

УДК 621.315.592

Колебательные "реакции" в термообрабатываемом кремнии с участием фоновых примесей кислорода и углерода

© В.В. Лукьяница

Минский государственный медицинский институт (кафедра физики),
220116 Минск, Белоруссия

(Получена 19 сентября 2000 г. Принята к печати 25 сентября 2000 г.)

Представлены результаты исследования влияния температуры термообработки кремния (в интервале 750–1100°C продолжительностью 1 ч) на транспорт примесей кислорода и углерода между присутствующими в бездислокационных кристаллах *n*-Si примесно-дефектными скоплениями и матрицей кристалла. Выявленные немонотонные изменения концентраций кислорода и углерода в примесно-дефектных скоплениях интерпретированы как результат колебательных "реакций", проходящих в процессе аккомодации примесно-дефектных скоплений при изменении (увеличении) температуры кристалла. Оценены температурные границы таких колебательных "реакций".

1. Введение

Углубление понимания процессов дефектообразования в реальных кристаллах кремния связано с изучением природы и свойств сложных структурных нарушений типа дефектных скоплений [1–6]. Одним из видов таких нарушений являются не выявляемые селективным травлением примесно-дефектные скопления (ПДС), которые формируются в бездислокационных кристаллах при их выращивании [4]. Как предполагается [4,7], они представляют собой включения второй фазы в виде ядер, которые окружены упругими полями и примесной атмосферой, состоящей в основном из атомов кислорода и углерода. При существенном изменении температуры кристалла возможно нарушение равновесия между ПДС и матрицей кристалла, которое устраняется посредством последующей аккомодации ПДС. Механизмы аккомодации ПДС при низких и высоких температурах различны. При понижении температуры аккомодация ПДС происходит, как и при компенсации кристалла под действием облучения [8], за счет электрического взаимодействия (перезарядка дефектов, экранирование, изменение области пространственного заряда и т.п.). При повышении температуры кристалла аккомодация ПДС возможна в результате не только электрического взаимодействия, но и обмена веществом между ПДС и матрицей кристалла.

В связи с этим целью данной работы было изучение транспорта вещества между ПДС и матрицей кристалла в зависимости от температуры термообработки (ТО).

С учетом того, что при облучении бездислокационных кристаллов *n*-Si накопление кислородсодержащих (А-центры) и углеродсодержащих (комплексы ⟨межузельный углерод⟩–⟨узловой углерод⟩ C_i – C_s) радиационных дефектов (РД) в основном происходит в пределах ПДС [4,6], полученные для этих РД значения скоростей образования (η) использовались для оценки изменения содержания примесей кислорода и углерода в ПДС при ТО.

2. Методика

2.1. Кристаллы и образцы

Для основных экспериментов использовались образцы кремния размерами $12 \times 2.5 \times 2$ мм³, вырезанные из центральной части слитка. Слиток представлял собой бездислокационный монокристалл кремния *n*-типа проводимости диаметром 55 мм с удельным сопротивлением $\rho = 100$ Ом·см, выращенный со скоростью $V = 3$ мм/мин методом зонной плавки в атмосфере аргона ("зонный" *n*-Si). Содержание фоновых примесей кислорода и углерода определялось по спектрам инфракрасного поглощения на пластинах толщиной 5 мм и составляло соответственно $N_O = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³ и $N_C = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Контроль степени структурного совершенства образцов осуществлялся металлографическим методом после селективного травления поверхности.

В предварительных экспериментах, выполненных для апробации использованной методики, применялись также кристаллы кремния, полученные с помощью различных технологий: *n*-Si, выращенный методом зонной плавки (z) в вакууме (v), дислокационный (d) с небольшим содержанием дислокаций $N_d = 2 \cdot 10^4$ см⁻² — [*n*-Si(z, v, d)]; *n*-Si, выращенный методом зонной плавки в атмосфере аргона (a), бездислокационный (df) — [*n*-Si(z, a, df)]; *n*-Si, полученный на основе *n*-Si(z, a, df) методом ядерного легирования, — ядерно-легированный кремний (ЯЛК), или *n*-Si (ЯЛ); бездислокационный *n*-Si, выращенный по методу Чохральского (ch) вытягиванием из тигля ("тигельный") в атмосфере аргона, — [*n*-Si(ch, a, df)].

2.2. Термообработка и облучение образцов

Изохронная (в течение времени $t = 1$ ч) термообработка образцов проводилась на воздухе в интервале температур $T_{tr} = 750 - 1100^\circ\text{C}$ (с шагом 50°C) с последующим быстрым охлаждением (~ 100 град/с). После термообработки удалялся приповерхностный слой толщиной 100 мкм.

Термообработанные и исходные (контрольные) образцы облучались γ -квантами ^{60}Co с интенсивностью 350 Р/с при температуре $T_{\text{irr}} = 40^\circ\text{C}$.

2.3. Измерения и математическая обработка результатов

Экспериментальные данные по скорости образования РД (η) получены из измерений и математической обработки температурных (77–400 К) зависимостей коэффициента Холла и электропроводности образцов до и после их облучения. При измерении температурных зависимостей коэффициента Холла специальное внимание уделялось симметричности и качеству электролитически наносимых на образец никелевых контактов, омичность которых контролировалась по вольт-амперным характеристикам, предварительно измеренным в исследуемом температурном интервале на характеристографе. Для устранения возможного влияния электрических помех и неравновесных процессов в исследуемых кристаллах измерения температурных зависимостей коэффициента Холла проводились в экранирующей темной массивной cassette при медленном охлаждении и нагреве (после 5-минутной выдержки при азотной температуре время измерения составляло 1.5 ч при нагреве образца до комнатной температуры). Из температурных зависимостей коэффициента Холла вычислялись температурные зависимости концентрации носителей заряда, $n = f(T)$, с учетом температурной зависимости холл-фактора [9].

Искомые значения $\eta = N/\Phi$ определяли на линейных участках зависимостей концентрации дефектов N от потока облучения Φ , причем усреднялись величины η , полученные на трех образцах.

При этом принималось во внимание, что в n -Si комплексы C_i-C_s и А-центры имеют близкие энергетические уровни, приблизительно $E_c - 0.16$ эВ и $E_c - 0.18$ эВ [10]. Для раздельного определения концентраций этих РД была разработана компьютерная программа минимизации, в которой анализировались зависимости $n = f(T)$ на основании уравнения электронейтральности по двухуровневой модели. В этой программе реализованы методы Маркуардта, Пауэлла, Ньютона–Рафсона, наискорейшего спуска и скользящего спуска (флексилекс) [11,12], а поиск направления минимизации проводится по методу "золотого сечения" [13]. Программа позволяла определять пять параметров: разность концентраций мелких доноров и акцепторов ($N_D - N_A$), положение двух близких энергетических уровней E_1 и E_2 и раздельно их концентрации N_1 и N_2 . Согласно работе [14], анализ зависимостей $n = f(T)$, имеющих участок полного заполнения и(или) полного опустошения уровней дефектов, указанным методом приводит к однозначному определению параметров дефектов. В связи с этим исследуемые кристаллы облучались относительно небольшими потоками, чтобы зависимости $n = f(T)$ имели участок как полного заполнения, так и полного опустошения (рис. 1, кривая 2'). Каждая такая зависимость $n = f(T)$

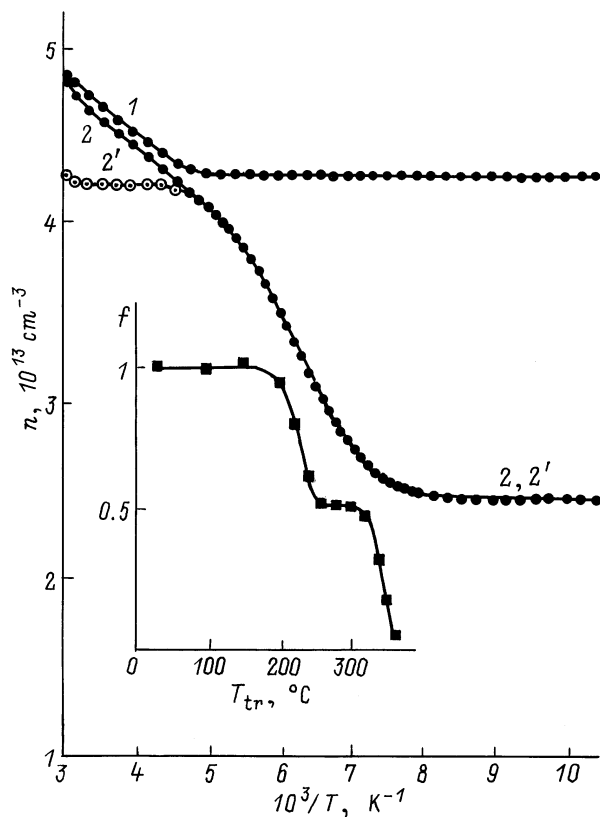


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в исходных (1) и облученных (2) образцах ЯЛК. $\Phi = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. 2' — результат обработки кривой 2. На вставке — зависимость доли f неотожженных дефектов с уровнями $E_c - (\sim 0.17 \text{ эВ})$ от температуры изохронного ($t = 15 \text{ мин}$) отжига.

содержит 73 экспериментальные точки, что обеспечивает достаточную статистическую достоверность используемой выборки.

Математическая обработка $n = f(T)$ включала два этапа. На первом проводилась "расчистка" кривых $n = f(T)$ в облученных образцах. Для этого сначала анализировались зависимости $n = f(T)$ в исходных и(или) термообработанных образцах (рис. 1, кривая 1), определялись параметры (энергетические уровни и концентрации) присутствующих в них электрически активных дефектов, вклад которых в температурное изменение n затем вычитался из $n = f(T)$ в облученных образцах (рис. 1, кривая 2). Последнее оправдано ввиду отсутствия взаимодействия между термо- и радиационными дефектами [15]. Полученная таким образом зависимость $n = f(T)$ (рис. 1, кривая 2') отражает влияние на температурное изменение n только РД и является предметом анализа на втором этапе. Этот этап начинается с разделения температурных интервалов перезарядки и вкладов (концентраций) РД с "глубокими", $E_c - (\geq 0.30 \text{ эВ})$, и относительно "мелкими", $E_c - (\sim 0.17 \text{ эВ})$, уровнями, а заканчивается установлением концентрационных соотношений комплексов $C_i - C_s$ и А-центров.

2.4. Апробация

Апробация программы минимизации на модельных кривых $n = f(T)$, рассчитанных для двух дефектов с близкими энергетическими уровнями, показала хорошие результаты для всех реализованных методов. При обachte реальных кривых наибольшую устойчивость (сходимость) проявили методы Маркуардта и Пауэлла, приводящие к практически одинаковым значениям определяемых параметров РД (комплексов C_i-C_s и А-центров). Вместе с тем метод Маркуардта оказался наименее "чувствительным" к выбору "стартовых" параметров. Поэтому именно он в сочетании с методом наименьших квадратов [16] использовался в качестве основного метода анализа $n = f(T)$, а остальные методы применялись как контрольные.

Кроме того, для выборочного контроля также использовалась дифференциальная методика [17] и данные по изохронному отжигу РД с уровнями $E_c - (\sim 0.17 \text{ эВ})$. В соответствии с дифференциальной методикой анализировалась полученная в результате численного дифференцирования зависимости $n = f(T)$ колоколообразная кривая $\varphi_H = f(F)$, где F — уровень Ферми. Как показано в [17], если полуширина зависимости $\varphi_H = f(F)$ равна $3.5kT$, то имеет место перезарядка одного типа дефектов. При наличии двух и более типов дефектов с близкими энергетическими уровнями полуширина кривой $\varphi_H = f(F)$ превышает $3.5kT$. В этом случае кривая $\varphi_H = f(F)$ анализировалась по методу наименьших квадратов на предмет долевого вклада и положения энергетических уровней этих дефектов. Что касается концентрации перезаряжающихся дефектов одного типа, то она равна учетверенной высоте кривой $\varphi_H = f(F)$ [17].

В таблице приведены результаты исследования накопления РД с уровнями $E_c - (\sim 0.17 \text{ эВ})$ в γ -облученных монокристаллах n -Si, полученных по различным технологиям (с различным содержанием кислорода N_O и ротовых дислокаций N_d).

Видно, что попытка разделить образующиеся в n -Si(z, v, d) дефекты на два типа приводит к одному и тому же значению глубины залегания уровней E_1 и E_2 : $E_1 \approx E_2 = E_c - 0.163 \text{ эВ}$. Согласно [10], этот уровень принадлежит комплексам C_i-C_s , полная концентрация которых $N_{C_i-C_s}$ в данном случае равна сумме концентраций N_1 и N_2 , приведенных в таблице ($N_{C_i-C_s} = N_1 + N_2$). Аналогичная ситуация ($E_1 \approx E_2$) имеет место в n -Si(ch, a, df) с той лишь, однако, существенной разницей, что в этом материале проявляется другой энергетический уровень, $E_c - 0.185 \text{ эВ}$, принадлежащий А-центрам [10], причем так же концентрация А-центров $N_A = N_1 + N_2$. В облученных кристаллах n -Si(z, a, df) и полученном на их основе ЯЛК выявляются оба этих РД (комплексы C_i-C_s и А-центры), надежно разрешаемые как по энергии уровней ($E_1 = E_c - 0.163 \text{ эВ}$, $E_2 = E_c - 0.185 \text{ эВ}$), так и по концентрациям N_1 и N_2 . При этом, как видно из таблицы, в ЯЛК значения N_1 и N_2 практически равны ($N_1 \approx N_2$).

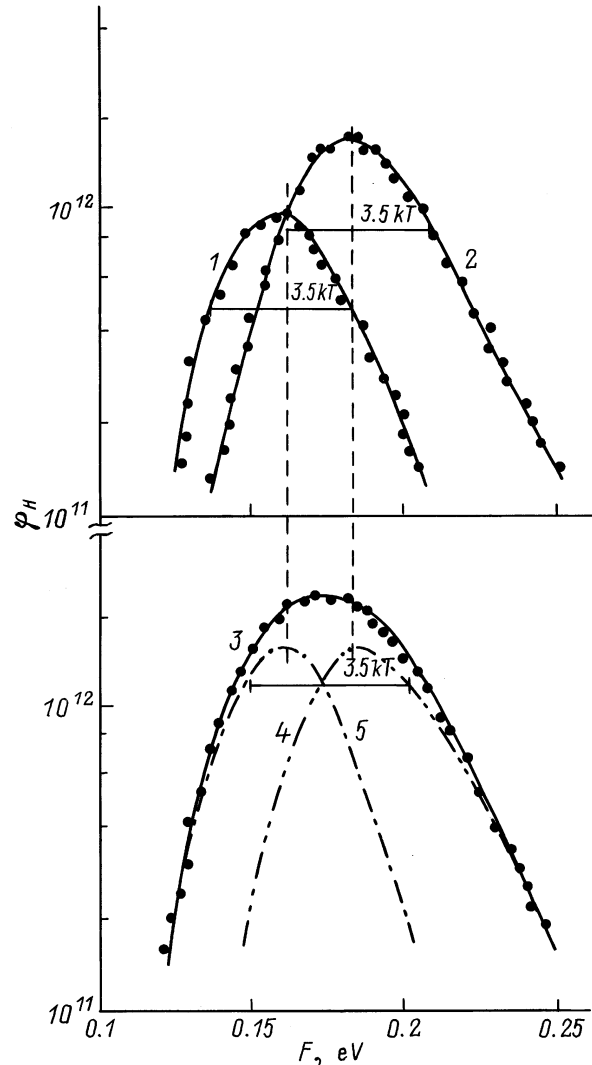


Рис. 2. Зависимости функции φ_H от энергии уровня Ферми F для облученных кристаллов n -Si(z, v, d) (1), n -Si(ch, a, df) (2) и n -Si(ЯЛ) (3); 4, 5 — составляющие кривой 3. Поток облучения Φ , см^{-2} : 1 — $9 \cdot 10^{15}$, 2 — $1.14 \cdot 10^{16}$, 3 — $2.24 \cdot 10^{16}$.

К такому же результату приводит и дифференциальная методика. Функции $\varphi_H = f(F)$ для n -Si(z, a, df) и ЯЛК имеют полуширину более $3.5kT$ (рис. 2, кривая 3), что свидетельствует о перезарядке двух близких по энергиям дефектов, парциальные вклады которых одинаковы (рис. 2, кривые 4 и 5) и которые по отдельности (для каждого из них полуширина $\varphi_H = f(F)$ равна $3.5kT$) наблюдаются в "зонном" n -Si(z, v, d) (комплексы C_i-C_s — рис. 2, кривая 1) и "тигельном" n -Si(ch, a, df) (А-центры — рис. 2, кривая 2).

Достоверность полученных результатов подтверждается независимыми данными по отжигу РД с уровнями $E_c - (\sim 0.17 \text{ эВ})$ в ЯЛК (см. вставку на рис. 1). Наблюдаемые две стадии отжига этих РД связаны с отжигом комплексов C_i-C_s ($T_{tr} = 180-260^\circ$) и А-центров ($T_{tr} = 300-360^\circ\text{C}$) [18]. Как видно, долевы

Характеристики кристаллов n -Si ($\rho \approx 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) и параметры образующихся в них при облучении дефектов

Материал	$N_O, \text{см}^{-3}$	$N_C, \text{см}^{-3}$	$N_d, \text{см}^{-2}$	$\Phi, \text{см}^{-2}$	$E_c - E_1, \text{эВ}$	$E_c - E_2, \text{эВ}$	$N_1, \text{см}^{-3}$	$N_2, \text{см}^{-3}$	$\eta_{C_i-C_s}, \text{см}^{-1}$	$\eta_A, \text{см}^{-1}$	$\eta_{C_i-C_s}/\eta_A$
n -Si(z, v, d)	$< 10^{15}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^{16}$	0.1631	0.1629	$1.41 \cdot 10^{13}$	$3.31 \cdot 10^{12}$	$4.14 \cdot 10^{-4}$	~ 0	∞
n -Si(z, a, df)	$3 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	~ 10	$2.7 \cdot 10^{16}$	0.1636	0.1851	$1.22 \cdot 10^{13}$	$3.92 \cdot 10^{12}$	$4.53 \cdot 10^{-4}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$	3.12
n -Si(ЯЛ)	$2 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	~ 10	$2.7 \cdot 10^{16}$	0.1634	0.1843	$7.81 \cdot 10^{12}$	$7.62 \cdot 10^{12}$	$2.89 \cdot 10^{-4}$	$2.82 \cdot 10^{-4}$	1.02
n -Si(ch, a, df)	$6 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$	~ 10	$7.36 \cdot 10^{16}$	0.1845	0.1847	$2.65 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{12}$	~ 0	$3.75 \cdot 10^{-4}$	~ 0

вклады этих дефектов одинаковы (по 50%), что хорошо согласуется с равенством $N_1 \approx N_2$, найденным из анализа $n = f(T)$ в ЯЛК по методу Маркуардта (см. таблицу) и по дифференциальной методике (рис. 2, кривые 4 и 5).

Другими словами, проведенная на различных кристаллах кремния апробация используемой методики показала ее надежность и достоверность получаемых с ее помощью результатов по раздельному определению концентрации РД с близкими энергическими уровнями.

Последнее, кстати, позволяет оценить соотношение скоростей образования комплексов C_i-C_s и А-центров в облученном n -Si, полученном по различным технологиям. На наш взгляд, это имеет самостоятельный интерес, и поэтому эти данные приводятся в трех последних столбцах таблицы. Как видно, в зависимости от технологии получения кристаллов и наличия в них дислокаций отношение скоростей образования комплексов C_i-C_s и А-центров $\eta_{C_i-C_s}/\eta_A$ может изменяться от очень большой величины (в n -Si(z, v, d), где $\eta_A \rightarrow 0$) практически до нуля (в n -Si(ch, a, df), где $\eta_{C_i-C_s} \rightarrow 0$). В n -Si(z, a, df) и полученном на его основе n -Si(ЯЛ) (таблица, строки 2 и 3) $\eta_{C_i-C_s}$ и η_A сопоставимы, а их отношение $\eta_{C_i-C_s}/\eta_A$ может составлять несколько единиц, уменьшаясь при переходе от стартового материала к ЯЛК, вероятно, в результате проводимой при получении ЯЛК технологической высокотемпературной обработки.

Заметим также, что в зонном "вакуумном" бездислокационном n -Si с $N_O \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ η_A может достигать 20% от $\eta_{C_i-C_s}$, а в тигельном n -Si иногда наблюдается образование комплексов C_i-C_s с небольшой скоростью — $\eta_{C_i-C_s} \leq 0.1\eta_A$, что обусловлено, на наш взгляд, различной термической предысторией кристаллов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны типичные температурные зависимости концентрации носителей заряда в исходных, термообработанных и облученных кристаллах, использованных в основных экспериментах. Из их анализа следует, что во всех образцах при облучении образуются три группы РД с уровнями $E_1 = E_c - 0.16 \text{ эВ}$, $E_2 = E_c - 0.18 \text{ эВ}$ и $E_3 = E_c - (\geq 0.40 \text{ эВ})$. С учетом данных по отжигу эти РД отнесены к комплексам (межузельный углерод)-(узловой углерод) C_i-C_s (уровень $E_c - 0.16 \text{ эВ}$) и А-центрам (уровень $E_c - 0.18 \text{ эВ}$),

а также к E -центрам (уровень $E_c - 0.42 \text{ эВ}$) и образующимся в существенно меньших концентрациях дивакансиям V_2 (уровень $E_c - 0.40 \text{ эВ}$), углеродно-кислородным дивакансиям COV_2 (уровень $E_c - 0.54 \text{ эВ}$) и др.

На рис. 4 приведены зависимости скоростей образования указанных РД от температуры предварительной термообработки кристаллов. Как видно, хотя $\eta_A \leq \eta_{C_i-C_s}$, но η_A и $\eta_{C_i-C_s}$ — величины одного порядка, тогда как скорость образования дефектов с уровнями $E_c - (\geq 0.40 \text{ эВ})$ $\eta_{0.40} \ll \eta_{C_i-C_s}$ и $\eta_{0.40} \ll \eta_A$ почти во всем интервале температур термообработки (кроме $T_{tr} = 1100^\circ\text{C}$). Видно также, что скорости образования вакансионных РД (А-центров, E -центров, V_2 , COV_2) выше в термообработанных кристаллах, чем в исходных. При этом характерным является тот факт, что все приведенные на рисунке зависимости имеют колебательный характер: η_A , $\eta_{C_i-C_s}$ и $\eta_{0.40}$ попеременно увеличиваются и уменьшаются с ростом температуры предварительной ТО. При этом наблюдаемые колебательные изменения $\eta_{C_i-C_s}$ (кривая 1) и η_A (кривая 2) происходят в противофазе, а η_A (кривая 2) и $\eta_{0.40}$ (кривая 3) — синфазно. При $T_{tr} > 1050^\circ\text{C}$ $\eta_{0.40}$ резко и существенно увеличивается до значений, сравнимых с $\eta_{C_i-C_s}$, а η_A соответственно уменьшается практически на такую же величину.

Полученные результаты могут быть интерпретированы с учетом того, что анизотропные поля упругих напряжений сжатия и растяжения вызывают миграцию первичных РД (вакансий V и межузельных атомов I) к ПДС. В пределах их примесной атмосферы, состоящей в основном из фоновых примесей кислорода и углерода, происходит эффективное комплексообразование с участием V и I [4,6]. Такое перераспределение свободных V и I между матрицей кристалла и ПДС приводит к низким значениям скорости образования E -центров η_E ($\eta_{0.40}$) и $\eta_{C_i-C_s}$ в матрице и относительно высоким η_A и $\eta_{C_i-C_s}$ в ПДС, где N_O и N_C достаточно велики. Именно этим обусловлены отмеченные соотношения $\eta_{0.40} \ll \eta_A$ и $\eta_{0.40} \ll \eta_{C_i-C_s}$.

В исходных образцах значительная часть свободных вакансий захватывается границей раздела (межузельное включение)-(матрица кристалла), где возможны их аннигиляция и "замораживание" [6,19]. Поэтому для нетермообработанных кристаллов характерно наблюдаемое в эксперименте (рис. 4) следующее соотношение: $\eta_{C_i-C_s} > \eta_A + \eta_{0.40}$. В термообработанных кристаллах геттерирующие свойства границы раздела выражены

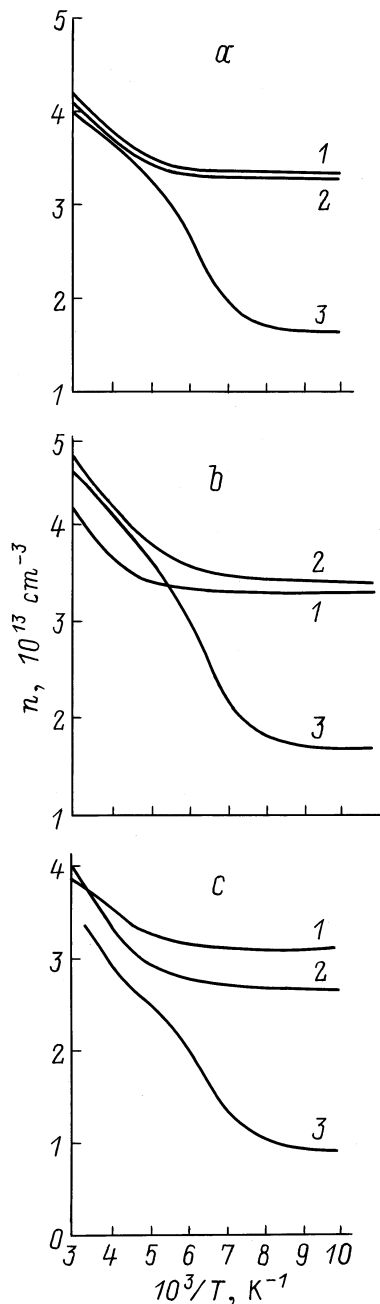


Рис. 3. Типичные температурные зависимости концентрации носителей заряда в исходных (1), термообработанных (2) и облученных (3) кристаллах n -Si (z, a, df). Температура термообработки T_{tr} , °C: a — 800, b — 1000, c — 1100. Поток облучения $\Phi = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

в меньшей степени (из-за примесного прилипания), а примесная атмосфера ПДС в большей степени обогащена кислородом. В силу этих причин наблюдается общая тенденция увеличения скоростей образования РД вакансионного типа в термообработанных кристаллах по сравнению с исходными (рис. 4, кривые 2 и 3). На фоне этой тенденции наблюдается колебательный характер накопления А-центров и вакансионных РД с

глубокими уровнями. Такой характер зависимостей η_A и $\eta_{0.40}$, по нашему мнению, связан с немонотонным изменением при ТО концентрации кислорода в примесной атмосфере ПДС. Происходящие одновременно с этим "противофазные" колебания $\eta_{C_i-C_s}$ свидетельствуют об обратном изменении концентрации углерода в примесной атмосфере ПДС. Другими словами, при ТО имеет место как бы углерод-кислородное "дыхание" ПДС. При последующем облучении это дыхание проявляется в немонотонном (колебательном) изменении скоростей образования РД, накапливающихся вблизи ПДС и содержащих в своем составе кислород (А-центры) и углерод (комплексы C_i-C_s). Кстати, наблюдаемые при этом синфазные изменения η_A и $\eta_{0.40}$ показывают, что по крайней мере один вид из образующихся вблизи ПДС РД с "глубокими" уровнями включает в свой состав атом кислорода (скорее всего это COV_2).

Принимая во внимание независимость вакансионного и межузельного каналов радиационного дефектообразования и противофазные изменения η_A и $\eta_{C_i-C_s}$, можно сделать заключение, что колебательный характер накопления А-центров и комплексов C_i-C_s с ростом температуры предварительной термообработки обусловлен более сложными процессами, чем изменение вероятности прямой аннигиляции первичных РД или эффективности захвата V скоплениями [20]. Тем не менее эти процессы имеют общую основу, о чем свидетельствует совпадение температур ТО, при которых температурные зависимости скоростей образования РД различной природы проходят через экстремальные точки (рис. 4, кривые 1–3).

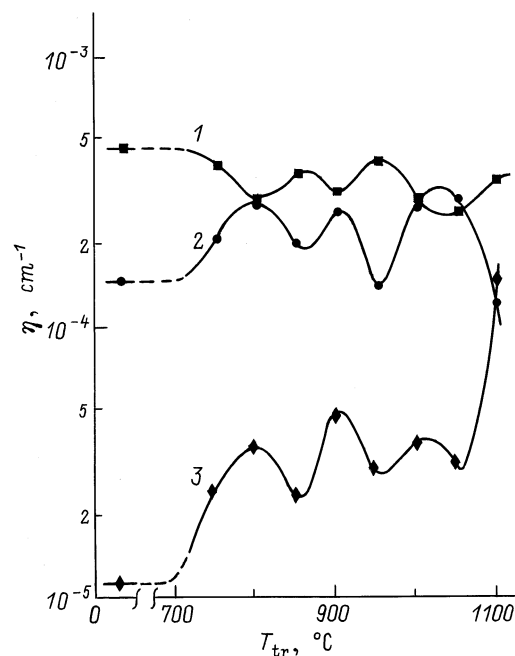


Рис. 4. Зависимости скоростей образования РД в зонном n -Si от температуры его предварительной термообработки ($t = 1 \text{ ч}$). Дефекты: 1 — комплексы $C_i - C_s$; 2 — А-центры; 3 — РД с уровнями $E_c - (\geq 0.40 \text{ эВ})$.

Сопоставим обнаруженный колебательный характер изменения концентраций кислорода и углерода в примесной атмосфере ПДС с литературными данными. В работе [21] применялся метод DLTS для исследования однородности распределения образующихся под действием электронного облучения (энергия электронов $E_e = 2.5$ МэВ) А-центров в исходных и термообработанных образцах тигельного *n*-Si. Установлено, что в исходном материале отсутствует зависимость от температуры измерения амплитуды пика DLTS, связанного с А-центрами. Однако уже после 1 ч предварительной термообработки при $T_{tr} = 600^\circ\text{C}$ такая зависимость проявляется, что трактуется как следствие появления в кристалле локальных скоплений А-центров. Последнее обусловлено образованием при ТО локальных областей кристалла, обогащенных кислородом. С увеличением времени прогрева (до $t = 10$ ч) локальное содержание кислорода и, следовательно, локальная концентрация А-центров увеличиваются, а затем ($t > 10$ ч) уменьшаются. Таким образом, по данным этой работы, локальная концентрация кислорода может как увеличиваться, так и уменьшаться с течением времени ТО.

На рис. 5 представлены типичные температурные зависимости концентрации носителей заряда в исходных (1), термообработанных (2) и облученных (3) кристаллах тигельного *n*-Si с удельным сопротивлением $\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ характеризуется тем, что в силу присущих ему определенных концентрационных соотношений легирующей (P) и фоновых (O, C) примесей ($N_O \gg N_C$, $N_O \gg N_P$) при его облучении преимущественно образуются А-центры [5], а вместо комплексов C_i-C_s формируются комплексы (межузельный углерод)-(межузельный кислород) (C_i-O_i) с энергетическим уровнем $E_v + 0.35 \text{ эВ}$ [22]. Кроме того, геттерирующие свойства ПДС по отношению к свободным вакансиям в таком материале выражены в меньшей степени, чем в зонном *n*-Si [6].

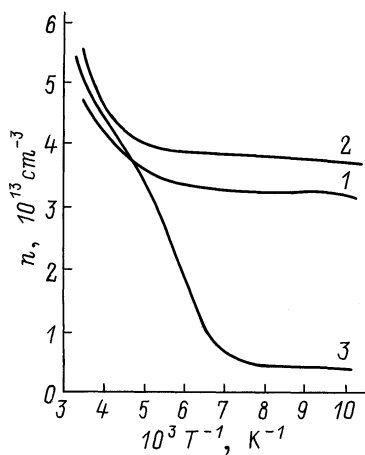


Рис. 5. Типичные температурные зависимости концентрации носителей заряда в исходных (1), термообработанных (2) и облученных (3) кристаллах тигельного *n*-Si. Температура термообработки $T_{tr} = 1000^\circ\text{C}$. Поток облучения $\Phi = 7.36 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

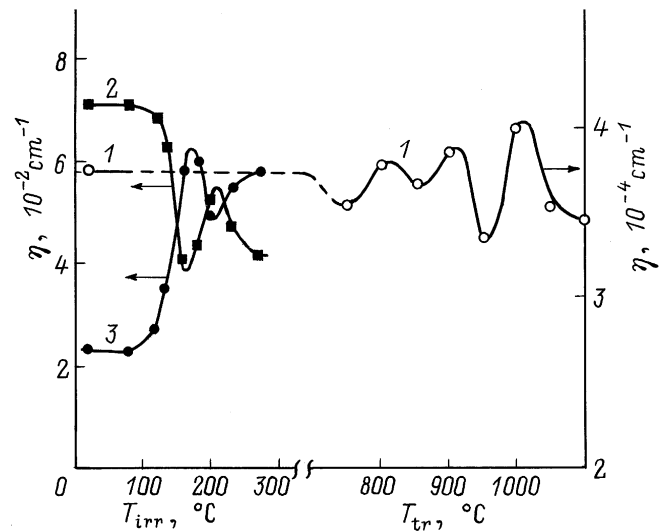


Рис. 6. Зависимости скоростей образования РД в *n*-Si ($\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) от температуры его предварительной термообработки T_{tr} (1) и температуры облучения T_{irr} (2, 3). Тип кремния: 1 — тигельный, (2, 3) — зонный. Облучение: 1 — γ -кванты ^{60}Co , $\Phi = 7.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; (2, 3) — электроны, $E_e = 3.5 \text{ МэВ}$, $\Phi = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Дефекты: (1, 3) — А-центры, 2 — комплексы $C_i - C_s$.

Тем не менее наши эксперименты на тигельном *n*-Si ($N_O = 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_C = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) показали (рис. 6, кривая 1), что в облученных образцах происходят колебания скоростей образования А-центров (т.е. N_O в ПДС) в зависимости от температуры предварительной термообработки ($T_{tr} = 750 - 1100^\circ\text{C}$, $\Delta T = 50^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч). По своему характеру эти колебания аналогичны колебаниям η_A в исследованном зонном *n*-Si (рис. 4, кривая 2). Отсюда следует, что независимо от метода выращивания бездислокационного *n*-Si при его термообработке имеет место взаимодействие включений и фоновой примеси кислорода, при котором происходят колебания локальной (в ПДС) концентрации кислорода как с ростом температуры, так и с течением времени ТО. Надежно зафиксировать изменения N_C в пределах ПДС в тигельном *n*-Si использованным методом затруднительно, так как в этом материале образующиеся C_i в основном участвуют, как уже отмечалось, в формировании комплексов C_i-O_i , энергетический уровень которых находится в нижней половине запрещенной зоны и поэтому не проявляется в холловских измерениях концентрации носителей заряда в кристаллах *n*-типа проводимости.

Согласно работе [23], в кремнии с содержанием кислорода $N_O = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ обнаружена колебательная реакция перестройки дефектов с уровнем $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ (А-центров) в дефекты с уровнем $E_c - 0.34 \text{ эВ}$. Отмечается, что при ТО γ -облученных кристаллов в интервале температур $100 - 200^\circ\text{C}$ А-центры перестраиваются в дефекты с уровнем $E_c - 0.34 \text{ эВ}$, а при температуре $> 200^\circ\text{C}$ наблюдается обратная перестройка. Процесс полной взаимной перестройки интерпретируется авто-

рами изменением конфигурации дефектов (их бистабильностью). При этом существенным для возникновения колебаний является связывание А-центром некоторого подвижного компонента M с последующим его высвобождением. Судя по энергии активации процесса перестройки (~ 0.7 эВ), которую в первом приближении можно соотнести с энергией миграции (E_m) дефекта M , авторы делают заключение, что в качестве подвижного M -дефекта может выступать атом углерода ($E_m = 0.8$ эВ). С этой точки зрения выявленные нами колебательные изменения скоростей образования основных РД (η_A , $\eta_{C_i-C_s}$ и $\eta_{0.40}$) с ростом температуры предварительной ТО можно интерпретировать как следствия колебательных "реакций" по установлению равновесия между матрицей кристалла и ПДС (их аккомодацией) с участием технологических примесей кислорода и углерода в качестве подвижных M -компонентов. В этом случае ПДС следует рассматривать как сложные мультитабильные дефекты, конфигурация которых может изменяться при изменении температуры кристалла. Не исключено, что с ростом температуры ТО происходит вращательное движение ядер ПДС, которое сопровождается последующей аккомодацией ПДС путем обмена веществом (атомами углерода и кислорода) между ПДС (границей раздела включение–матрица) и матрицей кристалла.

В работе [24] обнаружены немонотонные (на наш взгляд, колебательные) изменения электрофизических свойств кремния, его коэффициента линейного расширения при нагреве кристаллов в интервале температур $T_{tr} = 200–1000^\circ\text{C}$. Наблюдаемые изменения, по мнению авторов [24], обусловлены структурными превращениями в кремнии, протекающими при изменении температуры. Однако если предположить, что эти изменения также связаны с углерод-кислородным дыханием ПДС, то нижняя граница этого процесса может находиться в пределах $250–300^\circ\text{C}$. Кстати, в этой же области температур начинаются дефектные перестройки, приводящие к радиационно-стимулированному образованию термодоноров-I в зонном кремнии [4]. По данным наших дополнительных экспериментов (рис. 6, кривые 2, 3), эта нижняя граница уменьшается до 100°C , если одновременно сочетать ТО и облучение, т. е. проводить "горячее" облучение кремния или, точнее говоря, ТО в условиях облучения.

С другой стороны, область температур ТО, в которой наблюдается дыхание ПДС (рис. 4), ограничена сверху температурой 1050°C , выше которой уже начинается "распад" ПДС с потерей их геттерирующих свойств [25]. Поэтому при $T_{tr} > 1000^\circ\text{C}$ начинает уменьшаться эффективность перераспределения генерируемых излучением вакансий между ПДС и матрицей кристалла, в силу чего резко уменьшается скорость накопления А-центров вблизи ПДС (рис. 4, кривая 2) и соответственно резко увеличивается η_E в матрице кристалла (рис. 4, кривая 3).

4. Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующее общее заключение. При посткристаллизационном охлаждении от температуры плавления кремния аккомодация образующихся ПДС полностью не успевает произойти и продолжается при последующем облучении или термообработке за счет притока первичных РД или посредством транспорта примесей кислорода и углерода из ПДС в матрицу кристалла и в обратном направлении. При этом ПДС можно рассматривать как мультитабильные образования, способные переходить при внешних радиационно-термических воздействиях из одной пространственной конфигурации в другую. Происходящая при этом аккомодация ПДС сопровождается колебательными "реакциями" с участием фоновых примесей кислорода и углерода в роли подвижных компонентов. Оценены нижняя ($\sim 100^\circ\text{C}$) и верхняя ($\sim 1050^\circ\text{C}$) границы температурного интервала, в котором такие колебательные "реакции" могут происходить.

Автор выражает благодарность Т.А. Холопице за помощь при разработке и отладке компьютерной программы минимизации.

Список литературы

- [1] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, Б.В. Зубов, В.П. Калинушкин, Е.А. Климанов, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров. ФТП, **13**, 846 (1979).
- [2] Р.Ф. Витман, Н.А. Витовский, А.А. Лебедев, Т.В. Машовец, Л.В. Налбандян. ФТП, **24**, 45 (1990).
- [3] А.Н. Бузынин, С.Е. Заболотский, В.Н. Калинушкин, А.Е. Лукьянов, Т.М. Мурина, В.В. Осико, М.Г. Плоппа, В.М. Татаринцев, А.М. Эйдензон. ФТП, **24**, 264 (1990).
- [4] I.I. Kolkovskii, P.F. Lugakov, V.V. Lukjanitsa, V.V. Shusha. Phys. St. Sol. (a), **118**, 65 (1990).
- [5] В.В. Емцев, Г.А. Оганесян, К. Шмальц. ФТП, **27**, 1549 (1993).
- [6] И.И. Колковский, В.В. Лукьяница. ФТП, **31**, 405 (1997).
- [7] I.I. Kolkovskii, P.F. Lugakov, V.V. Shusha. Phys. St. Sol. (a), **127**, 103 (1991).
- [8] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница, Ю.М. Покатило. ФТП, **19**, 2014 (1985).
- [9] H.J. Stein, F.L. Vook. Phys. Rev., **163**, 790 (1967).
- [10] А.Г. Литвинко, Л.Ф. Макаренко, Л.И. Мурин, В.Д. Ткачев. ФТП, **14**, 776 (1980).
- [11] Н. Дрейпер, Г. Смит. *Прикладной регрессионный анализ* (М., Статистика, 1973).
- [12] Д. Химмельблау. *Прикладное нелинейное программирование* (М., Мир, 1975).
- [13] Д. Мак-Кракен, У. Дорн. *Численные методы и программирование на Фортране* (М., Мир, 1977).
- [14] М.И. Кривов, Е.А. Попова, Е.В. Малисова. Изв. вузов. Физика, **6**, 156 (1973).
- [15] В.Б. Неймаш, Т.Р. Саган, В.М. Цмоць, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. ФТП, **25**, 1857 (1991).
- [16] Д. Химмельблау. *Анализ процесса статистическими методами* (М., Мир, 1973).
- [17] H.I. Horffman. Appl. Phys., **19**, 307 (1979).

- [18] Н.Г. Колин, П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница, А.А. Стук. Изв. вузов. Физика, **33**, 98 (1990).
- [19] И.И. Колковский, П.Ф. Лугаков, В.В. Шуша. Изв. вузов. Физика, **31**, 128 (1998).
- [20] А.В. Васильев, С.А. Смагулова, С.С. Шаймеев. ФТП, **19**, 952 (1985).
- [21] И.В. Антонова, А. Мисюк, В.П. Попов, С.С. Шаймеев. ФТП, **31**, 998 (1997).
- [22] L.I. Murin. Phys. St. Sol. (a), **101**, k107 (1987).
- [23] П.В. Кучинский, В.М. Ломако, Л.Н. Шахлевич. ФТП, **22**, 1213 (1988).
- [24] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова, А.Р. Регель, Ю.Н. Таран, Г.Г. Тимошина, К.И. Узлов, Э.С. Фалькевич. ФТП, **25**, 588 (1991).
- [25] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **26**, 1509 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Oscillatory "reactions" in a thermally treated silicon with the participation of background oxygen and carbon impurities

V.V. Lukjanitsa

Belarussian State Medical Institute,
220116 Minsk, Belarus

Abstract Results on the effect of Si thermal treatment temperature (750–1100°C, 1 h) on the transport of oxygen and carbon impurities between impurity-defect agglomerations and crystal matrix in dislocation-free crystals are presented. The revealed nonmonotonic changes of oxygen and carbon concentration of impurity-defect agglomeration were interpreted as those resulting from the oscillatory "reactions" occurring during accommodation of the impurity-defect agglomerations with changing (increasing) crystal temperature. Temperature limits of the oscillatory "reactions" are estimated.