

## ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ С ГЕНЕТИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

*Р.Ф. Витман, Н.Б. Гусева, А.А. Лебедев, А.А. Ситникова,  
Э.С. Фалькевич, Н.Ф. Червоный*

Исследовано влияние генетических особенностей (ростовые микродефекты, концентрация неконтролируемых примесей) на развитие структурно-чувствительных свойств монокристаллов кремния.

Применялись как дифракционные методы (электронная микроскопия и рентгеновская топография), так и спектроскопические (ИК-поглощение и DLTS). Установлено, что наличие в высокочистых зонных монокристаллах определенного типа ростовых микродефектов приводит к генерации ими под нагрузкой дислокационных структур различного характера. Показано также, что монокристаллы кремния, выращенные разными способами (по методу Чохральского и бестигельной зонной плавки) отличаются по термостабильности. Предварительная оценка соотношения концентраций кислорода и углерода в кристалле позволяет предсказать кинетику дефектообразования при термических обработках. Рассмотрены отдельные моменты структурно-чувствительной диффузии примесей. На примере никеля и марганца показано влияние «фоновых» примесей на поведение кремния при диффузионном легировании.

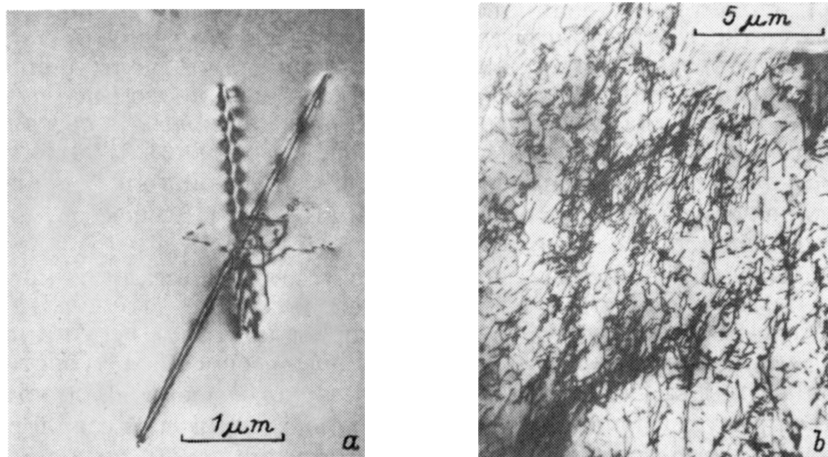
Одной из важнейших задач материаловедения твердотельной электроники является целенаправленное изменение структурно-чувствительных свойств монокристаллов кремния с учетом генетических особенностей ростового материала. Это и определило цель данной работы — комплексное изучение параметров исходного материала и процессов изменения структурного совершенства кремния под влиянием внешних воздействий (термообработка, деформация, легирование). Применялись методы дифракционной рентгеновской топографии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии и емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS).

Генетические свойства, заложенные в монокристаллах кремния, обуславливают различия в дальнейшем развитии его структурно-чувствительных свойств. Это можно проиллюстрировать на примере кремния, выращенного двумя различными способами (бестигельная зонная плавка (БЗП) и метод Чохральского), общим для которых является присутствие в кристаллах «фоновых» примесей (кислорода и углерода). Углерод находится в монокристаллическом кремнии в концентрациях  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а содержание кислорода зависит от способа выращивания и различается в пределах  $10^{15} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Прежде всего следует рассмотреть структурное совершенство выращенных монокристаллов. Речь пойдет об исходных монокристаллах с индивидуальным типом микродефектов, т.е. в основном выращенных специально для исследований. Для кремния, полученного методом БЗП, установлено [1] наличие микродефектов различного вида и природы: в зависимости от условий роста в объеме монокристалла возможно образование *A*-, *B*-микродефектов (при малых скоростях роста  $v \leq 4$  мм/мин), *C*-, *D*-микродефектов (при  $v_p \geq 5$  мм/мин). Показано, что практически все выявленные микродефекты вызывают в кристаллической решетке деформацию сжатия. Они различаются по своей природе, а также размерами и концентрацией. *A*-тип представляет собой дислокационные ансамбли, размер которых зависит от чистоты кристалла и скорости роста (концентрация  $N_A \sim \sim 10^6 \div 10^7$  см<sup>-3</sup>, размеры 1–20 мкм). *B*-тип недислокационного происхождения — это преципитаты ( $N_B \sim 10^9 \div 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, размеры 30–60 нм). *C*- и *D*-дефекты — кластеры собственных и примесных межузельных атомов ( $N_D \sim 10^{12} \div 10^{13}$  см<sup>-3</sup>, размеры 3–20 нм), наряду с которыми при особых условиях роста встречаются микродефекты, имеющие вакансионную природу [2].

В кремнии, выращенном методом Чохральского, такого разнообразия микродефектов в исходных кристаллах не наблюдается. Более того, таких крупных микродефектов, как *A*-тип с размерами в десятки микрон, не встречается. Вариации скорости роста позволяют наблюдать различные не крупные образования (либо преципитаты для малых скоростей роста  $\sim 0.5$  мм/мин, либо кластеры из межузельных атомов для больших скоростей  $\sim 2 \div 3$  мм/мин).

Таким образом, структура исходного кремния имеет особенности, которые обусловлены условиями выращивания монокристалла и проявляются при технологических обработках — механических, тепловых и в процессе легирования примесями.



**Рис. 1.** Микродефекты *A*-типа в монокристаллах зонного кремния (*a*) и генерация ими дислокаций под давлением (*b*).

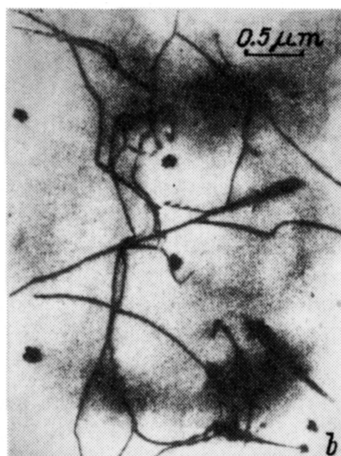
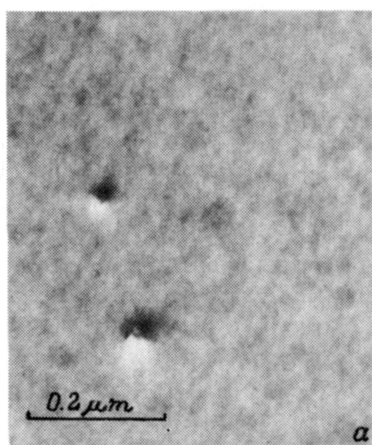


Рис. 2. Преципитаты в кремнии (БЗП) — микродефекты *B*-типа (а) и активированная ими под давлением дислокационная структура (б).

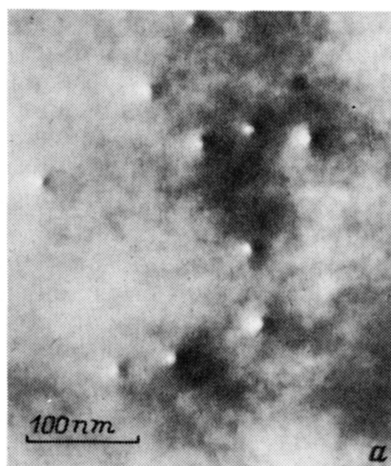


Рис. 3. Кластеры из междоузельных атомов (*D*-тип микродефектов) в монокристаллах кремния (а) и их дислокационная активность (б).

а) Ростовые микродефекты в чистых монокристаллах кремния (БЗП) являются концентраторами напряжений кристаллической решетки и могут служить центрами вторичного дефектообразования при внешних воздействиях. Например, обнаружена генерация ими дислокационных петель под действием одноосного сжатия при  $T = 700^\circ \text{C}$  [3]. В результате различий размеров, структуры и природы микродефектов различна их дислокационная активность (рис. 1–3). Экспериментально установлено [3], что наиболее активен *B*-тип микродефектов, наименее активен *D*-тип. Это позволяет прогнозировать пластические и механические свойства кремния, содержащего дефекты разных типов, так как условия для проявления дислокационной активности в кремнии могут быть реализованы в процессе изготовления приборов на его основе.

Далее речь пойдет об исследованиях, выполненных на промышленном материале, который выращивается в режиме подавления «свирл»-дефектов (А- и В-типа). Основным различием будем считать количество кислорода в монокристаллах, выращенных различными способами (БЗП и Чохральского).

б) При тепловых воздействиях в интервале температур 1000–1200° С в том и другом материале наблюдается методом ПЭМ образование различных колоний частиц второй фазы (рис. 4). Предпосылкой для образования таких скоплений служат ростовые неоднородности распределения «фоновых» примесей. В кремнии (БЗП) наличие их локальных пересыщений обеспечивает формирование колоний преципитатов даже при кратковременном отжиге (минуты) при 1100° С с последующим быстрым охлаждением закалкой. В кремнии, выращенном по методу Чохральского, для образования колоний необходимы длительные выдержки (несколько часов) при той же температуре, и скорость охлаждения существенной роли не играет. И в том и в другом материале предварительный нагрев при 1200° С в течение 10–20 ч препятствует дальнейшей преципитации при 1100° С. В кремнии (БЗП) с интегрально малым содержанием кислорода такой прогрев приводит к равномерному перераспределению примеси по объему кристалла. В кислородном же кремнии такой высокотемпературный прогрев растворяет зародышевые центры, на которых при низкотемпературной обработке ( $\leq 1000^\circ \text{C}$ ) возникают частицы  $\text{SiO}_2$ . Кроме того, образованные совместной коагуляцией кислорода и углерода примесные облака [4], вероятно, тоже рассасываются при  $T = 1250^\circ \text{C}$ . Так как избавиться от примесей роста невозможно, необходимо прогнозировать интенсивность и характер распада их твердых растворов. В [5] показано, например, что предварительная оценка соотношения концентраций кислорода и углерода  $N_{\text{O}}/N_{\text{C}}$  в кристалле позволяет предсказать кинетику дефектообразования в монокристаллах кремния при термических обработках. При малых значениях  $N_{\text{O}}/N_{\text{C}} = 2 \div 4$  углерод, активно взаимодействующий с кислородом, образует комплексы типа С-О, снижая концентрацию свободного кислорода в твердом растворе и препятствуя образованию крупных дефектов. При больших значениях отношения  $N_{\text{O}}/N_{\text{C}} = 20 \div 40$  образовавшиеся в меньшем ко-

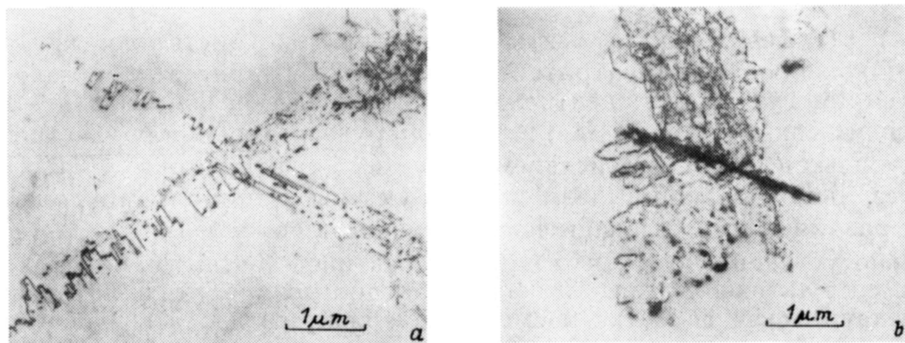


Рис. 4. Колонии мелкодисперсных частиц [8].  
(а) — в плоскостях (111), (б) — в виде «бабочки».

личестве комплексы С-О могут служить местом зарождения крупных деформационных центров нарушения структуры (величина дифракционного изображения на рентгеновских топограммах достигает сотен микрон), подобных представленным на рис. 4.

в) Рассмотрим теперь влияние фоновых примесей (содержание которых определяется способом выращивания монокристалла) на поведение кремния при диффузионном введении примесей. В кристаллы кремния (условно назовем кислородные и бескислородные) вводили примеси марганца и никеля с целью изучения взаимосвязи кислорода и углерода с состоянием примеси, образования глубоких уровней и их поведения в кремнии, возникновения дефектов структуры. Для обоих этих элементов характерно, что концентрация атомов в электрически активном состоянии значительно, на несколько (2-4) порядков, меньше их полной концентрации (определяемой методом меченых атомов или активационным анализом).

Марганец вводился диффузией из газовой фазы [6]. Анализ спектров ИК-поглощения показал, что введение марганца в «кислородный» кремний приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения при 1100 (кислород) и при  $610 \text{ см}^{-1}$  (углерод). Из сопоставления спектров поглощения и DLTS установлено, что в образцах, где общая концентрация электрически активного марганца составляла  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , концентрация оптически активного кислорода уменьшилась на 10% (рис. 5, кривая 2), а при  $N_{\text{Mn}}^{\text{a}} \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  количество «свободного» кислорода уменьшилось на 50% (кривая 3). Для углерода эффект был сильнее и уменьшение  $\Delta N_{\text{C}}$  превышало 1-1.5 порядка.

Режимы, использованные для введения марганца, не могут привести к преципитации самого кислорода. Следовательно, такое сильное уменьшение  $N_{\text{C}}^{\text{opt}}$  вызвано необразованием частиц  $\text{SiO}_2$  или связыванием кислорода с углеродом в комплексы типа  $\text{CO}_n$ , а именно диффузией марганца. В контрольных образцах (без марганца) такого понижения  $N_{\text{O}}$  и  $N_{\text{C}}$  не наблюдалось.

Измерения DLTS показали, что при легировании марганцем образуются три глубоких уровня, причем концентрация двух из них ( $E_{\text{c}} - 0.42$  и  $0.54$  эВ) растет с концентрацией кислорода: при увеличении количества оптически активного кислорода на два порядка концентрация уровней марганца повышается в пять раз. Возможно, что уменьшение

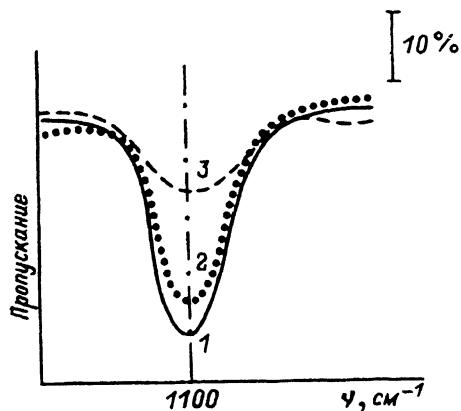


Рис. 5. Изменение  $N_{\text{O}}^{\text{opt}}$  с введением Mn.

концентрации «свободного» кислорода и разность между полной концентрацией марганца и его электрически активной частью связана с образованием комплексов  $Mn-O$ . На рентгеновских топограммах распад твердого раствора выявляется только после медленного охлаждения (с печью), а после быстрого охлаждения выявляются лишь сильные поля напряжений. Электронная микроскопия выявила в кристаллах  $Si(Mn)$  после быстрого охлаждения наличие частиц второй фазы с размерами порядка 50 нм и концентрацией  $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ .

Введение марганца сквозь слой свободного кислорода на поверхности ( $\sim 100$  мкм) увеличивает  $N_{Mn}^{o,a}$  в объеме, а введение марганца в бескислородный кремний (БЗП) значительно уменьшает  $N_{Mn}^{o,a}$ . Все это демонстрирует сильную связь состояния атомов марганца с исходными данными кремния, т.е. количеством кислорода в нем. Прозрачность  $Si(Mn)$  при этом не нарушается независимо от скорости охлаждения после диффузии.

Поведение никеля в кремнии во многом противоположно поведению марганца. Введение никеля приводит к уменьшению полосы поглощения кислорода всего на 7–18%. Уменьшается также поглощение, связанное с углеродом.

Измерения DLTS показали [7], что с присутствием никеля связаны два глубоких уровня. Концентрация одного из них ( $E_c - 0.41$  эВ) уменьшается с ростом концентрации кислорода: увеличение количества кислорода на два порядка приводит к уменьшению концентрации этого уровня более чем в три раза. Кроме того, было обнаружено, что атомы никеля, образующие уровень ( $E_c - 0.41$  эВ), в отличие от марганца не проходят через насыщенный кислородом поверхностный слой кремния. Измерения спектров DLTS проводились на глубине за слоем, обогащенным кислородом. Из двух уровней, наблюдаемых в  $Si$  с  $Ni$ , обнаружен только один ( $E_c - 0.2$  эВ). Очевидно, это свидетельствует о принадлежности энергетических уровней, определенных из спектров DLTS, независимым центрам и об их различном взаимодействии с кислородом. Изучалось также влияние на поведение никеля

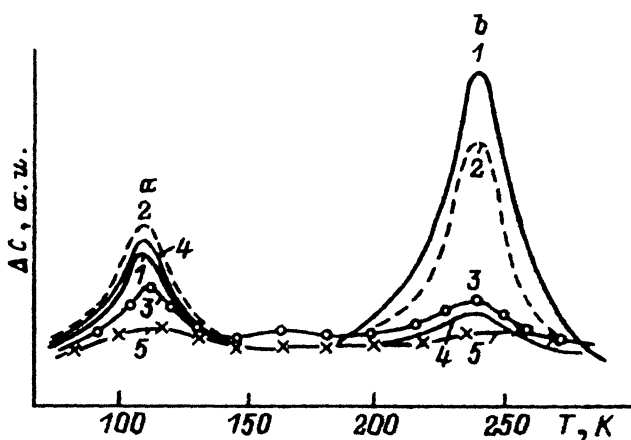


Рис. 6. Спектры DLTS в  $Si(Ni)$ .  $E_c - 0.2$  эВ (а),  $E_c - 0.41$  эВ (б). 1 —  $Si$  (БЗП); 2, 3 —  $Si$  (Чохр.); 4 —  $Si$  со слоем кислорода ( $\geq 100$  мкм); 5 —  $Si$  с частицами второй фазы  $SiO_2$ .  $N_O \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{Ni}^{o,a} = 6.0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (1);  $8.2 \cdot 10^{17}$ ,  $4.2 \cdot 10^{13}$  (2);  $1.4 \cdot 10^{18}$ ,  $1.7 \cdot 10^{13}$  (3).

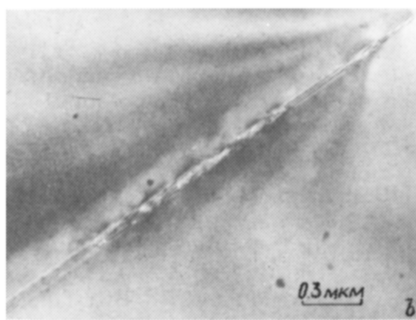
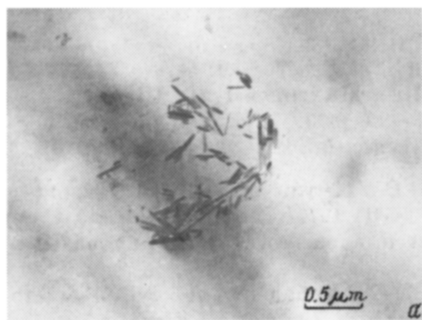


Рис. 7. Дефекты структуры в Si (Ni) после медленного ( $\sim 200^\circ \text{ C/ч}$ ) (a) и быстрого ( $\sim 10^4 \text{ }^\circ \text{ C/ч}$ ) (b) охлаждения.

другого, связанного в виде частиц  $\text{SiO}_2$ , состояния кислорода. В таких образцах оба уровня ( $E_c - 0.2$  и  $0.4$  эВ) отсутствуют совершенно, т.е. частицы  $\text{SiO}_2$  являются геттерами для обоих состояний никеля в кремнии (рис. 6).

Еще одним важным моментом, отличным от системы  $\text{Si}(\text{Mn})$ , является полное нарушение прозрачности в ИК-области спектра в кристаллах  $\text{Si}(\text{Ni})$ , подвергнутых закалке. Одной из возможных причин этого могут быть значительные изменения в решетке с нарушением совершенства структуры. По данным рентгеновской топографии, эффективное образование частиц второй фазы не зависит от скорости охлаждения. Действительно, методом ПЭМ выявлено в кристаллах с медленным охлаждением наличие частиц второй фазы ( $\text{NiSi}_2$ ), распределенных достаточно равномерно с концентрацией  $N \sim 10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Кроме того, имеется второй тип дефектов — крупные дефекты упаковки, декорированные фазой, похожей на аморфные выделения (рис. 7, b). Быстрое охлаждение кристаллов после диффузии никеля приводит к неравномерному распределению кристаллической фазы по объему. Наблюдаются скопления частиц (рис. 7, a), разделенные расстоянием в 5–10 раз больше, чем в  $\text{Si}(\text{Ni})$ , после охлаждения с печью. Возможно, что именно эти дефекты определяют непрозрачность кристаллов после закалки. Более того, прослеживается согласованность кинетики их образования с состоянием углерода в кристаллах, что позволяет предположить участие углерода в образовании аморфной фазы в плоскости дефекта упаковки. Таким образом, на примере марганца и никеля показано, что поведение кремния при диффузионном легировании отражает его изначальное состояние.

Все вышесказанное позволяет утверждать, что изменение структурно-чувствительных свойств кремния (пластических, оптических, электрофизических) во многом определяется генетическими особенностями, заложенными в исходном материале. Учет более детальной информации о выращенных монокристаллах (скорость роста, количество и положение «фоновых» примесей) даст возможность более надежно прогнозировать поведение материала во время технологических циклов.

## Список литературы

- [1] Неймарк К.Н., Шейхет Э.Г., Литвинова Н.Ю., Фалькевич Э.С. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 2. С. 184-187.
- [2] Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Таланин И.Е., Малышев К.Л., Шейхет Э.Г., Фалькевич Э.С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1829-1833.
- [3] Гусева Н.Б., Шейхет Э.Г., Шпейзман В.В., Шульпина И.Л. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3192.
- [4] Воронков В.Б., Воронкова Г.И., Зубов В.В., Калинушкин В.П., Крынецкий В.В., Мурина Т.М., Прохорова А.М. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 6. С. 7-34.
- [5] Витман Р.Ф., Гусева Н.Б., Лебедев А.А., Ситникова А.А., Утамурадова Ш.Б. // ЖТФ. 1988. Т. 58. № 11. С. 2272-2274.
- [6] Абдурахманов К.П., Витман Р.Ф., Далиев Х.С., Лебедев А.А., Утармурадова Ш.Б. // ФТП. 1985. Т. 19. № 6. С. 1158-1159.
- [7] Витман Р.Ф., Гусева Н.Б., Лебедев А.А., Таптыгов Э.С. // ФТП. 1989. Т. 23. № 5. С. 919-921.
- [8] Гусева Н.Б., Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Трапезникова И.Н., Тучкевич В.М., Шульпина И.Л. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1385-1388.

Физико-технический институт  
им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
22 сентября 1993 г.