

## ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ МИКРОПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ

Г. А. Калюжная, С. П. Кузнецов, И. В. Мешков,  
А. Д. Перекрестенко, З. А. Сальник

*С помощью рассеяния очень холодных нейтронов проведено исследование микропреципитатов в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского и отличающихся тепловой историей. Показано, что преципитаты могут являться гетерогенными центрами зарождения кислородосодержащих термодоноров. Предложена модель образования термодоноров.*

Рассеяние очень холодных нейтронов (ОХН) на неоднородностях является прямым экспериментальным методом обнаружения и исследования микронеоднородностей размером 1 — 100 нм в твердом теле /1/. С помощью рассеяния ОХН в промышленных бездислокационных монокристаллах р-Si, выращенных методом Чохральского и легированных бором до концентраций  $10^{16} — 10^{19}$  ат·см<sup>-3</sup>, были обнаружены микропреципитаты с характерными размерами 6 — 12 нм с концентрацией  $10^{14} — 10^{15}$  см<sup>-3</sup> /2/. Параметры микропреципитатов не зависели от концентрации бора. Мы предположили, что на возникновение и развитие микропреципитатов в таких кристаллах существенное влияние оказывают условия их роста. Для проверки этого предположения в настоящей работе методом ОХН проведено экспериментальное исследование микропреципитатов в монокристаллах Si, выращенных методом Чохральского и отличающихся тепловой историей, понимаемой как *in situ* — отжиг, которому подвергается каждая часть кристалла во время охлаждения в печи выращивания.

Образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластины с полированными поверхностями, были вырезаны из бездислокационных монокристаллов Si диаметром 100 мм марки КДБ-12 (табл. 1). Концентрация бора, определенная электрофизическим методом, составляла  $\sim 10^{15}$  ат·см<sup>-3</sup>. Образцы № 1, 2, 3 представляли собой пластины  $\varnothing 60$  мм, а образец № 4 имел форму прямоугольника с размерами  $50 \times 40$  мм<sup>2</sup>. Удельное сопротивление  $\rho$  измерялось на верхних и нижних поверхностях образцов с шагом 10 мм. Образцы № 1, 2, содержащие высокую концентрацию кислорода  $\sim 10^{18}$  ат·см<sup>-3</sup>, были вырезаны из одного слитка длиной 700 мм. Образец № 1 был вырезан на расстоянии 50 мм от начала слитка, т.е. выращен в режиме медленного охлаждения в течение 7 часов от 1400 до 500 °С, из них в течение 4 часов в интервале от 800 до 500 °С. Образец № 2 был вырезан на расстоянии 460 мм от начала слитка, т.е. выращен в режиме более быстрого (в течение 3 часов) охлаждения, при этом в интервале 800—500 °С образец охлаждался в течение 0,5 часа. Таким образом, образцы № 1 и № 2 при одинаковом содержании

Т а б л и ц а 1

## Характеристики исследованных образцов кремния

Параметры	Номер образца			
	1	2	3	4
Вес/длина слитка из ко- торого вырезан образец, кг/мм	16/700	16/700	24/800	24/800
Расстояние образца от начала слитка, мм	50	460	305	350
Время пребывания образца в интер- вале 800—500 °С во время роста, час	4	0,5	3	3
Концентрация кислорода, $10^{17}$ ат·см <sup>-3</sup>	10,5	10,5	4,5	10,8
Уд. сопротивле- ние $\rho$ , Ом·см	13 (край) 8,2(центр)	11 (край) 11,6(центр)	11,6	3000
Толщина, см	1,010	0,995	1,017	1,147
Концентрация преципитатов, $10^{14}$ см <sup>-3</sup>	2,5	4,5	6,8	2,2
Диаметр пре- ципитатов, нм	8,8	8,2	7,4	9,4
Объемная доля пре- ципитатов, * %	0,009	0,013	0,015	0,009

\* Отношение объема преципитатов к объему образца.

кислорода имели разную тепловую историю, отличались временем и температурой отжига во время роста.

Образцы №3 и 4 были вырезаны из двух слитков, отличающихся содержанием кислорода, на одинаковом расстоянии от начала слитка из средней части. Режимы роста, вес и длина слитков одинаковы, т.е. образцы имели одну и ту же тепловую историю. При одинаковых режимах охлаждения образцов, включающих отжиг в течение 3 часов в температурном интервале образования термодоноров (800—500 °С), образцы № 3 и 4 резко отличались по удельному сопротивлению. В дальнейшем все образцы не подвергались какой-либо тепловой обработке. Важно

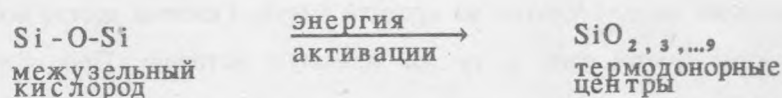
отметить, что образец № 4 был единственным из монокристаллов, перешедшим в высокоомное состояние с  $\rho \approx 3000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  во время роста.

При пропускании через образцы ОХН с длиной волны  $> 4 \text{ нм}$  на времяпролетном спектрометре /1/ во всех образцах были обнаружены микропреципитаты. Анализ /1, 3/ показал, что форма этих микропреципитатов близка к сферической. Используя модель сферических рассеивателей мы оценили (табл. 1) их характерные размеры. Диаметры микропреципитатов оказались в диапазоне от 7,4 нм до 9,4 нм, а концентрации соответствовали значениям от  $2,2 \cdot 10^{14}$  до  $6,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Наименьшая концентрация микропреципитатов обнаружена в образце № 4, перешедшем в высокоомное состояние. Сравнение образцов № 1 и № 4 с одинаковой высокой концентрацией кислорода  $\sim 10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$  показывает, что при близких размерах и концентрациях микропреципитатов в них, различная тепловая история образцов определяет их существенно различные электрические параметры.

Согласно /4/, в кремнии с высоким содержанием кислорода  $\geq 10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$  при отжиге кристалла в температурном интервале 800—550 °С могут образовываться кислородосодержащие донорные центры. Этот случай реализуется в образце № 4, в котором, в отличие от образца № 3, существенно меньше концентрация кислорода. Поскольку установлено /4, 5/, что термодоноры в Si представляют собой комплексы  $O_n$ , где  $n$  может принимать значения от 2 до 9, то количество генерируемых при отжигах термодоноров зависит от параметров *in situ* — отжига кристалла с большим содержанием кислорода. Такие условия образования термодоноров оказались выполненными для образца № 4. Переход образца № 4, содержащего  $\sim 10^{15} \text{ дырок} \cdot \text{см}^{-3}$ , в высокоомное состояние с  $\rho = 3000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  указывает на образование термодоноров приблизительно в той же концентрации.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 1, показывает, что процесс образования термодоноров связан с увеличением размеров преципитатов при уменьшении их концентрации. Отсюда следуют два вывода: 1) микропреципитаты участвуют в кинетике образования термодоноров; 2) кислород играет большую роль в образовании микропреципитатов.

Можно предположить, что преципитаты, вернее, их поверхность, являются гетерогенными центрами зарождения термодоноров в условиях, когда пересыщение кислорода становится достаточно большим. Распад пересыщенных растворов на основе кислорода по схеме



приводит к тому, что на поверхности микропреципитатов из матрицы кристалла междузельный кислород переходит в электрически активное состояние  $\text{SiO}_{2,3,\dots,9}$  /4, 5/.

Совокупность полученных экспериментальных данных и результаты работы /5/ позволяют высказать предположение, что обнаруженные в образце № 4 микропреципитаты содержат кислород и имеют меньшую плотность, чем матрица. Описанный процесс является иллюстрацией того богатого набора твердотельных химических реакций, которые происходят в бездислокационных монокристаллах Si при их охлаждении. Сопоставление результатов настоящей работы с ранее выполненными исследованиями /2/ показало, что микропреципитаты в монокристаллах Si, выращенных методом Чохральского, называемые в литературе "ненаблюдаемыми" (или "первичными") /6/, обнаружены методом ОХН. Их концентрация  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  на много порядков превышает концентрацию любых типов ростовых микродефектов ( $10^6 - 10^8 \text{ см}^{-3}$ ), не зависит от концентрации легирующей примеси бора, а определяется концентрацией кислорода, поскольку в кристаллах с концентрацией кислорода  $\sim 10^{17} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$ , полученных бестигельной зонной плавкой, нам не удалось их обнаружить при чувствительности метода ОХН  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, в данной работе впервые методом рассеяния ОХН удалось обнаружить ранее ненаблюдавшиеся микровыделения. Эти микропреципитаты субатомных размеров возникают в результате распада пересыщенного раствора кислорода в Si и существенно определяют образование и развитие ростовых микродефектов вплоть до образования термодоноров при технологических и приборных операциях. Установлено, что преципитаты на основе кислорода могут являться гетерогенными центрами зарождения термодоноров. Предложена возможная модель процесса их образования.

Авторы благодарны А. И. Исакову за постоянный интерес к работе, В. С. Вавилову за полезные обсуждения, Б. М. Ибраеву и Ю. А. Лапушкину за помощь в проведении измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов А. В. и др. ФТТ, 26, 1585 (1984).
2. Ибраев Б. М. и др. Препринт ФИАН № 149, М., 1988.
3. Антонов А. В. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 10, 48 (1985).
4. Вавилов В. С. и др. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., Наука, 1990.
5. Воронкова Г. И., Головина В. Н. Silicon 90, Proc. Int. Conf., Rožnov pad Radhoště, 1990, v. II, p. 24.
6. Воронков В. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. Silicon 90, Proc. Int. Conf., Rožnov pad Radhoště, 1990, v. II, p. 53.

Поступила в редакцию 4 июля 1991 г.