

# Рентгенодифракционные исследования особенностей кинетики роста кислородосодержащих преципитатов в Cz-кремнии

© Н.Н. Новиков, П.А. Теселько, О.В. Михалюк

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,  
01033 Киев, Украина

E-mail: peter@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 25 мая 2006 г.)

Методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии выполнено исследование процесса образования и роста дефектов (преципитатов и дислокационных петель) при изотермическом распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в выращенном методом Чохральского кремнии. Установлено, что рост кислородосодержащих преципитатов происходит за счет протекания диффузионных процессов, а образование дислокационных петель связано как с процессами коагуляции внедренных атомов кремния, так и с выдавливанием петель напряжениями, создающимися в окрестности преципитатов.

PACS: 61.72.Cc, 61.10.Nz

## 1. Введение

Известно, что большую часть монокристаллического кремния, предназначенного для изготовления полупроводниковых приборов, например интегральных схем, производят методом Чохральского. В кристаллах, выращенных этим методом, обычно содержится в виде твердого раствора среди других фоновых примесей до  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  атомов кислорода. Проблема кислорода на протяжении всего времени развития ростовой технологии остается весьма актуальной, так как это основная примесь, определяющая не только некоторые электрофизические (термостабильность времени жизни, образование термодоноров и акцепторных комплексов и т.п.), но и структурные характеристики приборного кремния. В частности, при термообработках при температурах, когда подвижность атомов кислорода становится заметной, а его растворимость уменьшенной, кислород образует различные комплексы (преципитаты), рост которых обуславливается понижением свободной энергии кристаллов. Исследованию процессов возникновения и роста кислородосодержащих комплексов в кремнии посвящено много работ, среди которых особенное значение имеют прямые электронно-микроскопические исследования [1–4]. Авторы этих работ не только непосредственно наблюдали образованные в результате той или иной термообработки комплексы, но и смогли определить некоторые их кристаллографические, преимущественно ориентационные и конфигурационные параметры. Было установлено, что конфигурация дефектов полностью зависит от предыстории исследуемых кристаллов. Их предварительная термообработка является основным фактором, влияющим на образование и концентрацию тех или иных групп структурных несовершенств [4]. Последнее нашло теоретическое обоснование при рассмотрении температурной зависимости критического радиуса преципитата [5,6]. Образовавшиеся при данной температуре комплексы будут в дальнейшем

(при изменении температуры отжига) расти, если их радиус превышает критический [5].

Высокоразделяющая электронная микроскопия является мощным, но весьма сложным в экспериментальном отношении методом, в особенности если речь идет о наборе тех или иных численных статистических данных. Поэтому понятно стремление многих авторов использовать более простую методику исследований, например избирательное травление [5], инфракрасную спектроскопию [7], а в последнее время и рентгеновскую дифрактометрию [8,9]. Этот метод широко внедрен в практику изучения параметров кислородосодержащих преципитатов в кремнии со времени опубликования ряда теоретических работ, посвященных изучению динамического рассеяния рентгеновских лучей достаточно совершенными кристаллами [10–12]. К сожалению, авторы этих и всех упомянутых выше публикаций (в какой-то мере за исключением работы [5]) стремились исследовать зависимости параметров образующихся преципитатов в основном лишь от температуры отжига, используя фиксированное его время. Публикаций, где бы изучались кинетика изменения размеров и концентрации преципитатов со временем, нам неизвестно. В связи с этим представлялось интересным исследовать параметры роста кислородосодержащих преципитатов и изменения их концентрации со временем. При этом на основании данных, представленных в работе [4], была выбрана температура отжига образцов  $900^\circ\text{C}$ , при которой в результате первичного отжига кристаллов образуется наиболее простой спектр дефектов, а именно пластинчатые  $\text{SiO}_x$  преципитаты и совершенные дислокационные петли. Кинетика изменения размеров и концентрации этих дефектов изучалась в настоящей работе методом рентгеновской трикристалльной дифрактометрии. При этом методика измерений и расчетов исследуемых параметров преципитатов в основном соответствовала описанной в работе [9] с небольшими изменениями, указанными далее.

Для исследований были выбраны образцы, вырезанные со слитка Cz-кремния КЭФ-2.0 и отполированные в заводских условиях. Дополнительно перед измерениями они проходили химическую полировку со снятием поверхностного слоя толщиной около  $20 \mu\text{m}$ . Образцы имели рабочую поверхность (111) площадью  $5 \times 15 \text{ mm}$  при толщине  $0.7 \text{ mm}$ . Исследовалось брэгговское симметричное отражение  $\text{CuK}\alpha_1$  излучения от поверхности образцов. Интенсивность падающего пучка составляла примерно  $10^5 \text{ pulse/s}$ . Отжиги разной длительности (до  $70 \text{ h}$ ) выполнялись на воздухе с последующим удалением окисного слоя плавиковой кислотой.

## 2. Результаты исследований и их обсуждение

Дифрактограммы, полученные от образцов, прошедших отжиг на протяжении  $15 \text{ h}$  и более, имели обычный трехпиковый вид с достаточной для обработки интенсивностью диффузного, главного и побочного максимумов. В области средних углов отклонения образцов от брэгговского положения ( $\alpha > 20''$ ) пики интенсивности хорошо разделялись. С ростом  $\alpha$  их интенсивность падала. При малых временах отжига высота диффузного максимума была незначительной, на дифрактограмме практически наблюдалось лишь два максимума: главный и побочный (рис. 1).

Компьютерная обработка полученных дифрактограмм позволяла вычислить пиковую и интегральную интенсивности дифракционных максимумов для любых  $\alpha$  [9]. Известно [8,11,12], что при небольших размерах рассеивающих рентгеновское излучение центров (примерно до  $1 \mu\text{m}$ ) интегральная интенсивность диффузного пика описывается соотношением

$$R_{\Sigma}(\alpha) = \frac{I_{D\Sigma}}{I_0} = \frac{cC^2E^2m_0j(k_0)}{2\mu_0}. \quad (1)$$

Аналогично для главного пика получим

$$R_M = \frac{I_M}{I_0} = \frac{C^2|\chi_{\text{Hr}}|^2E^2}{4\sin^2 2\theta_B\alpha^2}, \quad (2)$$

где  $C$  — поляризационный фактор;  $E = \exp(-L)$  — статический фактор Дебая–Валлера;  $m$  — константа для (111) отражения кремния, равная  $0.169 \text{ cm}$ ;  $|\chi_{\text{Hr}}|$  — модуль Фурье-компоненты поляризуемости кристалла;  $\mu_0$  — коэффициент поглощения;  $\theta_B$  — угол Брэгга;  $j(k_0) = B(AR_0^2\alpha^2 - \ln R_0\alpha - b)$ , где  $B = B_C$ ,  $A = 2.081 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $b = 17.183$ , когда рассеивающими центрами являются кластеры, и  $B = B_D = 4.1036 \cdot 10^{30} R_0^4$ ,  $A = 4.252 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ,  $b = 16.835$  при рассеянии на дислокационных петлях. Если на основании полученных в [4] данных считать, что на ранней стадии отжига преципитаты имеют преимущественно сферическую форму, а по мере роста они становятся пластинчатыми и воспользоваться значением их среднегеометрического объема  $V_p = \sqrt{V_c V_n}$ , где  $V_c = 4/3\pi R_p^3$ ,

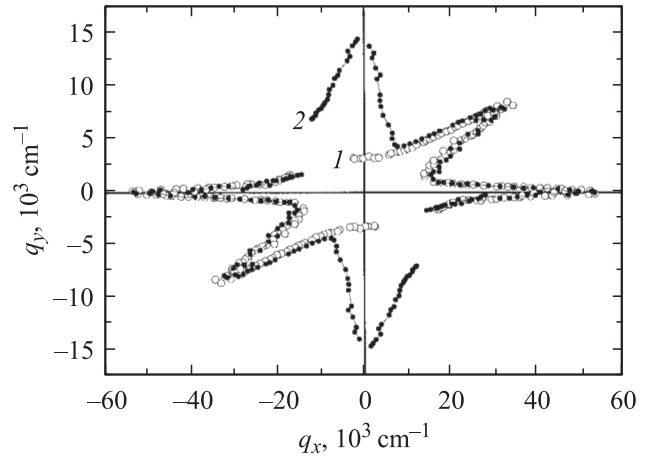


Рис. 1. Карты распределения интенсивности ( $44 \text{ pulse/s}$ ) в окрестности узла обратной решетки (111) для образцов, прошедших отжиг при  $900^\circ\text{C}$  в течение  $6$  (1) и  $50 \text{ h}$  (2).

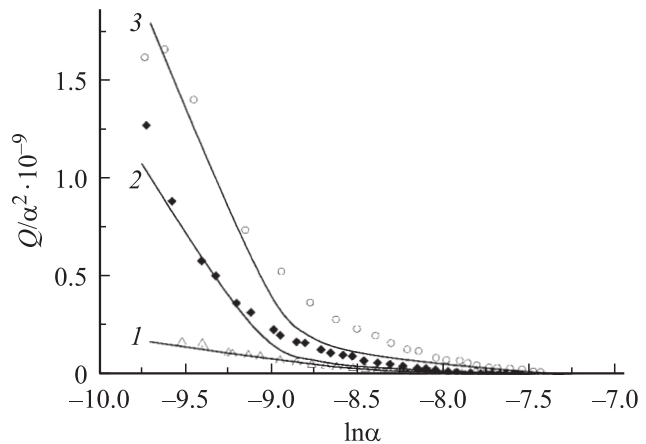


Рис. 2. Зависимость величины  $Q/\alpha^2$  от логарифма угла поворота образцов, прошедших отжиг в течение  $15$  (1),  $50$  (2) и  $70$  (3) h.

а  $V_n = \pi R_p^2 h_p$  при  $h_p \approx 6.08 \cdot 10^{-5} R_p^{0.4}$  [9], для значения  $B_C$  получим  $2.32 \cdot 10^{39} R_p^{5.4}$ , а объем преципитатов окажется равным  $V_p = 9 \cdot 10^{-3} R_p^{2.7}$ .

Тогда отношение интенсивностей диффузного и главного пиков составляет

$$Q = \frac{R_{\Sigma}(\alpha)}{R_M} = \frac{2cm_0 \sin^2 2\theta_B j(k_0)\alpha^2}{\mu_0 |\chi_{\text{Hr}}|^2}. \quad (3)$$

Очень важно, что последнее соотношение не зависит от  $I_0$  и может быть определено по одной и той же дифрактограмме. Следовательно, оно не должно зависеть от изменений  $I_0$  и геометрических неточностей установки образца на гониометре. По аналогии с методикой, описанной в [9], экстраполяция  $Q/\alpha^2$  на нулевое значение дает возможность оценить размеры кластеров  $R_C$  и дислокационных петель  $R_D$ , а наклон соответствующих прямых  $\frac{d(Q/\alpha^2)}{d \ln \alpha}$  — концентрацию этих дефектов  $c_C$  и  $c_D$ . Воспользовавшись полученными приближенными

Изменение размеров и концентраций преципитатов и дислокационных петель со временем отжига

$t, \text{h}$	$R_P \cdot 10^5, \text{cm}$	$c_P \cdot 10^{-7}, \text{cm}^{-3}$	$R_D \cdot 10^4, \text{cm}$	$c_D \cdot 10^{-8}, \text{cm}^{-3}$
15	2.81	9.7	2.05	0.96
30	3.78	2.4	2.36	0.78
50	4.85	1.28	2.90	2.25
70	6.01	2.18	3.24	2.63

значениями  $R_C$ ,  $R_D$ ,  $c_C$  и  $c_D$ , путем компьютерного сопоставления экспериментальных и вычисленных, исходя из соотношения (3), теоретических данных, были получены уточненные значения радиусов и концентраций преципитатов и дислокационных петель. При этом считалось, что интегральная интенсивность диффузного пика дифрактограмм является суммой интенсивностей рассеяния на дислокационных петлях и преципитатах:  $Q = Q_D + Q_P$ . На рис. 2 точки соответствуют экспериментальным данным, а сплошные кривые — результат вычислений при приведенных в таблице размерах и концентрациях дефектов. При этом не учитывается возможное распределение дефектов по размерам, что, по нашему мнению, вызывало несовпадение экспериментальных точек с теоретическими данными в области перегиба кривых. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что с увеличением времени отжига размеры дефектов и концентрация дислокационных петель растут. Концентрации преципитатов при больших временах отжига остаются по существу постоянными, так как они определяются начальными условиями, в основном температурой отжига [5].

Понятно, что в случае преципитатов процесс возрастания их размеров должен контролироваться диффузией атомов кислорода к кислородосодержащему центру. Тогда за время  $t$  при коэффициенте диффузии  $D$  в центре соберутся атомы кислорода с объема  $V = 4/3\pi r^3$ , где  $r = \sqrt{2Dt}$ . Если в единице объема кремния содержится  $\Delta n_0$  избыточных по отношению к пределу растворимости при данной температуре атомов кислорода, то в преципитат попадут  $V\Delta n_0$  атомов, в результате чего его объем станет равным  $V_D = V\Delta n_0 V_0$ , где  $V_0$  — объем, занимаемый одним атомом кислорода.

Следовательно,  $V\Delta n_0 V_0 = \sqrt{V_c V_n} = 9 \cdot 10^{-3} \pi R_P^{2.7}$ . Отсюда получим

$$R_P^{2.7} = 4.19 \cdot 10^2 \Delta n_0 V_0 (Dt)^{3/2}. \quad (4)$$

На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость  $\ln R_P$  от  $\ln t$ . Она достаточно хорошо описывается прямой с наклоном около 0.6, что соответствует формуле (4). Если принять, что  $\Delta n_0 \approx 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$  [13], а объем, относящийся к одному кислородному атому в структуре коззита, считать равным примерно  $50 \text{\AA}^3$ , то для  $D$  получим  $2 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ , что неплохо коррелирует с известными литературными данными для коэффициента диффузии кислорода в этой области температур

( $3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$  [14]). Использование изложенного выше подхода к представленным в работе [9] данным по температурной зависимости размеров преципитатов при постоянном времени отжига дает возможность оценить энергию активации диффузии кислорода в кремнии. Действительно, если  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ , то на основании формулы (4) зависимость  $\ln R_P$  от  $1/T$  должна быть линейной, а ее наклон определяет  $Q$ . По приведенным на рис. 4 данным получаем  $Q = 2.17 \text{eV}$ , значения этой величины при этом в [14] составляет  $2.44 \text{eV}$  [14].

Образование кислородных преципитатов приводит к упругим напряжениям в матрице кремния вследствие различия молекулярных объемов окисла и матрицы. Поэтому можно было ожидать изменений со временем отжига статического фактора Дебая–Валлера, характеризующего среднеквадратичные смещения атомов со своих равновесных положений. Полученные данные относительно интенсивности главного пика дифрактограмм дают возможность оценить эти изменения [9].

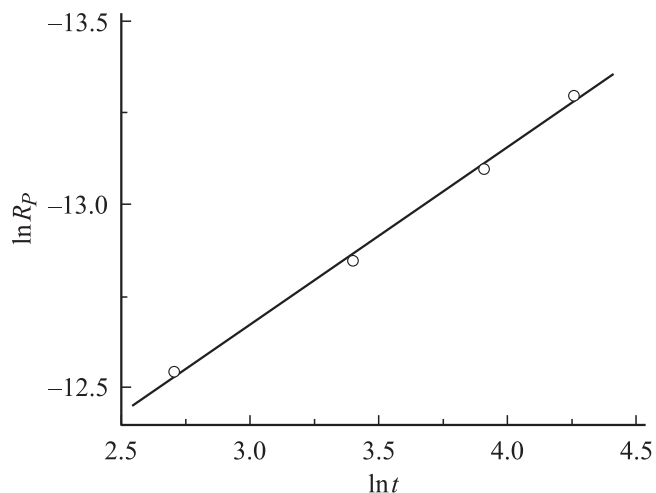


Рис. 3. Зависимость логарифма радиуса преципитатов от логарифма времени отжига.

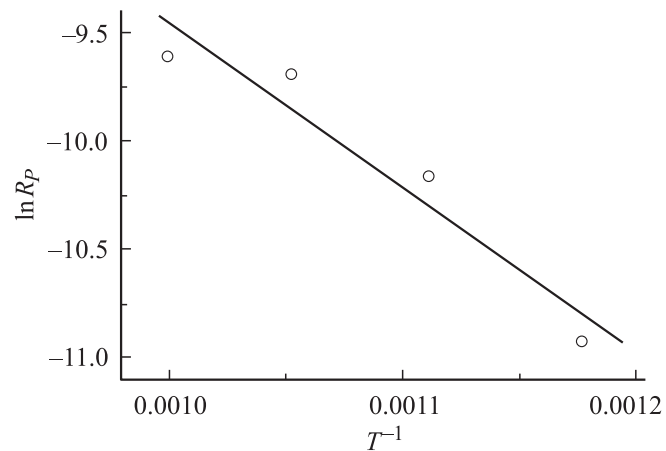
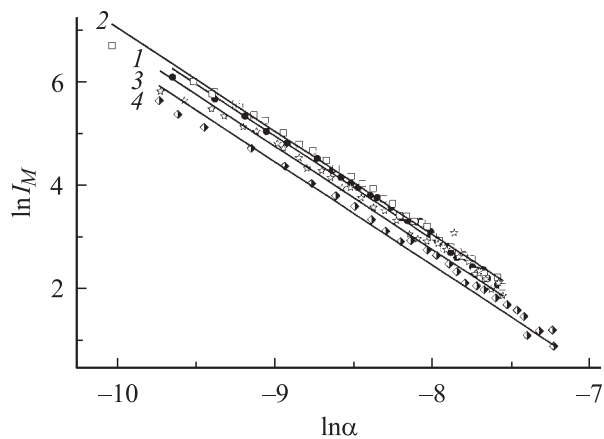
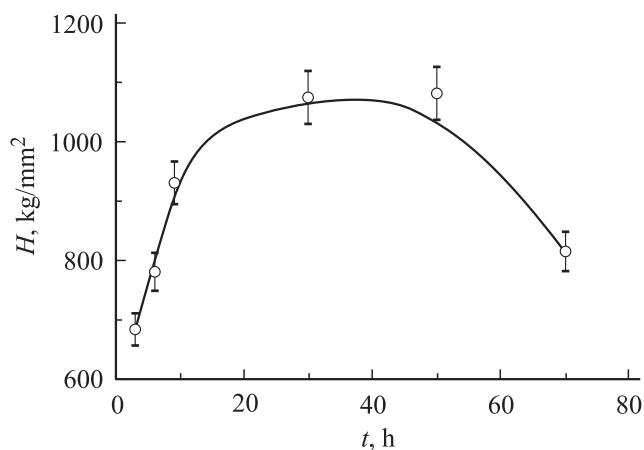


Рис. 4. Зависимость  $\ln R_P$  от  $1/T$ .



**Рис. 5.** Зависимость логарифма интенсивности главного пика от логарифма угла поворота образцов, отожженных в течение 3 (1), 15 (2), 50 (3), 70 (4) ч.



**Рис. 6.** Зависимость микротвердости кремния от времени отжига.

Поскольку по (2) при  $\alpha = \text{const}$   $\Delta \ln R_M = 2\Delta L$ , исходя из экспериментальных данных (рис. 5) были вычислены  $\Delta L$ . Оказалось, что возрастание этой величины со временем отжига небольшое, причем максимальное значение составляет 0.1. Последнее можно объяснить ослаблением упругих напряжений за счет эмиссии межузельных атомов кремния из преципитата в матрицу (примерно 0.5 атомов кремния на один присоединенный к преципитату атом кислорода [4]). Внедрения кремниевых атомов затем образуют в матрице совершенные дислокационные петли. Сравнивая соответствующие объемы, легко оценить концентрацию образовавшихся в таком процессе дислокационных петель. Она оказывается примерно в 4 раза меньше приведенной в таблице. Последнее, как нам кажется, связано с существованием параллельного рассмотренному процессу выдавливания дислокационных петель полем напряжений вблизи образовавшихся преципитатов. Такой механизм образования петель наблюдался методами электронной микроско-

пии [2,4]. Им, вероятно, обусловлено и возрастание концентрации петель со временем отжига.

Образование дислокационных петель и преципитатов, очевидно, должно было изменить механические характеристики кристаллов. Действительно, наблюдалось возрастание микротвердости кремния со временем отжига (рис. 6), однако интенсивность последнего была существенной лишь при небольших временах. С увеличением размеров дефектов прирост твердости со временем становится менее заметным, и экспериментальная кривая практически выходит на насыщение. Подобные изменения твердости в процессе распада твердых растворов характерны для многих веществ, например они наблюдаются при старении алюминиевых сплавов.

### 3. Выводы

В настоящей работе методом трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии выполнено исследование процесса образования и роста дефектов (преципитатов и дислокационных петель) при изотермическом распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в выращенном методом Чохральского кремнии.

Установлено, что рост кислородосодержащих преципитатов происходит за счет протекания диффузионных процессов, что подтверждается практическим совпадением вычисленных по экспериментальным данным коэффициента и энергии активации диффузии кислорода в кремнии с литературными значениями этих величин. Полученные данные свидетельствуют, что образование дислокационных петель при распаде твердого раствора кислорода связано как с процессами коагуляции внедренных атомов кремния, так и с их выдавливанием напряжениями, создающимися в окрестности кислородосодержащих преципитатов.

Образование дислокационных петель и преципитатов изменяет механические характеристики материала. В частности, твердость кристаллов возрастает примерно на 20%. Однако рост твердости происходит в основном на ранних стадиях отжига, когда размеры образовавшихся дислокационных петель и преципитатов невелики. В дальнейшем с возрастанием продолжительности отжига рост твердости прекращается.

### Список литературы

- [1] M. Reiche, J. Reichel, W. Nitzsche. Phys. Stat. Sol. (a) **107**, 851 (1988).
- [2] H. Bender, J. Vanhollemont. Phys. Stat. Sol. (a) **107**, 455 (1988).
- [3] W. Bergholz, W. Schroter. In: Proc. 7th Int. School „Defects in Crystals“/ Ed. E. Mizera. World Scientific, Szczyrk, Poland (1985). P. 196.
- [4] H. Bender. Phys. Stat. Sol. (a) **86**, 245 (1984).
- [5] K.E. Kelton, R. Falster, D. Gambaro, M. Olmo, M. Comara, P.F. Wei. J. Appl. Phys. **85**, 8097 (1999).
- [6] J. Vanhellemont, C. Claeys. J. Appl. Phys. **62**, 3960 (1987).

- [7] M. Stavola. *Physica B* **145**, 187 (1987).
- [8] S.I. Olikhovskii, V.B. Molodkin, E.N. Kislovskii, E.G. Len, E.V. Pervak. *Phys. Stat. Sol. (b)* **231**, 199 (2002).
- [9] В.А. Макара, Н.Н. Новиков, В.Д. Пацай. *ФТТ* **47**, 1792 (2005).
- [10] М.А. Кривоглаз. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. *Наук. думка, Киев* (1984). 288 с.
- [11] Е.Н. Гаврилов, Е.Н. Кисловский, В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский. *Металлофизика* **14**, 70 (1992).
- [12] В.Г. Барьяхтар, Е.Н. Гаврилова, В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский. *Металлофизика* **14**, 68 (1992).
- [13] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. Кислород в монокристаллах кремния. „Интерпресс ЛТД“, Киев (1997). 239 с.
- [14] J.C. Mikkelsen. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 336 (1982).