты: дефекты упаковки Франка и $(a/6)$ [114] дефекты упаковки; протяженные дислокационные петли; гексагональные призматические петли; усеченные октаэдрические SiO_x преципитаты и пластинчатые SiO_x преципитаты, связанные с совершенными дислокационными петлями [197]. Рассмотрим особенности образования каждого из этих типов дефектов.

Дефекты упаковки

Максимальная плотность дефектов упаковки наблюдается в том случае, когда кислородсодержащий кристалл вначале был подвержен предварительному отжигу в интервале температур $750 \leq T \leq 850^\circ\text{C}$. Если же кристалл предварительно был отожжен при $T < 650^\circ\text{C}$ или $T > 950^\circ\text{C}$, то дефекты упаковки в этом случае практически не образуются. При увеличении концентрации дефектов упаковки их размер уменьшается таким образом, что при достижении насыщения суммарный объем дефектов упаковки в единице объема кристалла остается постоянным. Скорость роста дефектов не зависит от их плотности, но при малой плотности дефектов упаковки они растут дольше. Дефекты упаковки Франка характеризуются вектором Бюргерса $R = (a/3) \langle 111 \rangle$, перпендикулярным, плоскости дефекта, и являются дефектами межузельного типа.

Дефекты упаковки зарождаются приблизительно на 0.1–1 % преципитатов от общего их числа, образованных в результате предварительного низкотемпературного отжига. Отношение концентрации дефектов упаковки к концентрации преципитатов является величиной постоянной для данной температуры последующего отжига и не зависит от температуры предварительного отжига. Процесс зарождения дефектов упаковки является гетерогенным и происходит в начальный момент высокотемпературной термообработки. В настоящее время не установлено, какими характеристиками должен обладать пластинчатый преципитат, чтобы он стал центром зарождения дефекта упаковки. Дефекты упаковки с вектором Бюргерса типа $R = (a/6) \langle 114 \rangle$ образуются в меньшей концентрации, чем дефекты упаковки Франка.

Протяженные дислокационные петли

Если после низкотемпературной предварительной термообработки в кристалле кремния образованы дислокационные диполи, то последующий высокотемпературный отжиг преобразует их в протяженные дислокационные петли. Такие петли, как и дислокационные диполи, также направлены вдоль [110], но дислокации становятся менее прямыми, чем в диполях. Часто наблюдается взаимодействие между различно ориентированными дислокационными петлями. В основном дислокации имеют 60° вектор Бюргерса. Ширина дислокационной петли составляет порядка 0.3 мкм, что значительно больше ширины дислокационных диполей. Эти петли, как и дислокационные диполи также лежат в плоскости (100). После высокотемпературной термообработки также наблюдается образование дислокационных петель с 90° вектором Бюргерса. Их образование не зависит от температуры предварительного отжига. Как правило, они имеют небольшой размер (~1 мкм) и лежат в плоскости (110), перпендикулярно вектору Бюргерса, т. е. они являются призматического типа.

Усеченные октаэдрические преципитаты

Если кислородсодержащий кристалл кремния предварительно отжечь при температуре до $< 850^\circ\text{C}$, а затем в течение непродолжительного времени при 900°C , то пластинчатые преципитаты не образуются, а вместо них образуются усеченные октаэдрические преципитаты. Их плотность приблизительно в 10^2 – 10^3 раз выше, чем плотность дефектов упаковки. В температурной области 750 – 850°C образуется максимальная концентрация октаэдрических преципитатов, однако в этом температурном интервале они образуются наименьшего размера. Вследствие того, что такие преципитаты имеют малые размеры (15–20 нм) и вокруг них нет полей упругих напряжений, то они плохо наблюдаются с помощью электронной микроскопии.

С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии можно получить детальную структуру октаэдрического преципитата. Структура такого преципитата является аморфной. По краям преципитата проявляется кристаллическая структура матрицы кремния вследствие малой толщины преципитата в этих областях. Если взять очень тонкий образец, то аморфная структура будет наблюдаться почти на всей площади преципитата. В настоящее время отсутствуют прямые исследования состава октаэдрического преципитата. Однако, изменение концентрации растворенного кислорода в матрице кремния, измеренное с помощью метода ИК-спектроскопии, указывает на то, что, по всей видимости, такой преципитат состоит из аморфной фазы.

В некоторых работах [196, 290] указывается на то, что октаэдрические преципитаты образуются лишь в результате высокотемпературной термообработки ($T > 1100^\circ\text{C}$), в то время как пластинчатые преципитаты образуются при термообработке ниже этой температуры. Ис-

следования, проведенные в работе [197], показали, что форма преципитата во многом определяется предварительной термообработкой. Так, если кислородсодержащий кристалл кремния вначале отжечь при 1000°C в течение 50 ч, либо при 1050°C в течение 20 ч, то октаэдрические преципитаты образуются при последующем отжиге уже при $T > 650^\circ\text{C}$. Т. е. форма преципитата, образованного в результате двухступенчатого отжига, не связана прямым образом с температурой второй термообработки.

Пластинчатые преципитаты

Если кислородсодержащий кристалл вначале отжечь при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение более 3 ч, то при последующей высокотемпературной термообработке (свыше $T > 1000^\circ\text{C}$) образуются пластинчатые преципитаты [197]. Эти преципитаты имеют ту же самую природу, что и образованные аналогичные в результате низкотемпературного отжига, но имеют бóльшую толщину (до 10 нм). Их образование всегда сопровождается образованием либо призматических петель, либо петель неправильной формы.

Причиной того, что преципитаты не изменяют свою форму при последующей высокотемпературной термообработке является то, что во время предварительной термообработки преципитаты уже начинают расти и генерировать межузельные атомы кремния в виде совершенных дислокационных петель (если предварительная термообработка была достаточно продолжительной). Тогда при последующем высокотемпературном отжиге эти преципитаты продолжают расти и ослаблять свое внутреннее напряжение тем же самым путем. Следовательно форму преципитата во время высокотемпературного отжига определяет не температура термообработки, а состояние пластинчатого преципитата до этого отжига. Преципитат остается пластинчатой фор-

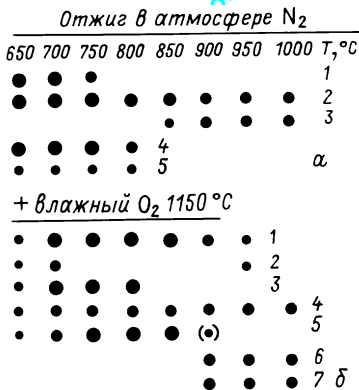


Рис. 94. Распределение дефектов, образующихся в результате отжига в Si (Чохральского), в зависимости от температуры до и после последующего отжига при 1150°C (размер точек грубо показывает относительную плотность дефектов) [197] соответственно по рядам: а: 1 – стержнеподобные преципитаты; 2 – пластинчатые SiO_x преципитаты; 3 – небольшие совершенные петли; 4 – 60° дислокационные диполи; 5 – 90° дислокационные диполи; б: 1 – дефекты упаковки Франка; 2 – $(a/6) \langle 114 \rangle$ дефекты упаковки; 3 – протяженные дислокационные петли; 4 – гексагональные призматические петли; 5 – октаэдрические SiO_x преципитаты; 6 – призматические системы выдавливания; 7 – небольшие несовершенные петли

мы при высокотемпературном отжиге только в том случае, если он уже начал генерировать совершенные петли. В противном случае при высокотемпературном отжиге пластинчатый преципитат перерастает в форму октаэдра.

На рис. 94 приведен суммарный спектр дефектов, которые образуются в кислородсодержащем кристалле кремния, выращенном по методу Чохральского, в результате одноступенчатого и двухступенчатых (предварительная термообработка при различных температурах в области 650–1000°C, после которой следует высокотемпературная термообработка при 1150°C в среде влажного O₂) отжигов.

В заключение следует подчеркнуть, что наблюдаемая зависимость плотности, размеров и формы преципитатов и сопутствующих им дефектов от условий низкотемпературной предварительной термообработки указывает на то, что необходимо знать термическую историю кремниевых пластин при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных схем с целью получения максимального процента выхода годных приборов.

5.3. МОРФОЛОГИЯ ПРЕЦИПИТАТОВ (ТЕОРИЯ). КРИТИЧЕСКИЙ РАДИУС ПРЕЦИПИТАТА

Движущей силой процесса преципитации пересыщенного твердого раствора кислорода в кристалле кремния во время термообработки является стремление системы к уменьшению свободной энергии кристалла (G). Для протекания такого процесса необходимо, чтобы свободная энергия единицы объема кристалла с новой фазой была меньше энергии такого же объема кристалла с исходной фазой кислорода. Однако это является необходимым, но недостаточным условием.

При образовании частиц новой фазы обязательно возникают поверхности раздела преципитатов и матрицы, обладающие повышенной энергией, что препятствует росту преципитатов. Кроме того, образование второй фазы приводит также к изменению энергии кристалла за счет энергии упругого напряжения, вызванного несоответствием удельных объемов матрицы кремния и SiO₂ фазой преципитатов, что также препятствует выпадению кислорода во вторую фазу.

В общем случае суммарное изменение свободной энергии ΔG (энергии Гиббса) единицы объема (1 см⁻³) кристалла кремния вследствие преципитации кислорода во время термообработки можно описать следующим выражением

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\sigma + \Delta E_e + \Delta G_{Si}, \quad (144)$$

где ΔG – разность свободных энергий атомов кислорода, находящихся в растворенном виде в матрице и в преципитате; V – общий объем преципитатов; A – общая площадь границы раздела между преципитатами и матрицей; σ – энергия единицы площади границы раздела пре-

ципитат/матрица; ΔE_e – энергия упругого напряжения, обусловленного несоответствием удельных объемов Si и SiO₂ преципитатов; ΔG_{Si} – приращение свободной энергии, связанное с избытком межузельных атомов Si_i, которые генерируются из преципитатов с целью уменьшения упругого напряжения (т. е. уменьшения величины ΔE_e).

Разность свободных энергий атомов кислорода в матрице и в преципитате обычно выражают через теплоту растворения ΔH ,

$$\Delta G_V = \Delta H(T_E - T) / T_E, \quad (145)$$

где T – температура отжига; T_E – температура, при которой концентрация растворенного кислорода в кристалле соответствует пределу растворимости (может быть рассчитана из данных по растворимости кислорода в кремнии).

Величина ΔH в формуле (145) соответствует значению теплоты растворения для ненапряженных преципитатов.

Из экспериментов по электронной микроскопии известно, что с увеличением температуры отжига форма кислородных преципитатов изменяется от пластинчатого вида до сферического. Т. е. для каждой конкретной температуры отжига существует своя наиболее устойчивая форма преципитатов, которая обеспечивает наименьшее значение свободной энергии кристалла для данной температуры. Рассмотрим, как изменяется свободная энергия кислородсодержащего кристалла кремния ΔG с длительностью отжига для различных форм преципитатов (сферической и пластинчатой), как это было рассчитано авторами работы [305].

Предположим, что преципитаты имеют сфероидальную форму с осями (a, a, c). Тогда общий объем преципитатов V, концентрация которых N,

$$V = 4/3 \pi a^3 (c/a) N = [O]_{np} / [O]_{np}^*, \quad (146)$$

где [O]_{np} – концентрация преципитированного кислорода; [O]_{np}^{*} – концентрация атомов кислорода в преципитате.

Общую площадь границы раздела между преципитатами и матрицей кремния можно определить по следующей формуле:

$$A = \pi a^2 \left\{ 2 + [c^2 / (a^2 e)] \ln[(1+e)/(1-e)] \right\} N, \quad (147)$$

где e – эксцентриситет сфероида.

Используя формулы (146) и (147), можно рассчитать A как функцию от [O]_{np}, N и c/a.

Рассмотрим теперь, как определяется энергия упругого напряжения, обусловленного несоответствием удельных объемов Si и SiO₂ преципитатов:

а) для сферического преципитата энергия упругого напряжения E_p единицы его объема определяется следующей формулой:

$$E_p = 18\mu\varepsilon_T^2 K_p / (3K_p + 4\mu), \quad (148)$$

где μ – модуль сдвига; K_p – объемный модуль фазы SiO_2 ; E_T – напряжение преобразования SiO_2 в Si, которое может быть рассчитано по формуле:

$$\varepsilon_T = (d_p - d_m) / d_m, \quad (149)$$

где d_m – расстояние Si-Si в матрице кремния; d_p – расстояние Si-Si в фазе SiO_2 ;

б) для плоских сфероидальных преципитатов

$$E_p = 9 / 2\pi\mu\varepsilon_T^2 c / a. \quad (150)$$

Поскольку концентрация кислорода в SiO_2 фазе равна $[\text{O}]_{\text{пр}}^*$, то в результате присоединения одного атома кислорода к преципитату энергия упругого напряжения возрастает на $E_p / [\text{O}]_{\text{пр}}^*$. Аналогичным образом, так как плотность атомов кремния в кристалле составляет $[\text{Si}]$, а в SiO_2 фазе – $[\text{Si}]_{\text{пр}}^*$, то при эмиссии одного межузельного атома Si, из преципитата энергия упругого напряжения уменьшится на величину $E_p / ([\text{Si}] - [\text{Si}]_{\text{пр}}^*)$. Следовательно, чистое увеличение энергии упругого напряжения ΔE_e матрицы будет определяться выражением:

$$\Delta E_e = E_p \left[1 / [\text{O}]_{\text{пр}}^* - \delta / ([\text{Si}] - [\text{Si}]_{\text{пр}}^*) \right] [\text{O}]_{\text{пр}}, \quad (151)$$

где δ – параметр, характеризующий эмиссию межузельных атомов из кислородного преципитата, т. е. численно равно отношению количества эмиттированных атомов Si_i при присоединении одного атома кислорода в преципитат.

Если величина $\delta = 0.69$, то упругое напряжение в матрице вследствие процесса преципитации не будет увеличиваться, однако, после того, как в матрице будет достигнуто насыщение генерированными межузельными атомами Si_i , они будут образовывать дислокационные петли межузельного типа, либо дефекты упаковки в зависимости от температуры отжига.

Теперь проведем оценку увеличения свободной энергии кристалла, связанной с избытком межузельных атомов Si_i в матрице (ΔG_{Si}). Если $\delta \neq 0$, то вначале атомы Si генерируются из преципитата на поверхность границы раздела Si– SiO_2 , а затем диффундируют в глубь кристалла. Точное значение коэффициента диффузии межузельных атомов Si_i не известно, однако, согласно некоторым оценкам, он намного выше коэффициента диффузии атомов кислорода. Следовательно, можно предположить, что эмиттированный межузельный Si_i диффундирует из преципитата в глубь кристалла и распределяется однородно по всему объему. Тогда приращение свободной энергии кристалла (ΔG_{Si}^*), обусловленное генерацией одного избыточного межузельного атома Si_i , определяется как:

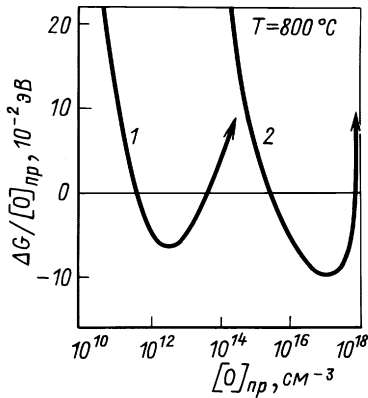


Рис. 95. Относительное изменение свободной энергии $\Delta G/[O]_{np}$ от концентрации преципитированного кислорода $[O]_{np}$ вследствие отжига при 1100°C [305] (исходная концентрация кислорода $[O_i] = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. 1 – концентрация сферических преципитатов $N = 10^{10} \text{ см}^{-3}$; скорость эмиссии межузельных атомов $\beta = 0.69$; 2 – концентрация пластинчатых преципитатов $N = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (с/а = 1/100); скорость эмиссии межузельных атомов $\beta = 0$.

$$\Delta G_{Si}^* = kT \ln(n/n_0), \quad (152)$$

где n_0 – равновесная концентрация межузельных атомов Si_i при данной температуре; n – действительная концентрация межузельных атомов Si_i .

Когда общее число генерированных атомов Si_i достигнет максимального значения $N_i = \delta[O]_{np}$, то

$$\Delta G_{Si} = kT \sum_{m=0}^{N_i-1} \ln[(n_0 + m)/n_0] = kT \ln[(n_0 + N_i - 1)! / (n_0 - 1)!] - kTN_i \ln n_0; \quad (153)$$

или используя формулу Стирлинга, получим следующее выражение:

$$\Delta G_{Si} = kT \left\{ (n_0 + \delta[O]_{np}) \ln \left[1 + \left(\frac{\delta[O]_{np}}{n_0} \right) \right] - \delta[O]_{np} \right\}. \quad (154)$$

Используя вышеприведенные формулы (144)–(154), можно рассчитать ΔG от длительности отжига (либо от концентрации преципитированного кислорода $[O]_{np}$) для различных форм преципитатов. Такие расчеты были выполнены в работе [305]. Авторы исследовали изменение ΔG для сферических и пластинкообразных преципитатов при температурах $T_1 = 800^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации преципитированного кислорода $[O]_{np}$. Для расчетов использовались следующие значения параметров:

$$\sigma(800^\circ\text{C}) = 0.37 \text{ Дж/м}^2; \quad \sigma(1100^\circ\text{C}) = 0.14 \text{ Дж/м}^2;$$

$$n_0(800^\circ\text{C}) = 3.03 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}; \quad n_0(1100^\circ\text{C}) = 2.57 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3};$$

$$\Delta H = 6.67 \cdot 10^{10} \text{ Дж/м}^3; \quad \mu = 6.41 \cdot 10^{10} \text{ Па}; \quad K_p = 3.47 \cdot 10^{10} \text{ Па};$$

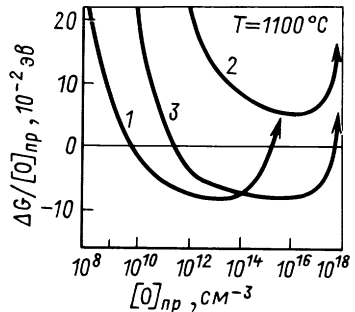
$$d_m = 0.2352 \text{ нм}; d_p = 0.3094 \text{ нм};$$

$$[O]_{\text{пр}}^* = 4.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}; [Si] = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}; [Si]_{\text{пр}}^* = 2.1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}.$$

На рис. 95 показаны зависимости ΔG от $[O]_{\text{пр}}$ (при температуре отжига $T = 800^\circ\text{C}$) для сферических и пластинчатых преципитатов с одинаковой и постоянной в течение отжига их концентрацией ($N = 10^{10} \text{ см}^{-3}$). Для сферической формы преципитатов энергия упругого напряжения ΔE_e , определяемая формулой (148), настолько велика, что они начинают расти лишь тогда, когда величина δ достигает значений порядка 0.69. Быстрый рост свободной энергии ΔG в области больших $[O]_{\text{пр}}$ обусловлен увеличением ΔG_{Si} вследствие генерации межузельных атомов Si_i . Для пластинчатых преципитатов (предполагая $c/a = 1/100$) энергия упругого напряжения ΔE_e , согласно (150), является относительно малой и поэтому преципитаты такой формы могут расти без эмиссии межузельных атомов (т. е. $\delta = 0$). Однако, благодаря очень большой энергии границы раздела σ , в области малых значений $[O]_{\text{пр}}$ свободная энергия ΔG является намного больше для преципитатов пластинчатой формы, чем для сферической. Следовательно, согласно расчету (результаты которого представлены на рис. 95) и общим соображением в процессе преципитации форма преципитатов и скорость эмиссии межузельных атомов изменяются таким образом, чтобы свободная энергия кристалла ΔG была минимальной. Поэтому на ранней стадии отжига (при 800°C) преимущественно образуются преципитаты сферической формы, а на более поздней стадии они становятся пластинкообразными без эмиссии межузельных атомов Si_i и, следовательно, без образования вторичных дефектов.

В случае высокой плотности центров зарождения ($N > 10^{12} \text{ см}^{-3}$) в процессе отжига преимущественно будут образовываться преципитаты сферической формы вместе с дислокационными петлями. Это связано с тем, что при высокой плотности преципитатов их общая площадь поверхности A , пропорциональная N , согласно (147), будет велика. Поэтому для уменьшения энергии границы раздела A_σ преципитаты будут расти сферической формы. Рост этих преципитатов приведет к большой энергии упругого напряжения, и поэтому они будут генерировать

Рис. 96. Относительное изменение свободной энергии $\Delta G/[O]_{\text{пр}}$ от концентрации преципитированного кислорода $[O]_{\text{пр}}$ вследствие отжига при 1100°C [305] (исходная концентрация кислорода $[O_i] = 10^{18} \text{ см}^{-3}$): 1 - концентрация сферических преципитатов $N = 10^8 \text{ см}^{-3}$; скорость эмиссии $\beta = 0.69$; 2 - концентрация пластинчатых преципитатов $N = 10^8 \text{ см}^{-3}$ ($c/a = 1/100$) при $\beta = 0$; 3 - концентрации сферических преципитатов $N = 10^8 \text{ см}^{-3}$ при $\beta = 0.69$ и концентрации дислокационных петель $N_n = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.



межузельные атомы Si_i , которые будут создавать дислокационные петли междузельного типа.

На рис. 96 показаны аналогичные зависимости ΔG от $[O]_{\text{пр}}$ для температуры отжига $T = 1100^\circ\text{C}$ как для сферической формы преципитатов, так и пластинчатой при их концентрации $N = 10^8 \text{ см}^{-3}$. Кривая 3 соответствует случаю, когда генерированные сферическими преципитатами междузельные атомы Si_i образуют петли Франка междузельного типа, плотность которых составляет около 2 % от N . В этом случае энергию ΔG_{Si_i} , связанную с избытком междузельных атомов Si_i (154), необходимо заменить энергией петель внедрения:

$$E_{FL} = [\mu b^2 / 2(1 - \nu)] \cdot r [\ln(r/b) + 1,8] + \pi r^2 \gamma_{SF}, \quad (155)$$

где b – величина вектора Бюргерса петли Франка; ν – коэффициент Пуассона для Si_i ; γ_{SF} – энергия дефекта упаковки типа внедрения для Si_i ; r – радиус дислокационной петли, который можно вычислить количественно, зная концентрацию междузельных атомов $Si_i(N_i)$ и плотность атомов (ρ) в плоскости (111) кристалла кремния по формуле:

$$r = \sqrt{N_i / 0,02N\pi\rho}. \quad (156)$$

Зависимость ΔG для сферических преципитатов, которые образуются вместе с совершенными дислокационными петлями, имеет вид, аналогичный кривой 3 на рис. 96. Поскольку для пластинчатых преципитатов ΔG всегда положительное при любых концентрациях $[O]_{\text{пр}}$, следовательно при $T = 1100^\circ\text{C}$ они не образуются. При такой температуре отжига образуются лишь преципитаты сферической формы вместе с дефектами упаковки. Эти оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными по электронной микроскопии, которые показывают, что при температуре отжига выше 1100°C образуются преципитаты октаэдрической формы, которые можно аппроксимировать сферической формой, вместе с различными дислокационными петлями и дефектами упаковки.

Таким образом, проводя оценку ΔG можно объяснить образование того или иного вида преципитата для определенной температуры отжига.

Критический радиус преципитата

Из классической теории зарождения преципитатов в пересыщенном твердом растворе примеси [310] следует, что во время термообработки преципитаты, у которых радиус меньше некоторого равновесного (критического) радиуса ($r_{\text{кр}}$) будут растворяться, в то время как преципитаты с $r > r_{\text{кр}}$ будут расти. На примере преципитации пересыщенного твердого раствора кислорода в кристалле кремния, выра-

щенного по методу Чохральского, рассмотрим, от чего зависит критический радиус преципитата аналогично тому, как это было проделано в работе [307].

Для простоты предполагается, что в кристалле Si существует только один тип растворенной примеси (кислород O_i), который будет выпадать во вторую фазу во время термообработки, и что все кислородные преципитаты состоят из фазы Si_xO_y . При рассмотрении учитываются только три типа точечных дефектов: преципитирующая примесь (O_i), собственные межузельные атомы матрицы (Si_i) и вакансии (V), концентрации которых соответственно равны $[O_i]$, $[Si_i]$, $[V]$. Термически равновесные значения этих точечных дефектов ($[O_i]^*$, $[Si_i]^*$ и $[V]^*$) зависят от плотности других дефектов, концентрации которых значительно ниже их предела растворимости, но они косвенным образом участвуют в процессе преципитации кислорода. Поскольку объем преципитата, который содержит x атомов матрицы больше объема матрицы с x атомами кремния, то преципитация кислорода будет приводить к увеличению энергии упругого напряжения преципитата Si_xO_y . Это гидростатическое давление в процессе преципитации будет частично ослабляться вследствие инжекции из преципитата в матрицу межузельных атомов Si_i , а также за счет поглощения этим преципитатом вакансий V .

Исходя из этих предположений, можно рассчитать изменение свободной энергии dG сферического преципитата при увеличении его радиуса с r до $r + dr$:

$$dG = \{(1-\varepsilon)^{-3} (rzkT/\Omega_p) [\gamma \ln([Si_i]/[Si_i]^*) - \beta \ln([V]/[V]^*) - \ln([O_i]/[O_i]^*) + 2\sigma + 6\mu\delta\varepsilon r\} 4\pi r dr; \quad (157)$$

$$\delta = \left[\left(\Omega_p / \Omega_M \right) - z(\beta + \gamma) \right]^{1/3} - 1; \quad \varepsilon = \delta / (1 + 4\mu / 3K), \quad (158)$$

где δ – величина линейного сдвига; ε – коэффициент упругого напряжения; Ω_p , Ω_M – объемы преципитата и матрицы соответственно; K – коэффициент объемной сжимаемости преципитата; μ – модуль сдвига кремния; $z = y/x$ – относительное количество атомов преципитированного кислорода на один атом кремния в преципитате; σ – плотность энергии границы раздела матрицы/преципитат.

Преципитат с радиусом, равным критическому, будет находиться в динамическом равновесии с растворенными атомами в матрице и, следовательно, он не будет изменять своего размера во время термообработки, т. е. когда $dG = 0$. Тогда, исходя из этого условия и используя формулу (157), можно рассчитать $r_{кр}$:

$$r_{кр} = 2\sigma / \left\{ \left[(1-\varepsilon)^{-3} zkT / \Omega_p \right] \cdot \ln \left[\left([O_i] / [O_i]^* \right) \left([V] / [V]^* \right)^\beta \left([Si_i]^* / [Si_i] \right)^\gamma \right] - 6\mu\delta\varepsilon \right\}, \quad (159)$$

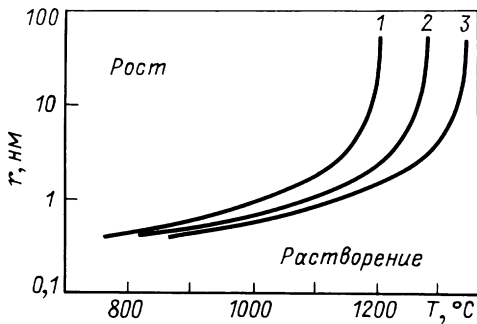


Рис. 97. Кривые критического радиуса как функция концентрации кислорода и температуры отжига [311, 312], см³: 1 – [O_i] = 5 · 10¹⁷; 2 – 7.5 · 10¹⁷; 3 – 1 · 10¹⁸

Это выражение аналогично выражению для кислородных преципитатов, полученному в работе [76]. Уравнение (159) является более полным, поскольку оно учитывает энергию упругого напряжения, вызванную преципитатом, а также влияние наличия вакансий и межузельных атомов. Кроме этого, выражение (159) учитывает релаксацию давления, вызванную поглощением или эмиссией собственных точечных дефектов. Из формулы видно, что пересыщение матрицы межузельными атомами приводит к противоположному изменению $r_{кр}$ по сравнению с пересыщением по преципитируемой примеси O_i или вакансиями V.

На рис. 97 представлена расчетная зависимость критического радиуса кислородных преципитатов [311, 312] от температуры отжига (кривые 1–3 соответствуют различному содержанию [O_i] в кристаллах Si). После выращивания кристалла кремния из расплава, либо после низкотемпературной предварительной термообработки, концентрация собственных межузельных атомов [Si_i] в матрице будет больше равновесного значения [Si_i]*. Это пересыщение матрицы кремния межузельными атомами будет движущей силой начального растворения маленьких кислородных зародышей во время последующей высокотемпературной термообработки. Поэтому предварительные термообработки, которые в большинстве случаев выполняются при более низких температурах, оказывают существенное влияние на кинетику преципитации кислорода при последующей высокотемпературной термообработке.

Во время низкотемпературной термообработки происходит изменение распределения размеров преципитатов: во-первых, растворяются все преципитаты с размерами меньше критического и, во-вторых, растут преципитаты с размерами большими $r_{кр}$. Тем не менее, во время предварительного отжига концентрация межузельных атомов кремния может увеличиваться, тем самым увеличивая $r_{кр}$ согласно (159) для последующего высокотемпературного отжига. Если во время предварительной термообработки будут создаваться стоки для межузельных атомов (например в виде некоторых дефектов решетке), то будет [Si_i] < [Si_i]* и критический радиус будет уменьшаться. Изменение величины $r_{кр}$ во время предварительного отжига окажет сильное влияние на кинетику преципитации при высокотемпературной термообработке.

5.4. РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ВНУТРЕННЕГО ГЕТТЕРИРОВАНИЯ

Одним из положительных факторов наличия примеси кислорода в кристалле кремния является возможность использования в технологии изготовления СБИС метода внутреннего геттерирования, основанного на преципитации кислорода, который позволяет существенно улучшить параметры интегральных схем и повысить процент выхода годной продукции. Рассмотрим коротко суть метода внутреннего геттерирования и роль в этом процессе примеси кислорода.

В процессе производства интегральных схем и полупроводниковых приборов происходит неизбежное загрязнение поверхности и приповерхностной области кремниевой подложки различными примесями (в основном это примеси тяжелых металлов Fe, Cu и др.). Большинство из этих примесей являются быстродиффундирующими. Поэтому, проникая внутрь кристалла во время технологического отжига, они затем могут выпасть во вторую фазу в виде многочисленных маленьких преципитатов во время охлаждения пластины, поскольку растворимость этих примесей, как правило, быстро уменьшается с понижением температуры. Присутствие таких преципитатов, как и растворенных примесей, в приповерхностной (активной) области кремниевой пластины приводит к резкому уменьшению времени жизни неосновных носителей тока, что оказывает существенное влияние на электрические параметры интегральных схем. В настоящее время существует несколько методов очищения (геттерирования) приповерхностной области подложки от металлических примесей и их преципитатов. Наиболее широко используемым методом является метод внутреннего геттерирования, основанный на явлении преципитации кислорода в объеме кристалла.

Эффективность процесса внутреннего геттерирования определяется тремя физическими факторами [1]: геттерируемые вредные примеси в приповерхностной (активной) области подложки должны находиться в растворенном состоянии, а не в виде стабильных преципитатов; эти примеси должны иметь достаточно высокую подвижность, т. е. температура должна быть относительно высокой, чтобы примесь смогла продиффундировать из активной области подложки в объем кристалла; в объеме кристалла вредные примеси должны захватываться некоторыми стоками, в качестве которых могут выступать различные дефекты и преципитаты, расположенные на достаточной глубине от активной области, и при последующих отжигах эти примеси не должны высвобождаться.

В последнее время в ряде работ было показано [308], что несмотря на то, что большинство методов геттерирования различаются по своей природе, сам механизм геттерирования можно разделить на две стадии. На первой стадии в объеме кристалла образуется повышенная концентрация межузельных атомов кремния, которые вследствие своей высокой подвижности проникают в приповерхностную область и вызывают там растворение преципитатов металлических примесей. На второй стадии эти примеси диффундируют по направлению первоначаль-

но созданной напряженной области, где они преципитируют повторно в виде некоторой фазы силицидов.

Основываясь на такой концепции, авторы работы [307] предложили количественное описание процесса геттерирования. Их подход основан на понятии о критическом радиусе преципитата ($r_{кр}$). Из уравнений по термодинамике для кристалла, содержащего твердый раствор некоторой примеси, следует, что для каждой температуры существует определенный критический радиус преципитата примеси для данного кристалла (см. рис. 97). Тогда в процессе отжига те преципитаты, которые имеют радиус меньше $r_{кр}$ будут растворяться, а преципитаты, радиус которых больше $r_{кр}$ будут расти. В свою очередь критический радиус преципитата зависит также от концентрации собственных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов кремния), от энергии границы раздела матрица/преципитат и от энергии упругого напряжения [формула (159)].

При увеличении концентрации межузельных атомов кремния в матрице критический радиус преципитата также увеличиваются. Следовательно, избыток межузельных атомов кремния, созданный в приповерхностной области подложки приведет к растворению большего числа маленьких преципитатов. Кроме того, межузельные атомы кремния выталкивают из узлов решетки атомы примесей металлов (согласно механизму Воткина), переводя их тем самым в более подвижное состояние. Метод внутреннего геттерирования основан на образовании сильного дефектного слоя (геттера) в виде большого количества кислородных преципитатов, находящихся в объеме пластины кремния, обычно на глубине порядка 20 мкм от поверхности. Для этой цели в качестве подложек для интегральных схем используют кремний выращенный по методу Чохральского с содержанием кислорода $[O_2] = (5-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сам процесс геттерирования состоит из трех различных термообработок:

- 1) образование бездефектной зоны, обедненной кислородом. С этой целью проводят высокотемпературный отжиг ($1000 \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$), в результате которого кислород испаряется из кристалла и в приповерхностной области образуется бездефектная зона, обедненная кислородом;

- 2) создание геттера в объеме пластины. Геттерный слой создают низкотемпературным отжигом ($600 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$), при котором в объеме кристалла, где достаточно высокая концентрация растворенного кислорода, образуется большая концентрация центров зарождения кислородных преципитатов;

- 3) процесс геттерирования. Заключительный отжиг снова проводят при высокой температуре (при $T \geq 950^\circ\text{C}$). Во время этой термообработки происходит интенсивный рост кислородных преципитатов и происходит сам процесс геттерирования вредных примесей. Подбирая температуры этих термообработок и их продолжительности, можно создавать различную по глубине бездефектную зону, а также получить широкий спектр дефектов в объеме кристалла. Образование такой

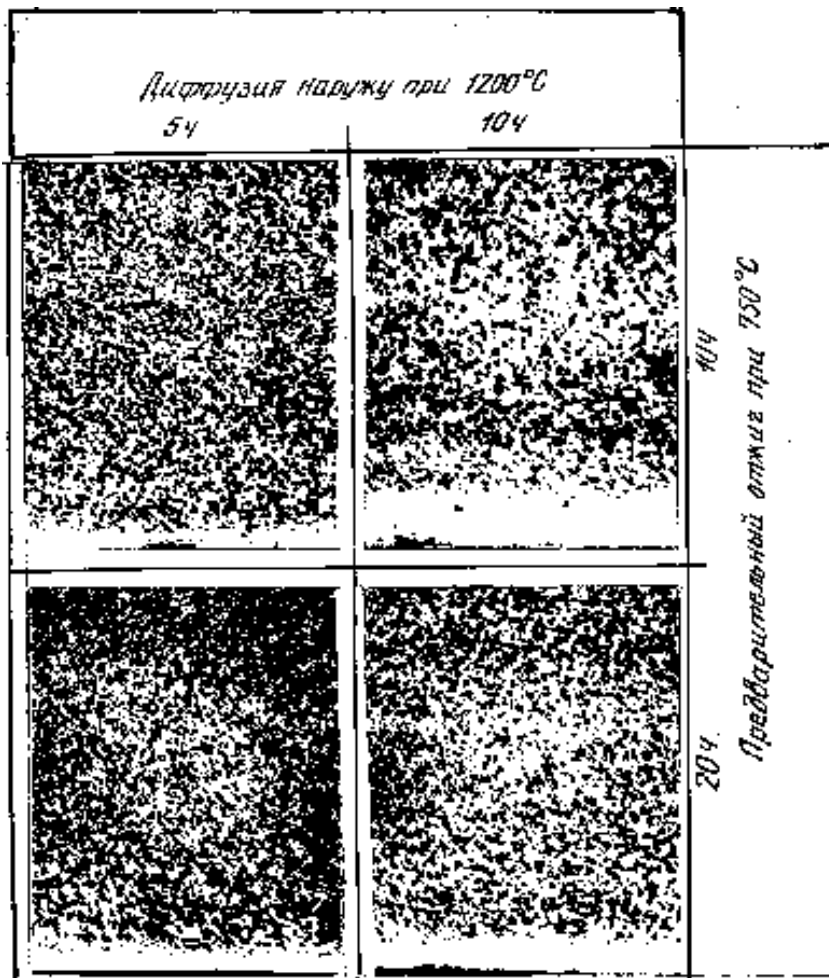


Рис. 98. Образование обедненной кислородом приповерхностной зоны в кристаллах кремния при температуре испарения кислорода 1200°C [309]

бездефектной зоны иллюстрирует рис. 98 [309], на котором представлена фотография разреза кремниевой пластины, прошедшей весь процесс внутреннего геттерирования.

Процессу внутреннего геттерирования сопутствует вредное явление, которое заключается в следующем. Во время процесса геттериро-

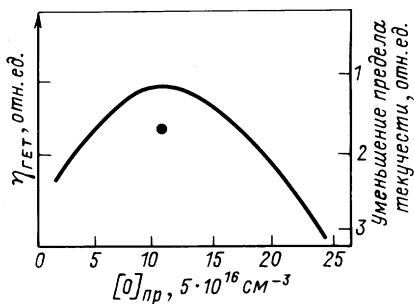


Рис. 99. Изменение эффективности геттерирования в зависимости от концентрации преципитированного кислорода (обозначение под кривой соответствует обработке с быстрой преципитацией кислорода, другие точки соответствуют медленной преципитации) [3]

вания в области геттера образуется большая концентрация межузельных атомов кремния, которые вследствие своей высокой подвижности и большого времени жизни успевают продиффундировать в активную область подложки и насытить ее. В свою очередь избыток межузельных атомов приведет к уменьшению прочности приповерхностного слоя пластины. Поэтому большие поля упругих напряжений, которые будут возникать на краях окисной пленки или диффузионного фронта примеси, станут предпочтительными местами гомогенного зарождения дислокаций. Таким образом, в процессе внутреннего геттерирования происходит два конкурирующих процесса, обусловленные избытком межузельных атомов кремния.

Позитивный процесс заключается в растворении и геттерировании металлических преципитатов, негативный – в уменьшении прочности пластины вследствие образования дислокаций. Следовательно, для каждого типа технологии изготовления интегральных схем и исходной кремниевой подложки существует некоторая оптимальная концентрация преципитированного кислорода ($[O]_{\text{опт}}$), при которой получается наибольший процент выхода годных приборов. Схематически это показано на рис 99 [308]. Если концентрация кислорода, выпавшего во вторую фазу, будет меньше $[O]_{\text{опт}}$, то процесс геттерирования будет неполным, если же $[O]_{\text{пр}} > [O]_{\text{опт}}$, это приведет к образованию дислокаций в активной области подложки, следовательно, к снижению процента выхода годных приборов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. – М.: Мир, 1984. – 472 с.
2. Czochralski J. Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle // Z. Physik. Chemie.–1917.–В. 92. Н. 2.–С. 219–221.
3. Teal G. K., Little J. B. Growth of Germanium Single Crystals // Phys. Rev.–1950. –V. 78, N 5.–P. 647.
4. Teal G. K., Buehler E. Growth of Silicon Single Crystals and of Single Crystal Silicon p - n Junctions // Phys. Rev.–1952.–V. 87, N 1.–P. 190.
5. Zulehner W. Czochralski grown of silicon // J. Cryst. Growth.–1983.–V. 65, N 1–3.–P. 189–213.
6. Dash W. C. Growth of Silicon Crystals Free from Dislocation // J. Appl. Phys. –1959.–V. 30, N 4.–P. 459–474.
7. Херл Д. Колебания температуры в расплавленных металлах // В кн.: Проблемы роста кристаллов. – М.: Мир, 1968.–С. 209–215.
8. Нашельский А. Я., Гнилов С. В. Расчеты процессов выращивания легированных монокристаллов полупроводников. – М.: Metallurgia, 1981.–91 с.
9. Моризейн К., Витт А., Гейтос Х. Распределение примесей в монокристаллах // В кн.: Проблемы роста кристаллов. – М.: Мир, 1972.–С. 251–291.
10. Ландау Л. И. К вопросу о волнообразном характере распределения примесей вдоль длины растущего монокристалла // Физика металлов и металловедения.–1958.–Т. 6, N 1.–С. 148–156.
11. Sekerwa R. S. Morphological Stability // J. Cryst. Growth.–1968.–V.4, N 3. –P. 71–81.
12. Bradshaw S. E., Goorissen J. Silicon for Electronic Devices // J. Cryst. Growth. –1980.–V.48, N 4.–P. 514–529.
13. Дементьев Ю. С., Бузынин А. Н., Блецкан Н. И. Модель формирования зонной структуры кристаллов при выращивании из расплава // В кн.: Методы получения и исследования монокристаллов кремния. – М.: Гиредмет, 1982.–С. 25–28.
14. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt // J. Chem. Phys.–1953.–V.21, N 11.–P. 1987–1996.
15. Шашков Ю. М., Степанова Г. М. Колебания фронта кристаллизации при выращивании кремния методом Чохральского // Докл. АН СССР.–1968. –Т. 179, N 4.–С. 840–845.
16. Воронков В. В. Процессы на границе фронта кристаллизации // Кристаллография.–1974.–Т. 13, N 5.–С. 922–929.
17. Пфанн В. Д. Зонная плавка. – М.: Metallurgia, 1960.–366 с.
18. Eteis R. Tiegfrees Ziehen von Silicium – Einkristallen // Z. Naturforschung. –1954.–В. 9 а, Н. 1.–С. 67.
19. Müller S. Siliziumreinigung durch tiegfrees Zonenschmelzen // Z. Naturforschung.–1954.–В. 9 б, Н. 7.–С. 504–505.
20. Keck P. H., Van Horn W., Soled J., MacDonald A. Floating Zone Recrystallization of Silicon // Rev. Sci. Instrument.–1954.–V. 25, N 4.–P. 331–334.

21. Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. – М.: Наука, 1986. – 144 с.
22. Бледжан Н. И., Грибов Б. Г. Монокристаллы кремния: состояние и перспективы развития // Тр. 1-ой Всесоюзной конференции по микроэлектронике, Вильнюс.–1977.
23. Туровский Б. М. Влияние вращения тигля с расплавом на содержание кислорода в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского // В кн.: Научные труды Гиредмета. – М.: Гиредмет, 1969.–Т. 25.–С. 113–116.
24. Бевз В. Е., Критская Т. В., Фалькевич Э. С. Исследование взаимодействия кварца с легированным расплавом кремния // Электронная техника. Сер. Материалы.–1983.–Вып. 2(175).–С. 48–50.
25. Goss A. J., Adlington R. E. Seed Rotation Influence on Silicon Crystal Growth // Marcani Review.–1959.–V.22, N 132.–P. 18–36.
26. Никитин В. М., Туровский Б. И., Мильвидский М. Г. Некоторые вопросы металлургии полупроводникового кремния // В кн.: Научные труды Гиредмета. – М.: Гиредмет, 1969.–Т. 25.–С. 82–94.
27. Kobayachi N., Arizuni T. Computational Studies of the Convection Caused by Crystal Rotation in a Crucible // J. Cryst. Growth.–1983.–V.49, N 3.–P. 419–425.
28. Patrick W. J., Westdorp W. A. Control Oxygen in Silicon Crystals. – U.S. Patent 4,040,895 (1977).
29. Swaroop R., Kim N., Lin W. Testing for Oxygen Precipitation in Silicon Wafers // Solid State Technology.–1987.–N 3.–P. 85–89.
30. Бартон Д., Прим Р., Шлихтер В. Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава // В кн.: Германия. Сборник переводов. – М.: Иностранная литература, 1955.–С. 74–91.
31. De Kock A. J. R., Severin P. J., Roksnoer P. J. On the Relation between Growth Striations and Resistivity Variations in Silicon Crystal // Phys. Stat. Sol (a). –1974.–V. 22, N 1.–P. 163–166.
32. Lin W., Hill D. W. Oxygen Segregation in Czochralski Silicon Growth // J. Appl. Phys.–1983.–V. 54, N 2.–P. 1082–1085.
33. Lin W., Stavola M. Oxygen Segregation and Microscopic Inhomogeneity in Czochralski Silicon // J. Electrochem. Soc.–1985.–V. 132, N 6.–P. 1412–1416.
34. Rava P., Gatos H. C., Lagowski J. Thermally Activated Oxygen Donors in Si // J. Electrochem. Soc.–1982.–V. 129, N 12.–P. 2844–2849.
35. Yao K. H., Witt A. F. Scanning Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Carbon and Oxygen Microsegregation in Silicon // J. Cryst. Growth.–1987.–V. 80.–P. 453–455.
36. Hrostowski H. J., Kaiser R. H. Infrared Absorption of Oxygen in Silicon // Phys. Rev.–1957.–V. 107, N 4.–P. 966–976.
37. Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов А. Ф. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии оптическим методом // Заводская лаборатория.–1984.–Т. 50, N 4.–С. 24–32.
38. Стандарт ФРГ ДИН 50438. Определение концентрации примеси в кремнии с помощью ИК-поглощения (кислород). 1978.
39. Jastrebski L., Zanzucchi P., Thebault D., Lagowski J. Method to Measure the Precipitated and Total Oxygen Concentration in Silicon // J. Electrochem. Soc.–1982.–V. 129, N 7.–P. 1638–1641.
40. Corbett J. W., McDonald R. S., Watkins G. D. The Configuration and Diffusion of isolated Oxygen in Silicon and Germanium // J. Phys. Chem. Solids.–1964.–V.25, N 8.–P. 873–879
41. Tipping A. K., Newman R. C., Newton D. C., Tucker J. H., Thomson J. J. Enhanced Oxygen Diffusion in Silicon at Low Temperatures // In: Proceedings of

- the 14-th international Conference on Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986). –P. 887–892.
42. *Mikkelsen J. C. Jr.* The Metallurgy of Oxygen in Silicon // *J. Metals.*–1985.–V.37, N 5.–P. 51–54.
 43. *Takano Y., Maki M.* Diffusion of Oxygen in Silicon // In: *Semiconductor Silicon 1973*, edited by H.R.Huff and R.R.Burgess (Electrochemical Society, Pennington, 1973).–P. 469–477.
 44. *Sugita Y., Kawata H., Nakamichi S., Okabe T., Watanabe T., Yoshikawa S., Iton Y., Nozaki T.* Measurement of the Out-Diffusion Profile of Oxygen in Silicon // *Jap. J. Appl. Phys.*–1986.–V.25, N 10.–P. L859–L861.
 45. *Yatsurugi Y., Akiyama N., Endo Y., Nosaki T.* Concentration Solubility and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon // *J. Electrochem. Soc.*–1973.–V. 120, N 7.–P. 975–979.
 46. *Gross C., Gaetano G., Tucker T. N., Baker J. A.* Comparison of Infrared and Activation Analysis results in Determining the Oxygen and Carbon Content in Silicon // *J. Electrochem. Soc.*–1972.–V.119, N 7.–P. 926–929.
 47. *Конозенко И. Д., Семенюк А. К., Хиврич В. И.* Радиационные эффекты в кремнии. – Киев: Наукова думка, 1974.–200 с.
 48. *Иглицын М. И., Кекелидзе Г. П., Лазарева Г. В.* Определение содержания кислорода в кремнии методом диффузии лития // *ФТП.*–1964.–Т. 6, Вып. 10.–С. 3148–3150.
 49. *Комалева Ф. Н., Мордкович В. Н., Тэмпер Э. М., Харченко В. А.* Влияние термообработки и облучения на состояние кислорода в кремнии // *ФТП.* –1976.–Т. 10, Вып. 2.–С. 320–323.
 50. *Рыжкова Е. М., Трапезников И. И., Челноков В. Е., Яковенко А. А.* Оптические свойства кислорода в кремнии // *ФТП.*–1977.–Т. 11, Вып. 6.–С. 1063–1066.
 51. *Вакилова Г., Витман Р. Ф., Лебедев А. А., Мухаммедов С.* К вопросу о поведении кислорода в Si // *ФТП.*–1982.–Т. 16, Вып. 12.–С. 2204–2206.
 52. *Гринштейн П. М., Ильин М. А., Орлова Е. В., Рашевская Е. П.* О природе полосы поглощения кислорода в кремнии вблизи 9мкм // *ФТП.*–1979.–Т.13, Вып. 5.–С. 1052.
 53. *Chrenko R. M., McDonald R. S., Pell E. M.* Vibrational Spectra of Lithium–Oxygen and Lithium–Boron Complexes in Silicon // *Phys. Rev.*–1965.–V.138, N 6A. –P. A1775–A1784.
 54. *Bosomworth D. R., Hayes W., Spray A. R. L., Watkins G. D.* Absorption of Oxygen in Silicon in the Near and the Far Infrared // *Proc. Roy. Soc. London A.*–1970.–V.317, N 1528.–P. 133–152.
 55. *O'Mara W. C.* in: *Proceedings of the Symposium on Defects in Silicon 1983*, edited by W. Murray Bullis and L.C.Kimerling (The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1983).–P. 120.
 56. *Stavola M.* Infrared Spectrum of interstitial Oxygen in Silicon // *Appl. Phys. Lett.* –1984.–V.44, N 5.–P. 514–516.
 57. *Shimura F., Ohnishi Y., Tsuya H.* Heterogeneous Distribution of interstitial Oxygen in Annealed Czochralski-Grown Silicon Crystals // *Appl. Phys. Lett.*–1981.–V.38, N 11.–P. 867–870.
 58. *Bourret A., Thibault-Desseaux J., Seidman D. N.* Early Stages of Oxygen Segregation and Precipitation in Silicon // *J. Appl. Phys.*–1984.–V.55, N 4. –P. 825–835.
 59. *Mizushima S., Simanouti T.* Raman Frequencies of *n*-Paraffin Molecules // *J. Am. Chem. Soc.*–1949.–V.71, N 4.–P. 1320–1324.
 60. *Hrostowski H. J., Kaiser R. H.* The Solubility of Oxygen in Silicon // *J. Phys. Chem. Solids.*–1959.–V.9, N 2.–P. 214–216.

61. *Bean A. R., Newman R. C.* The Solubility of Carbon in Pulled Silicon Crystals // *J. Rhys. Chem. Solids.*—1971.—V.32, N 6.—P. 1211–1219.
62. *Tempelhoff K., Hahn B., Gleichman R.* Oxygen precipitation in silicon between 600°C and 800°C // In: *Semiconductor Silicon 1981*, edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi (The Electrochemical Society, Pennington, New York, 1981).—P. 244–245.
63. *Craven R. A.* Oxygen precipitation in Czochralski Silicon // In: *Semiconductor Silicon 1981*, edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi (Electrochemical Society, Princeton, New York, 1981).—P. 254–271.
64. *Logan R., Peters A.* Diffusion of Oxygen in Silicon // *J. Appl. Phys.*—1959.—V.30, N 11.—P. 1627–1630.
65. *Gass J., Müller H. H., Stüssi H., Schweitzer S.* Oxygen Diffusion in Silicon and the influence of Different Dopants // *J. Appl. Phys.*—1980.—V.51, N 4.—P. 2030–2037.
66. *Mikkelsen J. C. Jr.* Excess Solubility of Oxygen in Silicon During Steam Oxidation // *Appl. Phys. Lett.*—1982.—V.41, N 9.—P. 871–873.
67. *Kaiser W., Keck P. H.* Oxygen Content of Silicon Single Crystals // *J. Appl. Phys.*—1957.—V.28, N 8.—P. 882–887.
68. *Graff K., Grallath E., Ades S., Goldbach G., Tölg G.* Bestimmung von parts per Billion Sauerstoff in Silizium durch Eichung der IR-absorption bei 77 K // *Solid State Electronics.*—1973.—V. 16, N 8.—S. 887–893.
69. *Livingston F. M., Messoloras S., Newman R. C., Pike B. C., Stewart R. J., Binns M. J., Brown W. P., Wilkes J. G.* An infrared and Neutron Scattering Analysis of the Precipitation of Oxygen in Dislocation-Free Silicon // *J. Phys. C: Solid State Phys.*—1984.—V.17, N 34.—P. 6253–6276.
70. *Mikkelsen J. C. Jr.* Diffusivity of Oxygen in Silicon During Steam Oxidation // *Appl. Phys. Lett.*—1982.—V.40, N 4.—P. 336–337.
71. *Messoloras S., Newman R. C., Stewart R. J., Tucker J. H.* Is Enhanced Interstitial Oxygen Diffusion Necessary to Explain the Kinetics of Precipitation in Silicon at Temperature Below 650°C? // *Semicond. Sci. and Technology.*—1987.—V.2, N 1.—P. 14–19.
72. *Ham F. S.* Theory of Diffusion-Limited Precipitation // *Phys. Chem. Solids.*—1958.—V.6, N 4.—P. 335–351.
73. *Kimerling L. C., Patel J. R.* Silicon Defects: Structures, Chemistry and Electrical Properties // *VLSI Electronics: Microstructure Science.*—1985.—V.12.—P. 223–267.
74. *Newman R. C., Clayborn M., Kinder S. H., Messoloras S., Oates A. S., Stewart R. J.* In: *Semiconductor Silicon 1986*, edited by H. R. Huff, T. Abe and B. Kolbesen (Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1986).—P. 766.
75. *Kaiser W., Frisch H., Reiss H.* Mechanism of the Formation of Donor States in Heat-Treated Silicon // *Phys. Rev.*—1958.—V.112, N 5.—P. 1546–1554.
76. *Gösele U., Tan T. Y.* Oxygen Diffusion and Thermal Donor Formation in Silicon // *Appl. Phys. A.*—1982.—V.28, N 1.—P. 79–92.
77. *Gaworzewski P., Ritter G.* On the Out-Diffusion of Oxygen from Silicon // *Phys. Stat. Sol. (a).*—1981.—V.67, N 2.—P. 511–516.
78. *Lee S.-Tong, Nichols D.* Diffusivity and Diffusion Mechanism of Oxygen in Silicon // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*—1986.—V.59.—P. 31–37.
79. *Benton J. L., Kimerling L. C., Stavola M.* The Oxygen Related Donor Effect in Silicon // *Physica B.*—1983.—V.116.—P. 271–275.
80. *Newman R. C., Oates A. S., Livingston F. M.* Self-interstitials and Thermal Donor Formation in Silicon: New measurements and a Model for the Defects // *J. Phys. C: Solid State Phys.*—1983.—V.16, N 19.—P. L667–L674.
81. *Lee S.-Tong, Fellingner P.* Enhanced Oxygen Diffusion in Silicon at Thermal Donor

- Formation Temperature // In: Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (Materials Science Forum V.10–12, 1986).–P. 1021–1026.
82. *Helmreich D., Sirtl E.* Oxygen in Silicon: A Modern View // In: Semiconductor Silicon 1977, edited by H.R.Huff and E.Sirtl (Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1977).–P. 626–636.
83. *Pajot B., Compain H., Lerouille J., Clerjaud B.* Spectroscopic Studies of 450°C Thermal Donors in Silicon // Physica B+C.–1983.–V. 117–118.–P. 110–112.
84. *Мурин Л. И., Маркевич В. П.* Образование термодоноров и механизм ускоренной диффузии кислорода в кремнии // ФТП.–1988.–Т. 22, Вып. 7.–С. 1324–1328.
85. *Hansen W. L., Pearton S. J., Haller E. E.* Low-Temperature Oxygen Diffusion in Silicon // Appl. Phys. Lett.–1984.–V.44, N 9.–P. 889–891.
86. *Haas C.* The Diffusion of Oxygen in Silicon and Germanium // J. Phys. Chem. Solids.–1960.–V.15, N 1–2.–P. 108–111.
87. *Kushner R. A.* Oxygen Diffusion in Silicon as Measured by Charged Particle // J. Electrochem. Soc.–1972.–V.119, N 8.–P. 239.
88. *Newman R. C., Binns M. J., Brown W. P., Livingston F. M., Messoloras S., Stewart R. J., Wilkes J. G.* Precipitation of Oxygen in Silicon: Kinetics, Solubility, Diffusivity and Particle Size // Physica B.–1983.–V.116, N 1–3.–P. 264–270.
89. *Stavola M., Patel J. R., Kimerling L. C., Freeland P. E.* Diffusivity of Oxygen in Silicon at the Donor Formation Temperature // Appl. Phys. Lett.–1983.–V.42, N 1.–P. 73–75.
90. *Шульпяков Ю. Ф., Витман Р. Ф., Лебедев А. А., Дремин А. Н.* Влияние высокого давления на состояние оптически активного кислорода в кремнии при термообработках//ФТП.–1984.–Т. 18, Вып. 7.–С. 1306–1307.
91. *Шульпяков Ю. Ф., Витман Р. Ф., Власенко Л. С., Дремин А. Н., Лебедев А. А., Ломасов В. Н.* Свойства монокристаллов кремния после их деформации при высоком давлении // ФТП.–1987.–Т. 29, N 5.–С. 1486–1491.
92. *Шульпяков Ю. Ф., Витман Р. Ф., Лебедев А. А., Дремин А. Н.* Влияние пластической деформации на состояние кислорода и углерода в кремнии//ФТП.–1985.–Т. 19, Вып. 6.–С. 982–986.
93. *Витман Р. Ф.* Изменение фазового состояния кислорода в кремнии в результате воздействия температуры и высокого давления. Автореф. дис. канд. физ.–мат. наук. Л.: 1986.–19 с.
94. *Imai M., Sumino K.* In situ X-Ray Topographic Study of the Dislocation Mobility in High Purity and Impurity Doped Silicon Crystals // Phil. Mag. A.–1983.–V.47, N 4.–P. 599–621.
95. *Sumino K.* Interaction of Dislocation with Impurities in Silicon // In: Defects and Properties of Semiconductors: Defect Engineering, edited by J. Chikawa, K. Sumino and K. Wada (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1987).–P. 227–259.
96. *Fuller C. S., Ditzenberg J. A., Hannay N. B., Buehler E.* Resistivity Changes in Silicon Induced by Heat Treatment // Phys. Rev.–1954.–V.96, N 3.–P. 833.
97. *Kaiser W.* Electrical and Optical Properties of Heat-Treated Silicon // Phys. Rev.–1957.–V.105, N 6.–P. 1751–1756.
98. *Gaworzewski P., Schmalz K.* On the Electrical Activity of Oxygen in Silicon // Phys. Stat. Sol. (a).–1979.–V.55, N 2.–P. 699–707.
99. *Gaworzewski P., Schmalz K.* On the Kinetics of Thermal Donors in Oxygen-Rich Silicon in the Range from 450 to 900°C // Phys. Stat. Sol. (a).–1980.–V.58, N 1.–P. K223–K226.
100. *Nakayama H., Katsura J., Nishino T., Hamakawa Y.* Hall-Effect and Photoluminescence Measurements of Oxygen-Related Donors in Cz-Si Crystals // Jap. J. Appl. Phys.–1980.–V. 19, N 9.–P. L547–L550
101. *Baranskii P. I., Babich V. M., Baran N. P., Bugay A. A., Dotsenko Yu. P., Koval-*

- chuk V. B.* The Effect of Heat Treatment on Compensated Cz-Silicon // Phys. Stat. Sol. (a).-1984.-V.82, N 2.-P. 533-536.
102. *Muller S. H., Sprenger M., Sieverts E. G., Ammerlaan C. A. J.* EPR Spectra of Heat-Treatment centers in Oxygen-Rich Silicon //Solid State Commun.-1978.-V.25, N 12.-P. 987-990.
 103. *Suezawa M., Sumino K., Iwaizumi M.* Electron Spin Resonance Study of Oxygen Donors in Silicon Crystals // J. Appl. Phys.-1983.-V.54, N 11.-P. 6594-6600
 104. *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°C // Phys. Stat. Sol. (a).-1983.-V.78, N 2.-P. 733-739.
 105. *Pajot B., von Bardeleben H. J.* Oxygen Associated Point Defects and Thermal Donors in Silicon // In: Proceedings of the 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. 685-691.
 106. *Henry P. M., Farmer J. W., Meese J. M.* Symmetry and Electronics Properties of Oxygen Thermal Donor in Pulled Silicon // Appl. Phys. Lett.-1984.-V.45, N 4.-P. 454-456.
 107. *Keller W. W.* Pressure Dependence of Oxygen-Related Defect Levels in Silicon // J. Appl. Phys.-1984.-V.55, N 10.-P. 3471-3476.
 108. *Benton J. L., Lee K. M., Freeland P. E., Kimerling L. C.* Structural Determination of the Oxygen Donor in Silicon // In: Proceedings of the 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. 647-652.
 109. *Stavola M., Lee K. M., Nabity J. C., Freeland P. E., Kimerling L. C.* Site Symmetry and Ground-State Characteristics for the Oxygen Donor in Silicon // Phys. Rev. Lett.-1985.-V.54, N 24.-P. 2639-2642.
 110. *Oeder R., Wagner P.* Infrared-Absorption of Thermal Donors in Silicon // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.-1983.-V.14.-P. 171-175.
 111. *Nishino T., Nakayama H., Hamakawa Y.* Photoluminescence characterization of impurities and Defects in Semiconductors // In: Japan Annual Reviews in Electronics, Computers and Telecommunications, edited by J.Nishizawa (OHMSHA, LTD and North-Holland Publishing Company).-1983.-V.8.-P. 295-310.
 112. *Курило П. М., Сеитов Е., Хитрень М. И.* Влияние термической обработки на электрические свойства *n*-Si, содержащего высокую концентрацию кислорода // ФТП.-1970.-Т. 4, Вып. 12.-С. 2267-2270.
 113. *Kanamori A., Kanamori M.* Comparison of Two Kinds of Oxygen Donors in Silicon by Resistivity // J. Appl. Phys.-1979.-V.50, N 12.-P. 8095-8101.
 114. *Wörner R., Schirmer O. F.* Paramagnetic Resonance of a New-Oxygen-Donor Related Center in Silicon // Phys. Rev. B.-1986.-V.34, N 2.-P. 1381-1383.
 115. *Мордкович В. Н.* О влиянии кислорода на проводимость в кремнии // ФТП.-1964.-Т.6, Вып. 3.-С. 847-851.
 116. *Schmalz K., Kirscht F.-G., Klose K., Richter H., Tittelbach-Helmrich K.* DLTS Study on Deep Level Defects in Cz-*p*-Si due to Heat Treatment at 600 to 900°C // Phys. Stat. Sol. (a).-1987.-V.100, N 2.-P. 567-582.
 117. *Бабич В. М., Баран Н. П., Доценко Ю. П., Зотов К. И., Ковальчук В. Б.* Образование термоакцепторов, сопутствующих термодонорам-II в кислородсодержащих кристаллах кремния // УФЖ.-1988.-Т.33, N 4.-С. 593-598.
 118. *Бабич В. М., Баран Н. П., Бугай А. А., Кончиц А. А., Шанина Б. Д.* Электродипольный спиновый резонанс локализованных электронных состояний на дислокационных диполях в недеформированном кислородсодержащем кремнии // ЖЭТФ.-1988.-Т. 94, N 4.-С. 319-330.

119. *Cazcarra V., Zunino P.* Influence of Oxygen on Silicon Resistivity // J. Appl. Phys. –1980.–V.51, N 8.–P. 4206–4211.
120. *Bean A. R., Newman R. C.* The Effect of Carbon on Thermal Donor Formation in Heat Treated Pulled Silicon Crystals // J. Phys. Chem. Solids.–1972.–V.33, N 2. –P. 255–268.
121. *Lerouelle J.* Influence of Carbon on Oxygen Behavior in Silicon // Phys. Stat. Sol. (a).–1981.–V.67, N 1.–P. 177–181.
122. *Lindström J. L., Weman H., Oehrlein G. S.* Thermal Donors and Carbon–Oxygen Defects in Silicon // Phys. Stat. Sol (a).–1987.–V.99, N 2.–P. 581–591.
123. *Wada K.* Unified Model for Formation Kinetics of Oxygen Thermal Donors in Silicon // Phys. Rev. B.–1984.–V.30, N 10.–P. 5884–5895.
124. *Wada K., Inoue N.* Suppression of Thermal Donor Formation in Heavily Doped *n*-Type Silicon // J. Appl. Phys.–1985.–V.57, N 12.–P. 5145–5147.
125. *Батавин В. В., Сальник З. А.* Влияние акцепторов на генерацию термодоноров в кремнии, содержащем кислород // Электронная техника. Сер. Материалы.–1980.–Вып. 5(172).–С. 42–45.
126. *Oehrlein G. S., Lindström J. L., Cohen S. A.* A Kinetic Study of Oxygen–Related Thermal Donor Formation and Annihilation in Silicon // In: Proceedings of the 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. 701–708.
127. *Seidel T. E.* Silicon Wafers for the 1990'S // J. Cryst Growth.–1987.–V.85, N 1–2.–P. 97–105.
128. *Винецкий В. Л., Данковский Ю. В., Мордкович В. Н., Холодарь Г. А.* Образование кислород–кремниевых комплексов при термообработке кремния // Вестник Киевского университета. Сер. Физика.–1977.–Вып. 18.–С. 118–124.
129. *Capper P., Jones A. W., Wallhouse E. J., Wilkes J. G.* The Effects of Heat Treatment on Dislocation–Free Oxygen–Containing Silicon Crystals // J. Appl. Phys. –1977.–V.48, N 4.–P. 1646–1655.
130. *Oehrlein G. S.* Silicon–Oxygen Complexes Containing Three Oxygen Atoms as the Dominant Thermal Donor Species in Heat–Treated Oxygen–Containing Silicon // J. Appl. Phys.–1983.–V.54, N 9.–P. 5453–5455.
131. Стандарт ASTM F 121–76. Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by infrared Absorption.–1976.
132. *Watkins G. D.* Thermal Donors in Silicon – 1986 // In: Proceedings of 14–th International Conference on Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986).–P. 953–959.
133. *Ourmazd A., Schröter W., Bourret A.* Oxygen–Related Thermal Donors in Silicon: A New Structural and Kinetic Model // J. Appl. Phys.–1984.–V.56, N 6. –P. 1670–1681.
134. *Suezawa M., Sumino K.* Nature of Thermal Donors in Silicon Crystals // Phys. Stat. Sol. (a).–1984.–V.82, N 1.–P. 235–242.
135. *Wruck D., Gaworzewski P.* Electrical and infrared Spectroscopic investigations of Oxygen–Related Donors in Silicon // Phys. Stat. Sol. (a).–1979.–V.56, N 2. –P. 557–564.
136. *Muller S. H.* An EPR Study on Clustering of iron and of Oxygen in Silicon. – Ph. D. Thesis, Universiteit van Amsterdam.–1969.–96 p.
137. *Babich V. M., Dotsenko Yu. P., Kovalchuk V. B.* Some Characteristic Properties of Thermal Donor Formation in Oxygen–Containing Silicon at 450°C // Phys. Stat. Sol. (a).–1984.–V.86, N 2.–P. K91–K94.
138. *Mao B.–Y., Lagowski J., Gatos H. C.* Kinetics of Thermal Donor Generation in Silicon // Appl. Phys.–1984.–V.56, N 10.–P. 2729–2733.

139. *Mao B.-Y., Lagowski J., Gatos H. S.* Effects of High Temperature Annealing on the Formation of Oxygen Thermal Donors and on the Concentration of a New Electron-Trap in Czochralski Silicon // In: Proceedings of the Symposium on Defects in Silicon 1983, edited by W. Murray Bullis and L. C. Kimerling (The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1983).—P. 86–94.
140. *Далуда Ю. Н., Емцев В. В., Кервалишвили П. Д., Петров В. И., Шмальц К.* Влияние термообработки на перестройку кислородсодержащих дефектов в кремнии // ФТП.—1987.—Т. 21, Вып. 7.—С. 1283–1288.
141. *Mathiot D.* A Self-interstitial Related Model for the Formation of Thermal Donors in Silicon // Mat. Res. Soc. Symp. Proc.—1988.—V.104.—P. 189–192.
142. *Mathiot D.* Thermal Donor Formation in Silicon: A New Kinetic Model Based on Self-interstitial Aggregation // Appl. Phys. Lett.—1987.—V.51, N 12.—P. 904–906.
143. *Griffin P. B., Fahey P. M., Plummer J. D., Dutton R. W.* Measurement of Silicon interstitial Diffusivity // Appl. Phys. Lett.—1985.—V.47, N 3.—P. 319–321.
144. *Fuller C. S., Doleiden F. H.* Interactions Between Oxygen and Acceptor Elements in Silicon // J. Appl. Phys.—1958.—V.29, N 8.—P. 1264–1265.
145. *Cleland J. W.* Heat-Treatment Studies of Oxygen-Defect-Impurity Interactions in Silicon // J. Electrochem. Soc.—1982.—V.129, N 9.—P. 2127–2132.
146. *Suchet J. P.* Sur le role de l'oxygene dans les cristaux de silicium // J. Chine. Phys.—1961.—V.58, N 3.—P. 455–463.
147. *Reiche M., Reichel J., Nitzche W.* Correlations Between Thermal Donor Formation, Rod-Like Defect Formation and Oxygen Reduction During Low-Temperature Annealing of Cz-Grown Si // Phys. Stat. Sol. (a).—1988.—V.107, N 2.—P. 851–865.
148. *Бабич В. М., Баран Н. П., Ковальчук В. Б.* Влияние длительных термообработок на образование и свойства термодоноров-I в кристаллах n -Si // УФЖ.—1985.—Т. 30, N 9.—С. 1405–1407.
149. *Griffin J. A., Navarro H., Weber J., Gencel L., Borenstein J. T., Corbett J. W., Snyder L. C.* The New Shallow Thermal Donor Series in Silicon // J. Phys. C: Solid State Phys.—1986.—V.19, N 26.—P. L579–L584.
150. *Navarro H., Griffin J., Weber J., Gencel L.* New Oxygen Related Shallow Thermal Donor Centres in Czochralski-Grown Silicon // Solid State Commun.—1986.—V.58, N 3.—P. 151–155.
151. *Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г.* Особенности дефектообразования в полупроводниках при изовалентном легировании // ФТП.—1983.—Т. 17, Вып. 11.—С. 2022–2024.
152. *Бабицкий Ю. М., Горбачева Н. И., Гринштейн П. М., Мильвидский М. Г., Туровский Б. М.* Генерация термодоноров в кремнии, легированном германием // ФТП.—1984.—Т. 18, Вып. 7.—С. 1309–1311.
153. *Дашевский М. Я., Лымарь С. Г., Докучаева А. А., Итальянцев А. Г., Антонова И. А.* Влияние германия на поведение кислорода в кремнии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.—1985.—Т. 21, N 11.—С. 1827–1830.
154. *Бринкевич Д. М., Горбачева Н. И., Петров В. В., Ткачев В. Д., Туровский Б. М.* Термодоноры в кремнии, легированном германием // Докл. АН БССР.—1986.—Т. 30, N 4.—С. 308–310.
155. *Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Кузнецов В. П., Мильвидский М. Г.* О поведении кислорода в кремнии, легированном изовалентными примесями // ФТП.—1985.—Т. 19, Вып. 11.—С. 1982–1985.
156. *Дашевский М. Я., Кибизов Р. В., Докучаева А. А., Макеев Х. И.* Исследование влияния германия на поведение кислорода в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского // Электронная техника. Сер. Материалы.—1984.—Вып. 1(186).—С. 76–77.
157. *Бугай А. А., Максименко В. М., Туровский Б. М. и др.* Исследование радиа-

- ционных дефектов в сплаве Si(Ge) методом ЭПР и ИК-спектроскопии // ФТП.–1984.–Т. 18, Вып.11.–С. 2020–2023.
158. Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Шинкаренко В. К., Шпинар Л. М., Ясковец И. И. Особенности процессов радиационного дефектообразования в кристаллах Si(Ge) // ФТП.–1987.–Т. 21, Вып. 3.–С. 562–565.
 159. Бабич В. М., Баран Н. П., Блецкан Н. И., Зотов К. И., Ковальчук В. Б. Особенности образования ТД-II в кристаллах кремния, легированных германием // УФЖ.–1989.–Т. 34, N 5.–С. 730–735.
 160. Грибов Б. Г., Блецкан Н. И. Большие монокристаллы кремния, проблемы и перспективы развития // Тезисы 1-ой Всесоюзной конференции "Физические и физико-химические основы микроэлектроники", Вильнюс, 1987.–С. 29–31.
 161. Kolbesen B. O., Mühlbauer A. Carbon in Silicon: Properties and Impact on Devices // Solid State Electronics.–1982.–V.25, N 8.–P. 759–775.
 162. Newton R. C. Defects in Silicon // Rep. Prog. Phys.–1982.–V.45.–P. 1163–1210.
 163. Мазрухин Л. В., Мильвидский М. Г., Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Шинкаренко В. К., Горбачева Н. И. Уширение полос поглощения водородоподобных центров в кремнии с изовалентными примесями // ФТП.–1986.–Т. 20, Вып. 9.–С. 1647–1653.
 164. Markevich V. P., Makarenko L. F., Murin L. I. Some New Features of Thermal Donor Formation in Silicon at $T < 800$ K // Phys. Stat. Sol.(a).–1986.–V.97, N 2.–P. K173–K176.
 165. Sze S. M., Irvin J. C. Resistivity, Mobility and Impurity Levels in GaAs, Ge and Si at 300 K // Solid State Electronics.–1968.–V.11, N 6.–P. 599–602.
 166. Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Мильвидский М. Г., Орлова Е. В., Рытова Н. С. Влияние углерода на образование термодоноров и преципитацию кислорода в бездислокационном кремнии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.–1985.–Т. 21, N 5.–С. 744–748.
 167. Morin F. J., Maita J. P., Shulman R. G., Hannay N. B. Impurity Levels in Silicon // Phys. Rev.–1954.–V.96, N 3.–P. 833.
 168. Matukura Y. Effects of Heat Treatment upon the Electrical Properties of Silicon // J. Phys. Soc. Japan.–1959.–V.14, N 7.–P. 918–923.
 169. Keller W., Wüstel K. Thermal Donors in Silicon. Consistent interpretation of Hall-Effect and Capacitance Transient Spectroscopy // Appl. Phys. – A.–1983.–V.31, N 1.–P. 9–12.
 170. Гринштейн П. М., Лазарева Г. В., Орлова Е. В., Сальник З. А., Фистуль В. И. Об условиях генерации термодоноров в кремнии в интервале температур 600–800°C // ФТП.–1978.–Т. 12, Вып. 1.–С. 121–123.
 171. Гаворцевский П., Гэле С., Мали Д., Риманн Х. Влияние термообработки монокристаллов кремния с высоким содержанием кислорода на электрофизические параметры // В кн.: Свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1977.–С. 203–210.
 172. Long D., Myers J. Hall Effect and Impurity Levels in Phosphorus-Doped Silicon // Phys. Rev.–1959.–V.155, N 5.–P. 1119–1121.
 173. Corbett J. W., Frisch H. L., Snyder L. C. On the Thermal Donors in Silicon // Mater. Lett.–1984.–V.2, N 3.–P. 209–210.
 174. Borenstein J. T., Corbett J. W., Herbert M., Sahu S. N., Snyder L. C. Perturbation Model for the Thermal-Donor Energy Spectrum in Silicon // J. Phys. C: Solid State Phys.–1986.–V. 19, N 16.–P. 2893–2906.
 175. Borenstein J. T., Corbett J. W. Unified Model for the Thermal Donor Energy Spectra in Silicon and Germanium // Phys. Lett. A.–1986.–V.115, N 1–2.–P. 55–58.

176. *Kohn W., Luttinger J. M.* Theory of Donor States in Silicon // *Phys. Rev.*–1955. –V.98, N 4.–P. 915–922.
177. *Faulkner R. A.* Higher Donor Excited States for Prolate–Spheroid Conduction Bands: A Reevaluation of Silicon and Germanium // *Phys. Rev.*–1969.–V.184, N 3.–P. 713–721.
178. *La Porta C. S., Kimball J. C., Borenstein J. T., Corbett J. W.* Comments on Thermal Donor States in Silicon and Germanium // *J. Phys. C: Solid State Phys.* –1986.–V.19, N 27.–P. L627– L630.
179. *Griffin J. A., Navarro H., Weber J., Genzel L.* Properties of the Shallow Thermal Donors in Cz–Silicon as Studied by Photothermal Ionization Spectroscopy (PTIS) // In: Proceedings of 14–th International Conference on Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (TransTech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986).–P. 987–992.
180. *Griffin J. A., Navarro H., Genzel L.* The Study of Oxygen Thermal Donors in Silicon by Photothermal Ionization Spectroscopy // In: Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Silicon, edited by S. J. Pearton, J. W. Corbett, J. C. Mikkelsen, Jr., S. J. Pennycook (Materials Research Society, Pittsburg, 1986). –P. 139–145.
181. *Ho L. T., Ramdas A. K.* Excitation Spectra and Piezospectroscopic Effects of Magnesium Donors in Silicon // *Phys. Rev. B.*–1972.–V.5, N 2.–P. 462–474.
182. *Bekman H. H. P. Th., Gregorkiewicz T., van Wezep D. A., Ammerlaan C. A. J.* Electron–Paramagnetic–Resonance Study of Heat–Treatment Centers in *p*–Type Silicon // *J. Appl. Phys.*–1987.–V.62, N 11.–P. 4404–4405.
183. *Gregorkiewicz T., van Wezep D. A., Bekman H. H. P. Th., Ammerlaan C. A. J.* EPR Studies of Heat Treatment Centers in *p*–Type Silicon // *Phys. Rev. B.* –1987.–V.35, N 8.–P. 3810–3817.
184. *Wagner P., Gottshalk H., Trombetta J., Watkins G. D.* Preferential Alignment of Thermal Donors in Silicon // In: Proceedings of 14–th international Conference on Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986).–P. 961–965.
185. *Michel J., Niklas J. R., Spaeth J.–M., Weinert C.* Thermal Donors in Silicon: A Study with ENDOR // *Phys. Rev. Lett.*–1986.–V.57, N 5.–P. 611–614.
186. *Fehér G., Hensel J. C., Gere E. A.* Paramagnetic Resonance Absorption from Acceptors in Silicon // *Phys. Rev. Lett.*–1960.–V.5, N 7.–P. 309–311.
187. *Ковальчук В. Б.* Исследование электрически активных кислородных комплексов в термообработанном кремнии. – Диссертация канд. физ.–мат. наук. – Киев, 1987.–156 с.
188. *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. –V.109, N 2.–P. 537–547.
189. *Wezep D. A., Gregorkiewicz T., Bekman H. H. P. Th., Ammerlaan C. A. J.* Oxygen ENDOR of Thermal Donors in Silicon // In: Proceedings of 14–th international Conference on Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986).–P. 1009–1014.
190. *Gregorkiewicz T., Bekman H. H. P. Th., Ammerlaan C. A. J.* Microscopic Structure of the NL10 Heat–Treatment Center in Silicon: Study by Electron–Nuclear Double Resonance // *Phys. Rev. B.*–1988.–V.38, N 6.–P. 3998–4015.
191. *Бабич В. М., Баран Н. П., Бугай А. А., Зотов К. И., Ковальчук В. Б., Максименко В. М.* Исследование свойств термодоноров–I в кремнии *n*–типа при электронном облучении // *ФТП.*–1986.–Т. 20, Вып. 11.–С. 2117–2119.
192. *Wertheim G. K.* Energy Levels in Electron–Bombarded Silicon // *Phys. Rev.* –1957.–V.105, N 6.–P. 1730–1735.

193. *Bemski G.* Paramagnetic Resonance in Electron irradiated Silicon // *J. Appl. Phys.*–1959.–V.30, N 8.–P.1195–1198.
194. *Watkins G. D., Corbett J. W., Walker R. M.* Spin Resonance in Electron irradiated Silicon // *J. Appl. Phys.*–1959.–V.30, N 8.–P. 1198–1203.
195. *Lee K. M., Trombetta J. M., Watkins G. D.* Identity of the NL8 Spectrum with Thermal Donors in Silicon // In: *Microscopic identification of Electronic Defects in Semiconductors*, edited by N. M. Johnson, S. G. Bishop and G. D. Watkins (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1985).–P. 263–268.
196. *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.
197. *Bender H.* Investigation of the Oxygen-Related Lattice Defects in Czochralski Silicon by Means of Electron Microscopy Techniques // *Phys. Stat. Sol. (a)*. –1984.–V.86, N 1.–P. 245–261.
198. *Snyder L. C., Corbett J. W.* The Silicon-Oxygen YLID: A Possible Structure for the (450°C) Oxygen Thermal Donor 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. 693–699.
199. *Бабич В. М., Доценко Ю. П., Зотов К. И., Ковальчук В. Б.* Уровни термодоноров в кремнии в условиях одноосной упругой деформации // *ФТП*. –1987.–Т. 21, Вып. 6.–С. 996–1000.
200. *Babich V. M., Baran N. P., Borblik V. L., Dotsenko Yu. P., Kovalchuk V. B., Shershel V. A.* Specific Features of Piezogalvanomagnetic Effects in Oxygen-Containing Silicon Crystals in the Presence of Thermal Donors-I and -II // *Phys. Stat. Sol. (a)*.–1984.–N 1.–P. 263–268.
201. *Баранский П. И., Буда И. С., Даховский И. В., Коломоец В. В.* Электрические и гальваномангнитные явления в анизотропных полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1977.–270 с.
202. *Long D.* Scattering of Conduction Electrons by Lattice Vibrations in Silicon // *Phys. Rev.*–1960.–V.120, N 6.–P. 2024–2032.
203. *Belyaev A. E., Vinetsky R. M., Gorodnichi O. P.* Determination of the Deformation Potential of shallow Donors in Silicon // *Solid State Commun.*–1982.–V.44, N 3. –P. 403–406.
204. *Wilson D. K., Feher G.* Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. III. Investigation of Excited States by the Application of Uniaxial Stress and Their Importance in Relaxation Processes // *Phys. Rev.*–1961.–V.124, N 4. –P. 1068–1083.
205. *Бургуэн Ж., Ланно М.* Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. – М.: Мир, 1984.–306 с.
206. *Hall J. J.* Electronic Effects in the Elastic Constants of *n*-Type Silicon // *Phys. Rev.*–1967.–V. 161, N 3.–P. 756–761.
207. *Tekippe V. J., Chandrasekhar H. R., Fisher P., Ramdas A. K.* Determination of the Deformation-Potential Constant of the Conduction Band of Silicon from the Piezospectroscopy of Donors // *Phys. Rev. B*.–1972.–V.6, N 6.–P. 2348–2356.
208. *Farmer J. W., Meese J. M., Henry P. M., Lamp C. D.* Uniaxial Stress DLTS Studies of Defects 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. 639–645.
209. *Stavola M., Lee K. M.* The Electronic Structure and Atomic Symmetry of the Oxygen Donor in Silicon // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*–1986.–V.59. –P. 95–109.

210. *Stavola M.* The Oxygen Donor in Silicon // *Phys. B.*–1987.–V.146, N 1–2. –P. 187–200.
211. *Kohn W.* Shallow Impurity States in Silicon and Germanium // In: *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1957).–V.5. –P. 257–320.
212. *Ramdas A. K., Rodriguez S.* Spectroscopy of the Solid–State Analogues of the Hydrogen Atom: Donor and Acceptors in Semiconductors // *Rep. Prog. Phys.* –1981.–V.44, N 12.–P. 1297–1387.
213. *Aggarwal R. L., Ramdas A. K.* Optical Determination of the Symmetry of the Ground States of Group–V Donors in Silicon // *Phys. Rev.*–1965.–V.140. –N 4A.–P. A1246–A1253.
214. *Каплянский А. А.* Некубические центры в кубических кристаллах и их спектроскопическое исследование // *Оптика и спектроскопия.*–1964.–Т. 16, N 4.–С. 602–614.
215. *Stavola M., Kimerling L. C.* Symmetry Determination for Deep States in Semiconductors from Stress–Induced Dichroism of Photocapacitance // *J. Appl. Phys.*–1983.–V.54, N 7.–P. 3897–3901.
216. *Meese J. M., Farmer J. W., Lamp C. D.* Defect Symmetry from Stress Transient Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.*–1983.–V.51, N 14.–P. 1286–1289.
217. *Kimerling L. C., Benton J. L.* Oxygen–Related Donor States in Silicon // *Appl. Phys. Lett.*1981.–V.38, N 5.–P. 410–412.
218. *Stein H. J., Hahn S. K., Shatas S. C.* Rapid Thermal Annealing and Regrowth of Thermal Donors in Silicon // *J. Appl. Phys.*–1986.–V.59, N 10.–P. 3495–3502.
219. *Hahn S., Hung D., Shatas S., Rek S.* Heatpulse Annealing of Thermal Donors // In: *VLSI Science and Technology 1984*, edited by K. E. Bean and G. A. Rozgonyi (The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1984). –P. 85–92.
220. *Sedgwick T. O.* Short Time Annealing // *J. Electrochem. Soc.*–1983.–V.130, N 2.–P. 484–493
221. *Gaworzewski P., Riemann H.* Beeinflussung des spezifischen Widerstandes von Sauerstoffreichen Silizium–Einkristallen durch Temperprozesse // *Kristall und Technik.*–1977.–B.12, N 2.–S. 189–196.
222. *Suezawa M., Sumino K.* On the Annihilation of Thermal Donors in Silicon Crystals // *Phys. Stat. Sol. (a).*–1984.–V.85, N 2.–P. 469–472.
223. *Kanamori A.* Annealing Behavior of the Oxygen Donor in Silicon // *Appl. Phys. Lett.*–1979.–V.34, N 4.–P. 287–289.
224. *Fuller C. S., Logan R. A.* Effect of Heat Treatment upon the Electrical Properties of Silicon Crystals // *J. Appl. Phys.*–1957.–V.28, N 12.–P. 1427–1436.
225. *Suezawa M., Sumino K.* Infrared Spectroscopic Study of Thermal Donors in Czochralski–Grown Silicon Developed at 450°C // *Materials Lett.*–1983.–V.2, N 2. –P. 85–89.
226. *Claubourn M., Newman R. C.* Activation Energy for Thermal Donors Formation in Silicon // *Appl. Phys. Lett.*–1987.–V.51, N 26.–P. 2197–2199.
227. *Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Кузнецов В. П.* К вопросу о кинетике отжига низкотемпературных кислородных доноров в кремнии // *ФТП.*–1984.–Т. 18, Вып. 7.–С. 1280–1283.
228. *O'Mara W. C., Parker J. E., Butler P., Gat A.* Investigation of Short Time Donor Annihilation in Silicon // *Appl. Phys. Lett.*–1985.–V.46, N 3.–P. 299–301.
229. *Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Шоу Д.–М.: – Мир, 1975. –684 с.*
230. *Stein H. J., Hahn S. K., Shatas S. C.* Thermal Donor Removal by Rapid Thermal Annealing: Infrared Absorption // *Mat. Res. Soc. Symp. Pros.*–1985.–V.46. –P. 269–274.

231. Arst M. C., Groot J. G. // Electron. Mater.–1984.–V. 13, N .–P. 763.
232. Stein H. J., Peercy P. S. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.–1983.–V.13.–P. 229
233. Chantre A., Pearton S. J., Kimerling L. C., Cummings K. O., Dautremont-Smith W. C. Interaction of Hydrogen and Thermal Donor Defects in Silicon // Appl. Phys. Lett.–1987.–V.50, N 9.–P. 513–515.
234. Johnson N. M., Hahn S. K. Hydrogen Passivation of Oxygen-Related Thermal-Donor Defect in Silicon // Appl. Phys. Lett.–1986.–V.48, N 11.–P. 709–711.
235. Ткачев В. Д., Макаренко Л. Ф., Маркевич В. П., Мурин Л. И. Перестраивающиеся термодоноры в кремнии // ФТП.–1984.–Т. 18, Вып. 7. –С. 1280–1283.
236. Baraff G. A., Kane E. O., Schlüter M. Silicon Vacancy: A Possible «Anderson Negative-U» System // Phys. Rev. Lett.–1979.–V.43, N 13.–P. 956–959.
237. Latushko Ya. I., Makarenko L. F., Markevich V. P., Murin L. I. Electrical and Optical Characterization of Thermal Donors in Silicon // Phys. Stat. Sol. (a).–1986.–V.93, N 2.–P. K181–K184.
238. Wruck D., Spiegelberg F. Metastable Species of Oxygen-Related Donors in Silicon // Phys. Stat. Sol. (b).–1986.–V. 133, N 1.–P. K39–K43.
239. Chantre A. Metastable Thermal Donor States in Silicon // Appl. Phys. Lett.–1987.–V.50, N 21.–P. 1500–1502.
240. Lerouelle J. Relationship Between Carbon and Oxygen Nucleation in Cz Silicon // Phys. Stat. Sol. (a).–1982.–V.74, N 2.–P. K159–K163
241. Babich V. M., Baran N. P., Bugay A. A., Dotsenko Yu. P., Kovalchuk V. B., Shershel V. A. On the Properties of Thermodonors-II in Cz-Si Crystals of High Carbon Content // Phys. Stat. Sol. (a).–1984.–V.86, N 2.–P. 679–683.
242. Ohsawa A., Takizawa R., Honda K., Shibatomi A., Ohkawa S. Influence of Carbon and Oxygen on Donor Formation at 700°C in Czochralski Grown Silicon // J. Appl. Phys.–1982.–V.53, N 8.–P. 5733–5737.
243. Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Орлова Е. В. Распад пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии и термодоноры // Электронная техника. Сер. Материалы.–1982.–Вып. 2(163).–С. 33–37.
244. Gaworzewski P., Schmalz K. Oxygen-Related Donors Formed at 600°C in Silicon in Dependence on Oxygen and Carbon Content // Phys. Stat. Sol. (a).–1983.–V.77, N 2.–P. 571–582.
245. Fukuoka N. New Donor Formation in n-Type Czochralski-Grown Silicon // Jap. J. Appl. Phys.–1985.–V.24, N 11.–P. 1450–1453.
246. Батавин В. В., Сальник З. А. Природа термодоноров в кремнии, содержащем кислород // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.–1982.–Т. 18, N 2. –С. 185–188.
247. Fukuoka N., Yoneta M., Miyamura R., Saito H. Nature of Oxygen Donor in Czochralski-Grown Silicon // Jap.J.Appl.Phys.–1987.–V.26, N 2.–P. 197–201.
248. Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М. Кинетика образования "вторых" кислородных доноров в кремнии // ФТП.–1984.–Т. 18, Вып. 4.–С. 604–609.
249. Donnefaer S., Keer D. Oxygen in Silicon: A Positron Annihilation Investigation // J. Appl. Phys.–1986.–V.60, N 4.–P. 1313–1321.
250. Gaworzewski P., Hild E., Schmalz K. Oxygen Donor Formation and Oxygen Precipitation in Czochralski Silicon due to Heat Treatment at 600 to 800°C // Phys. Stat. Sol. (a).–1985.–V.90, N 2.–P. K151–K156.
251. Батавин В. В. Механизм образования термодоноров в кремнии, содержащем кислород // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.–1985.–Т. 21, N 5. –С. 734–738.
252. Батавин В. В., Кочина Э. А., Сальник З. А. О механизме образования термодоноров в содержащем кислород кремнии // ФТП.–1985.–Т.19, Вып.4. –С. 692–696.

253. Ohsawa A., Honda K., Shibatomi S., Ohkawa S. Microdefects Distribution in Czochralski-Grown Silicon Crystals // Appl. Phys. Lett.-1981.-V.38, N 10. -P.787-788.
254. Kung C. Y. Influence of Oxygen Precipitates on Silicon Resistivity in the 650°C Range // J. Appl. Phys.-1987.-V.61, N 8.-P. 2817-2821.
255. Мильвидский М. Г., Рытова Н. С., Соловьева Е. В. Влияние упругой деформации, создаваемой примесями, на концентрацию и поведение собственных точечных дефектов в полупроводниках // В кн: Проблемы кристаллографии. - М.: Наука, 1987.-С. 215-232.
256. Hölzlein K., Pensl G., Schulz M. Trap Spectrum of the "New Oxygen Donor" in Silicon // Appl. Phys. A.-1984.-V.34, N 3.-P. 155-161.
257. Баграев Н. Т., Власенко Л. С., Волле В. М., Воронков В. Б., Грехов И. В., Добровенский В. В., Шатун А. И. Возможности повышения термостабильности монокристаллов кремния для мощных полупроводниковых приборов // ЖТФ.-1984.-Т. 54, N 5.-С. 917-928.
258. Петров В. В., Просолович В. С., Ткачев В. Д., Цырулькевич Г. С., Карпов Ю. А. Термодоноры в кремнии, легированном эрбием // ФТП.-1985.-Т.19, Вып. 4.-С. 767-769.
259. Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Мильвидский М. Г. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.-1985.-Т. 21, N 5.-С. 739-744.
260. Shirai S. Formation Process of Oxide Precipitates in Czochralski-Grown Silicon Crystals // Appl. Phys. Lett.-1980.-V.36, N 2.-P. 156-158.
261. Fraundorf P., Fraundorf G. K., Shimura F. Clustering of Oxygen Atoms Around Carbon in Silicon // J. Appl. Phys.-1985.-V.58, N 11.-P. 4049-4055.
262. Inoue N., Osaka J., Wada K. Oxide Micro-Precipitates in As-Grown Cz-Silicon // J. Electrochem. Soc.-1982.-V.129, N 12.-P. 2780-2788.
263. Гринштейн П. М., Ильин М. А., Моргулис Л. М., Орлова Е. В., Фистуль В. И. Механизм распада пересыщенного твердого раствора кислорода в бездислокационном кремнии // Электронная техника. Сер. Материалы. -1978.-Вып. 9(124).-С. 70-78.
264. Yasutake K., Umeno M., Kawabe H., Nakayama H., Nishino T., Hamakawa Y. Oxygen-Related Donors Stable at 700-800°C in Cz-Si Crystals // Jap. J. Appl. Phys.-1982.-V.21, N 1.-P. 28-32.
265. Schmalz K., Gaworzewski P. On the Donor Activity of Oxygen in Silicon at Temperatures from 500 to 800°C // Phys. Stat. Sol. (a).-1981.-V.64, N 1. -P.151-158.
266. Lang D. V. Deep-Level Transient Spectroscopy: A New Method to Characterize Traps in Semiconductors // J. Appl. Phys.-1974.-V.45, N 7.-P. 3023-3032.
267. Schulz M. Interface States at the SiO₂-Si Interface // Surface Science.-1983.-V.132, N 1-3.-P. 422-455.
268. Emtsev V. V., Daluda Yu. N., Gaworzewski P., Schmalz K. Electrical Properties of Thermal Donors Formed in Cz-Si During Heat Treatment at 450°C // Phys. Stat. Sol. (a).-V.85, N 2.-P. 575-584.
269. Schneider J. Microscopic Identification of Defects in Semiconductors by Electron-Spin Resonance and Related Techniques // In: Microscopic identification of Electronic Defects in Semiconductors, edited by N. M. Johnson, S. G. Bishop and G. D. Watkins (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1985).-P. 13-25.
270. Saminadayar K., Pautrat J. L., Lazrak A. Spectroscopic investigation of Thermally induced Donors in the 400-800°C range in Silicon // In: Proceedings of 13-th international Conference on Defects in Semiconductors, edited by LC.Kimerling and J. M. Parsey, Jr. (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1985).- P. 669-675.

271. *Vendange Ph., Henry A., Saminadayar K., Magnea N., Pautrat J. L.* Early Stage of the New Donors Formation in Cz-Silicon // In: Proceedings of 14-th International Conference on Defects in Semiconductors, edited by H. J. von Bardeleben (Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 1986).-P. 991-996.
272. *Bender H., Vanhellemont J.* Rod-Like Defects in Silicon: Coesite or Hexagonal Silicon? // *Phys. Stat Sol. (a)*.-1988.-V.107, N 2.-P. 455-467.
273. *Бабич В. М., Баран Н. П., Бугай А. А., Кончиц А. А., Максименко В. М.* СВЧ-проводимость и инвертированный сигнал ЭПР новых центров в кремнии с кислородом // *Письма в ЖЭТФ*.-1986.-Т. 44, Вып. 11.-С. 513-515.
274. *Бабич В. М., Баран Н. П., Бугай А. А. и др.* Фоточувствительный электродипольный резонанс новых центров в кремнии с кислородом // *Изв. АН СССР. Сер. Физическая*.-1988.-Т. 52, N 3.-С. 489-492.
275. *Кведер В. В., Кравченко В. Я., Мчедлидзе Т. Р. и др.* Комбинированный резонанс на дислокациях в кремнии // *Письма в ЖЭТФ*.-1986.-Т. 34, Вып. 4.-С. 202-205.
276. *Рашба Э. И., Шека В. И.* Комбинированный резонанс на локальных центрах большого радиуса // *ФТТ*.-1964.-Т. 6. Вып. 1.-С. 141-152.
277. *Кведер В. В., Осипьян Ю. А., Шалынин А. И.* Спинзависимое изменение высокочастотной фотопроводимости кристаллов кремния с дислокациями // *ЖЭТФ*.-1985.-Т. 88. Вып. 1.-С. 309-317.
278. *Kveder V. V., Osipyany Yu. A., Sagdeev I. R., Shalynin A. I., Zolotukhin M. N.* The Effect of Annealing and Hydrogenation on the Dislocation Conduction in Silicon // *Phys. Stat. Sol. (a)*.-1985.-V.87, N 2.-P. 657-665.
279. *Bartsh H., Heydenreich J., Hoehl D., Werner P.* On the Structure and Annealing Behaviour of Rod-Like Defects in Silicon // In: Proceedings of V-th international Symposium on Structure and Properties of Dislocations in Semiconductors (Abstracts) USSR, Moscow, 1986.-P. 39.
280. *Бабич В. М., Баран Н. П., Доценко Ю. П., Зотов К. И., Ковальчук В. Б., Скороход М. Я.* Образование и разрушение термодоноров-II в кристаллах кремния с высоким содержанием углерода // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*.-1988.-Т. 24, N 2.-С. 193-197.
281. *Sirtle E., Adler A.* Chromsäure-Flüsssäure als spezifisches System zur Atzgrubenentwicklung auf Silizium // *Z. Metallk.*-1961.-B.52, N 8.-S. 529-531.
282. *Лифшиц И. М., Слезов В. В.* О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // *ЖЭТФ*.-1958.-Т. 35, N 2.-С. 479-498.
283. *Салманов А. Р., Земко А. Е., Щелоков А. Н.* О донорных состояниях кислорода в кремнии // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*.-1985.-Т. 21, N 11.-С. 1821-1826.
284. *Henry A., Pautrat J. L., Vendange P., Saminadayar K.* "New Donors" in Silicon: A Quantum Well Controlled Conductivity // *Appl. Phys.Lett.*-1986.-V.49, N 19.-P. 1266-1268.
285. *Henry A., Pautrat J. L., Saminadayar K.* "New Donors" in Silicon: An interface Effect due to internal Oxidation // *J. Appl. Phys.*-1986.-V.60, N 9.-P. 3192-3195.
286. *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.
287. *Holzlein K., Pensl G., Schulz M., Johnson N. M.* Hydrogenation of the "New Oxygen Donor" Traps in Silicon // *Appl. Phys. Lett.*-1986.-V.48, N 14.-P. 916-918.
288. *Razouk R. R., Deal B. E.* Dependence of Interface State Density on Silicon Thermal Oxidation Process Variables // *J. Electrochem. Soc.*-1979.-V.126,

- N 9.–P. 1573–1581.
289. *Bergholz W., Pirouz P., Hutchison J. L.* Diffusion and Precipitation of Oxygen 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. 717–723.
 290. *Bergholz W., Schröter 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.
 291. *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р., Миронов А. Г., Эндерлайн Р., Эссер Б.* Электронная теория неупорядоченных полупроводников. – М.: Наука, 1981.–384 с.
 292. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979.–416 с.
 293. *Watkins G. D., Corbett J. W.* Defects in irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance and Electron–Nuclear Double Resonance of the Si–E Center // *Phys. Rev.*–1964.–V.134, N 5A.–P. A1359–A1377.
 294. *Roth L. M., Lax B., Zwerdling S.* Theory of Optical Magneto–Absorption Effects in Semiconductors // *Phys. Rev.*–1959.–V.114, N 1.–P. 90–104.
 295. *Norton P., Braggins T., Levinstein H.* Impurity and Lattice Scattering Parametres as Determined from Hall and Mobility Analysis in *n*-Type Silicon // *Phys. Rev. B.*–1973.–V.8, N 12.–P. 5632–5653.
 296. *Ashe M., Sarbei O. G.* Electron–Phonon Interaction in *n*-Si // *Phys. Stat. Sol. (b).*–1981.–V.103, N 1.–P. 11–50.
 297. *Igo T.* Determination of Concentration Ratio in Silicon by an Electron Spin Resonance Method // *Jap. J. Appl. Phys.*–1965.–V.4, N 7.–P. 523–529.
 298. *Borimskii V. V., Glinchuk K. D., Litovchenko N. M., Salnik Z. A.* Influence of Carbon and Preactnealing on the Formation of Oxygen Induced Recombination Centres in Heat-Treated Silicon // *Phys. Stat. Sol. (a).*–1984.–V.86, N 2.–P. 623–627.
 299. *Глинчук К. Д., Литовченко Н. М., Сальник З. А., Скрыль С. И., Трошин А. Л.* Влияние углерода на время жизни неосновных носителей тока в термообработанном кислородсодержащем кремнии // *ФТП.*–1985.–Т. 19, Вып.4.–С. 770–771.
 300. *Морджович В. Н.* Влияние кислорода на электрофизические свойства кремния электронной проводимости // *ФТТ.*–1962.–Т.4. Вып. 12.–С. 3640–3643.
 301. *Igras E.* Generacja termooakceptorow w krzemie i wpływ naprezen mechanicznych na szybkosc tej generacji // *Biuletyn WAT im. J. Dabrowskieco.*–1985.–V.34, N 3.–P. 51–62.
 302. *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.–V.81, N 2.–P. K165–K169.
 303. *Takaoka H., Oosaka J., Inoue N.* Staking Faults from Oxide Precipitates in Cz Silicon // *Jap. J. Appl. Phys.*–1979.–V. 18, Suppl. N 1.–P. 179–185.
 304. *Reiche M., Breitenstein O.* The Roll of Silicon Self-Interstitials in the Formation of Thermally Induced Rod-Like Defects in Cz-Silicon // *Phys. Stat. Sol. (a).*–1987.–V.101, N 2.–P. K97–K99.
 305. *Yasutake K., Umeno M., Kawabe H.* Oxygen Precipitation and Microdefects in Czochralski-Grown Silicon Crystals // *Phys. Stat. Sol. (a).*–1984.–V.83, N 1.–P. 207–217.
 306. *Inoue N., Wada K., Osaka J.* Oxygen precipitation in Czochralski Silicon. Mechanism and application // In: *Semiconductor Silicon 1981*, edited H.R.Huff, R.J.Kriegler and Y.Takeishi (The Electrochemical Society, Pennington, New York, 1981).–P. 282.

307. *Vanhellemont J., Claeys C.* A Theoretical Study of the Critical Radius of Precipitates and its Application to Silicon Oxide in Silicon // *J. Appl. Phys.*–1987.–V.62, N 9.–P. 3960–3967.
308. *Claeys C., Vanhellemont J.* Impact of Point Defect on Dislocation Phenomena in Silicon // In: *Proceeding of 2–nd International Autumn Meeting "Gettering and Defect. Engineering in the Semiconductor Technology (GADEST)"*, edited by H. Richter (DDR, Garzau, 1987).–P. 3–26.
309. *Huber D., Reffle J.* Precipitation Process Design for Denuded Zone Formation in Cz–Silicon Wafers // *Solid State Technology.*–1983.–N 8.–P. 137–143.
310. *Burke J.* *The Kinetic of Phase Transformation in Metals.*–Pergamon Press, Oxford, 1965.–226 p.
311. *Richter H.* *Gettering in the Silicon Device Technology: An Overview* // In: *Proceedings of 1–st international Autumn School "Gettering and Defect Engineering in the Semiconductor Technology (GADEST)"*, edited by H.Richter (DDR, Garzau, 1985).–P. 1–20.
312. *Craven R. A., Kord H. W.* *Internal Gettering in Silicon* // *Solid State Technology.* –1981.–N 7.–P. 55–61.
313. *Yonenaga I., Sumino K., Hoshi K.* *Mechanical Strength of Silicon Crystals as a Function of the Oxygen Concentration* // *J. Appl. Phys.*–1984.–V.56, N 8. –P. 2346–2350.
314. *Yonenaga I., Sumino K.* *Mechanical Behavior of Czochralski–Silicon Crystals as Affected by Precipitation and Dissolution of Oxygen Atoms* // *Jap. J. Appl. Phys.*–1982.–V.21, N 1.–P. 47–55.
315. *Wada K., Inoue N., Osaka J.* *Precipitation of Oxygen and Mechanism of Stacking Fault Formation in Czochralski Silicon Bulk Crystals* // *Mat. Res. Soc. Symp.* –1983.–V.14.–P. 125–139.
316. *Wada K., Inoue N., Kohra K.* *Diffusion–Limited Growth of Oxide. Precipitates in Czochralski Silicon* // *J. Cryst. Growth.*–1980.–V.49, N 4.–P. 749–752.
317. *Hu S. M.* *Precipitation of Oxygen in Silicon. Some Phenomena and Nucleation Model* // *J. Appl Phys.*–1981.–V.52, N 6.–P. 3974–3984.

(c) Institute of Semiconductor Physics, Silesian University of Technology. URL: <http://www.isp.pw.edu.pl>

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

Бабич Вілік Максимович,
доктор фізико-математичних наук,
професор;

Блецкан Микола Іванович,
доктор технічних наук, професор;

Венгер Євген Федорович,
доктор фізико-математичних наук,
професор;

КИСЕНЬ В МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Київ, "Інтерпрес ЛТД", 1997

Загальна редакція **В. М. Бабича**

Рецензент доктор технічних наук, професор
Євген Борисович Соколов

Видання книги фінансував Інститут фізики
напівпровідників НАН України

Обкладинка **Юрія Петровича Денисенка**

Комп'ютерний набір і верстка
Зоя Костянтинівна Власенко
Тетяна Михайлівна Яцків

Підписано до друку 29.01.1998 р.

Формат 60×90×16.

Папір друкарський № 1.

Друк офсетний.

Умовн. друк. арк. 15.

Умовн. фарбовідб. 15, 25

Облік.-вид. арк. 16,7. Наклад 1000 прим.

Зам. № 101

Видавництво "Інтерпрес ЛТД", 252680,

Київ-680, вул. Дегтярівська 31

Свідоцтво № 21456810 від 27.02.96.

Фірма «Інтас»

252053, Київ-53, вул. Воровського, 8Б.