

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ, МІКРОМЕХАНІЧНИХ ТА СТРУКТУРНИХ ЗМІН У КРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ З ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ ПІСЛЯ ЇХ ТЕРМООБРОБКИ В ОБЛАСТІ 700–1100°C

В. М. Цмоць¹, П. Г. Литовченко², Ю. В. Павловський^{1,2}, В. В. Войтович³, М. М. Лучкевич^{1,2}

¹Лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки НАН та МОН України
при Дрогобицькому державному педагогічному університеті імені Івана Франка,
вул. І. Франка, 36, м. Дрогобич, 82100,

²Інститут ядерних досліджень НАН України,
просп. Науки, 47, м. Київ

³Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, м. Київ

(Отримано 26 червня 2007 р.; в остаточному вигляді — 8 липня 2008 р.)

Досліджено зміни магнітних та мікромеханічних характеристик кристалів CZ-Si, легованих вуглецем та свинцем, які пройшли термічну обробку в діапазоні температур 700–1100°C. Вивчено розподіл дефектів, які утворюються при різних температурах відпалу. Запропоновано моделі інтерпретації одержаних експериментальних результатів. Установлено кореляцію між змінами магнітної сприйнятливості, мікротвердості та перебудовою структурних дефектів у кристалах після їх термообробки.

Ключові слова: магнітна сприйнятливості, мікротвердість, монокристалічний кремній, ізовалентна домішка.

PACS number(s): 07.85.Nc, 61.72.Dd

ВСТУП

Ізовалентні домішки викликають зацікавлення дослідників їхньою здатністю суттєво впливати на радіаційне та термічне дефектоутворення в кремнії, практично не змінюючи його вихідних характеристик. Механізм цього впливу пов'язують із внутрішніми механічними напруженнями, що виникають у кристалі внаслідок невідповідності ковалентних радіусів атомів домішок і власних атомів кремнію. Найліпше вивченими в цьому сенсі є домішки вуглецю, германію й олова [1–3]. А от вплив домішки свинцю, атоми якого мають найбільший ковалентний радіус серед ізовалентних домішок, на вихідні параметри та на утворення термічних і радіаційних дефектів у кремнії почали вивчати зовсім недавно [4–8].

У нашій роботі досліджено вплив ізовалентних домішок вуглецю та свинцю на магнітну сприйнятливості, мікротвердість та перебудову структурних дефектів у монокристалічному кремнії, який піддавали термообробці в інтервалі 700–1100°C. Отримані результати порівнювали з результатами, одержаними на зразках промислових стандартів кремнію марки КЕФ-2.

І. МЕТОДИКА ВИМІРЮВАНЬ І РОЗРАХУНКІВ

Для експерименту використано три групи зразків, вирошених методом Чохральського: зразки з підвищеним умістом вуглецю (n -Si [C]); леговані ізовалентними домішками вуглецю та свинцю (n -Si[C+Pb]) та КЕФ-2. Зразки підбирали з приблизно однаковою вихідною концентрацією вільних носіїв заряду (n). Ви-

хідні параметри досліджених зразків наведені в таблиці 1.

Термообробку (ТО) зразків проводили в трубчастій печі на повітрі при температурах 700–1100°C з інтервалом 50°C впродовж 5 годин із подальшим охолодженням на повітрі. Після ТО зі зразків знімали окисний шар товщиною не менше 20 мкм. Вважаємо, що термообробка на повітрі не впливає на формування об'ємних термічних дефектів у Si, оскільки автори [9] встановили, що окислення поверхні зразків під час ТО може приводити до додаткової генерації міжвузлових атомів кремнію з межі розділення окису кремнію і кремнієвої матриці в об'єм кристала лише при двостадійних термообробках із повторним відпалом при температурах вищих за 1100°C тривалістю понад 10 год.

Вимірювали магнітну сприйнятливості кристалів на вдосконаленій установці [10] у магнітних полях (0.3–4.0) кЕ при температурах 77 і 300 К. Максимальна похибка не перевищувала 1%. Для вимірювань МС готували зразки розміром $2 \times 3 \times 10$ мм³. Їх шліфували порошком М-7, полірували алмазною пастою з діаметром зерен 2 мкм та піддавали травленню в поліруючому травнику $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 4 : 1$.

Мікротвердість вимірювали за методом Віккерса на приладі ПМТ-3. Обчислення проводили за формулою

$$H_\mu = \frac{P}{F_{2V4}} = 2 \frac{P}{d^2} \sin \frac{\alpha}{2} = 1.854 \frac{P}{d^2} \text{ [ГПа]},$$

де — навантаження на індентор, H ; $\alpha = 136^\circ$ — кут при вершині алмазної пірамідки; d — розмір діагоналі відбитка, усереднений за горизонтальною й вертикальною, мм. Використано навантаження $= 1$ Н. Тривалість навантаження алмазної пірамідки на зразок 15 с. Із кожної грані знімали не менше 20 вимірів й обчислювали середні значення відбитків діагоналей.

Вивчали структурні дефекти і їхню перебудову при термообробках за допомогою металографічного інструментального мікроскопа типу МІМ-10. Перед фотографуванням зразки піддавали механічній обробці (шліфували порошком 7 мкм та полірували алмазною пастою 2 мкм) і хімічній у двох стадіях: спочатку в полірувальному травнику $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 4 : 1 - 5-10$ хвилин, а потім у вибіркового травнику $\text{HF} : \text{CrO}_3 = 1 : 1 - 20$ хвилин.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ІНТЕРПРЕТАЦІЯ

На рис. 1 наведено експериментальні залежності магнітної сприйнятливості зразків $\text{Si}[\text{C}]$ та $\text{Si}[\text{Pb}+\text{C}]$ від напруженості магнітного поля при кімнатній й азотній температурах. Ми встановили, що значення магнітної сприйнятливості промислових зразків монокристалічного кремнію, вирощеного методом Чохральського (КЕФ-2), $\chi = -11.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. Як видно з рисунка, значення магнітної сприйнятливості зразків $\text{Si}[\text{C}]$, одержані при азотній температурі, дещо відрізняються від МС промислових зразків у бік зменшення діамagnetизму, ми це пов'язуємо з підвищеною концентрацією ростових мікрodefektів (рис. 2, а). Магнітна сприйнятливість зразків $\text{Si}[\text{Pb}+\text{C}]$ виявилася такою ж, як і зразків КЕФ-2. Це пояснюємо корельованим розподілом атомів С і Pb (у вигляді нейтральних комплексів С-Pb), що приводить до взаємної компенсації деформаційних напружень, створюваних цими атомами у кристалі, і, як наслідок, зменшення концентрації ростових мікрodefektів (рис. 2, б).

Вимірювання залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля ($\chi(H)$) зразків $\text{Si}[\text{C}]$ та $\text{Si}[\text{C}+\text{Pb}]$ після термообробки в інтервалі $700-1100^\circ\text{C}$ показало, що термічна обробка приводить до зменшення діамagnetизму щодо вихідних зразків, із максимальним відхиленням при 900°C . На цих же зразках спостерігаємо незначну нелінійність залежностей $\chi(H)$. Зменшення діамagnetизму пояснюємо утворенням парамагнітних центрів під час ТО, а нелінійність $\chi(H)$ — їх магнітним упорядкуванням.

На рис. 3 наведено значення магнітної сприйнятливості в полі 4 кЕ ($\chi(4.0)$) від температури термообробки ($\chi(T_{\text{ТО}})$) зразків $\text{Si}[\text{C}]$ (крива 1), $\text{Si}[\text{C}+\text{Pb}]$ (крива 2) та КЕФ-2 (крива 3). Видно, що ТО зумовлює появу парамагнітного складника, який найсуттєвіше проявляється після віддалу при 900°C , як це спостерігалось на зразках промислових стандартів [11]. Порівнюючи залежності $\chi(T_{\text{ТО}})$ зразків з ізовалентними домішками зі зразками марки КЕФ-2, бачимо, що в них внесок парамагнітного складника є приблизно вдвічі більшим на всьому інтервалі термообробок. Слід зауважити, що введення парамагнітних центрів у зразках корелює з умістом у них оптично активного (атомарного) вуглецю: чим вища концентрація вуглецю, тим більше вводиться парамагнітних центрів (див. таблицю 1).

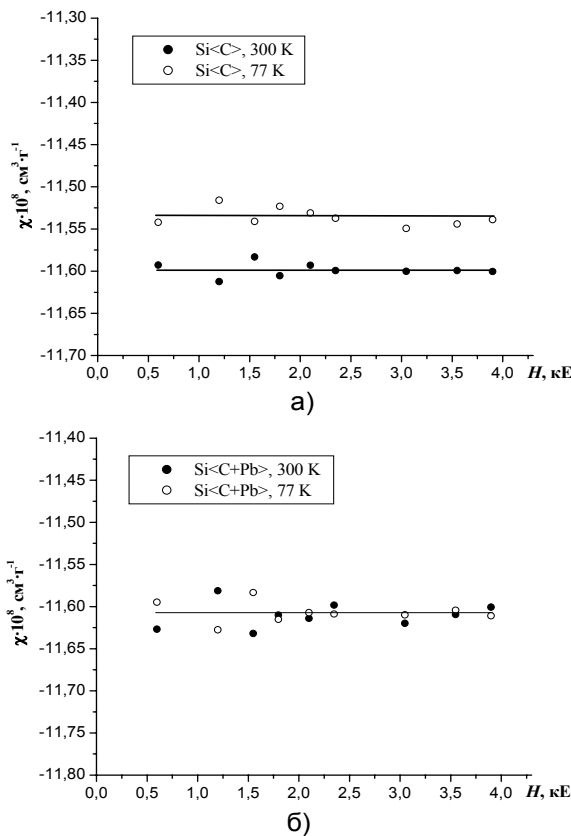


Рис. 1. Залежності магнітної сприйнятливості зразків $\text{Si}[\text{C}]$ (а) та $\text{Si}[\text{Pb}+\text{C}]$ (б) від напруженості магнітного поля.

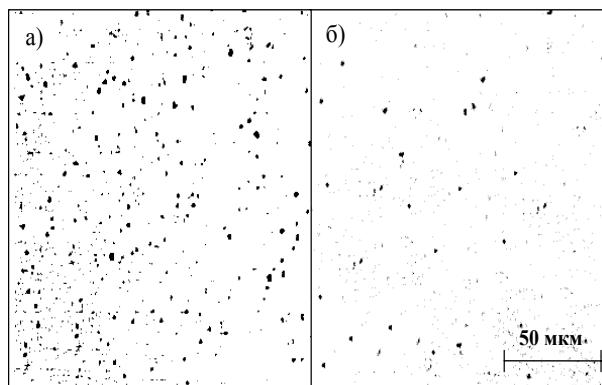


Рис. 2. Поверхні травлення зразків: контрольного $\text{Si}[\text{C}]$ (а) і легованого свинцем $\text{Si}[\text{C}+\text{Pb}]$ (б).

У працях [12, 13] зазначено, що магнітне поле та радіація (апроксимуючи на наш випадок — термообробка) можуть стимулювати розрив Si-Si , Si-H , Si-C , Si-P , Si-B зв'язків у SiO_x -преципітатах, що фіксувалося методами ЕПР і Оже-спектроскопії. Крім того, вважається, що вже під час утворення молекули SiO_2 генерується один міжвузловий атом кремнію [14]. Наслідком розриву зв'язків і наступної еволюції дефектної структури за рахунок міждефектних реакцій є утворення кластерів міжвузлових атомів кремнію. На

межі таких кластерів і SiO_x -преципітатів із кристалічною ґраткою кремнію виникають механічні напруження, що спричиняє утворення обірваних зв'язків

(парамагнітних центрів) на цих межах, концентрація яких може перевищувати 10^{20} см^{-3} [15].

Матеріал	$n, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	$N_{\text{O}}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (ІЧП)	$N_{\text{C}}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (ІЧП)	$N_{\text{C}}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (SIMS)	$N_{\text{Pb}}, 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (SIMS)
<i>n</i> -Si[C]	2.0	8.0–8.5	3.3	3.0	—
<i>n</i> -Si[C+Pb]	2.0	7.5–8.0	0.8	3.0	1
КЕФ-2	2.1	7.5–8.0	< 0.4	< 0.4	—

Таблиця 1. Вихідні параметри досліджуваних зразків.

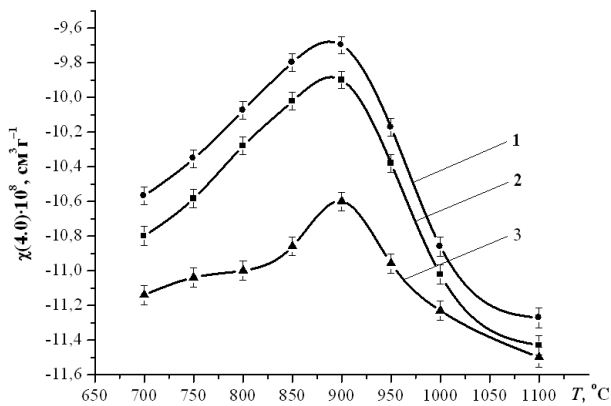


Рис. 3. Залежності магнітної сприйнятливості від температури відпалу зразків: Si[C] — крива 1, Si[C+Pb] — крива 2 та КЕФ-2 — крива 3.

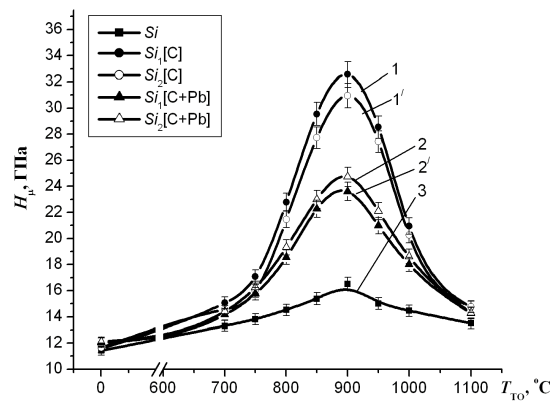


Рис. 4. Залежності мікротвердості зразків Si[C] (криві 1, 1'), Si[C+Pb] (криві 2, 2') та Si (крива 3) від температури їх обробки.

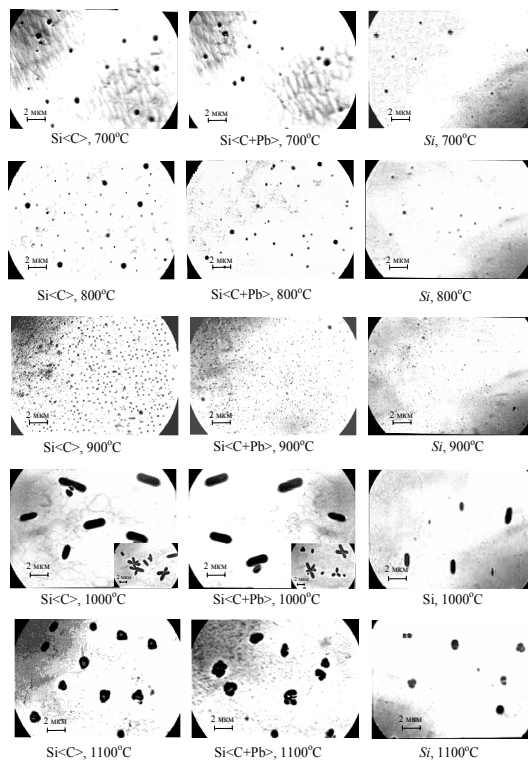


Рис. 5. Фотографії поверхонь травлення зразків.

Відомо, що вуглець прискорює преципітацію кисню, а отже і зазначені вище процеси, що своєю чергою приводить до зростання парамагнетизму. Не виключено, що вуглець, який перебуває в розчиненому атомарному стані, бере безпосередню участь у формуванні парамагнітних центрів. Такими центрами можуть бути комплекси, які складаються з двох атомів вуглецю (розташованих у сусідніх вузлах ґратки) та міжвузлового атома кремнію (тобто комплекси $C_s-Si_i-C_s$), які у збудженому триплетному стані відповідають ЕПР спектрові Si-PT1 [16]. Зазначимо також, що з наведених у таблиці даних видно, що у кристалах Si[C+Pb] концентрація оптично активного вуглецю в чотири рази менша, ніж у зразках Si[C], хоча загальна концентрація атомів вуглецю в цих зразках однакова. Імовірно це пов'язано з корельованим розподілом атомів C і Pb (наприклад, у вигляді комплексів C-Pb), що приводить до взаємної компенсації створюваних цими атомами деформаційних напружень у кристалі. Саме цим можна пояснити експериментально встановлений факт, що атоми свинцю частково нейтралізують вплив атомів вуглецю на формування парамагнітних центрів у кремнії (рис. 3, крива 2).

На цих же зразках вимірювали мікротвердість (H_μ). Результати наведені на рис. 4. Криві 1 та 1' стосуються зразків Si[C], криві 2 та 2' — Si[C+Pb], крива 3 — Si. Кожна точка на графіках є усередненням 40–50 окремих вимірів H_μ . Видно, що в усіх випадках зі збільшенням температури від 700 до 900°C мікротвердість зростає, а при температурах $T_{TO} > 900^\circ C$ — зменшується і при $T_{TO} = 1100^\circ C$ наближається до вихідного значення. Це добре корелює з результатами, одержаними при вимірюванні МС (рис. 3) — в усіх випадках максимум досягається при температурі $T_{TO} = 900^\circ C$.

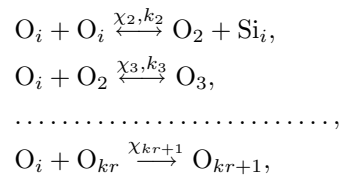
Оскільки при кімнатній температурі мікротвердість монокристалічного кремнію визначається головню рухливістю нерівноважних точкових дефектів, зростання мікротвердості в нашому випадку можна пов'язати зі збільшенням концентрації домішкових преципітатів, поява яких блокує рух точкових дефектів. Це відповідає так званому краудіонному механізму.

Зменшення мікротвердості та парамагнітного складника при температурах T_{TO} вищих за 900°C, очевидно, пов'язане зі зміною домішково-структурних комплексів у кристалах, що зменшує внутрішні механічні напруження. Це підтверджується результатами вивчення структурних дефектів у цих кристалах методом фотографування поверхонь травлення зразків за допомогою металографічного інструментального мікроскопа (МІМ-10). Одержані фотографії поверхонь травлення наведені на рис. 5. Слід зауважити, що для зразків Si[C] та Si[C+Pb] вони між собою мало відрізняються, а на КЕФ-2 спостерігаємо ямки травлення менших розмірів, їх концентрація також менша.

На вихідних зразках здебільшого переважали маленькі ямки травлення розмірами, меншими від 0.1 мкм і концентраціями, близькими до 10^5 см^{-3} . При

збільшенні температури відпалу зразків від 700 до 900°C відслідковуються дві тенденції: 1) зменшується концентрація дефектів розмірами 0.4–1 мкм; 2) різко зростає концентрація дефектів розмірами 0.1–0.2 мкм.

Зауважимо, що при термічних обробках у CZ-Si відбуваються такі процеси преципітації кисню та міжвузлових атомів кремнію: преципітати кисню з радіусом, більшим за критичний, для цієї температури зростатимуть, а з меншим — розпадатися і брати участь в інших реакціях комплексоутворення, одна з яких — гомогенна преципітація кисню, яку можна записати такою серією реакцій:



де $\chi_2, \chi_3, \dots, \chi_{kr+1}$ — константи швидкостей прямих реакцій, k_2, k_3 — константи швидкостей зворотних реакцій.

Подібні механізми відбуватимуться у випадку преципітації міжвузлових атомів Si, що приводить до виникнення структурних дефектів міжвузлового типу. Це свідчить про те, що при певній температурі та тривалості відпалу одні дефекти будуть рости, а інші розпадатися.

Отже, зростання концентрації кластерів, з одного боку, приводить до зростання мікротвердості, а з іншого — до зростання концентрації обірваних зв'язків, тобто парамагнетизму. Отже, одержані результати повністю підтверджують і пояснюють особливості поведінки магнітної сприйнятливості та мікротвердості.

При вищих температурах відпалу виявлено різке зменшення концентрації дефектів і збільшення їхніх розмірів. Зокрема при 1000°C вони мають овальну форму, а при 1100°C є більш округленими й утворюють скупчення.

ВИСНОВКИ

1. Наявність у кристалах кремнію ізовалентної домішки свинцю концентрацією $\leq 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ не впливає на його магнітну сприйнятливості.

2. Величина парамагнітного складника, який виникає після термообробок кремнію в інтервалі температур 700–1100°C, зростає зі збільшенням концентрації атомарного вуглецю. Додаткове легування свинцем сповільнює генерацію парамагнітних центрів у процесі вказаних термообробок на 2–3% порівняно з вихідним матеріалом. Імовірно, що це відбувається внаслідок корельованого розподілу атомів Pb і C, що тим самим приводить до взаємної компенсації деформаційних напружень, створюваних цими атомами у кристалі, і виключення частини вуглецю з процесів термічного дефектоутворення.

3. Установлено, що виявлені зміни магнітної сприйнятливості корелюють зі змінами мікротвердості зразків після зазначених термообробок.

4. Показано, що зростання парамагнітного складни-

ка магнітної сприйнятливості та мікротвердості кремнію пов'язані зі зростанням внутрішніх деформаційних напружень, створюваних домішковими преципітатами.

- [1] C. Claeys *et al.*, J. Electrochem. Soc. **148**, 12 (2001).
- [2] M. L. David *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **17**, S2255 (2005).
- [3] Ю. М. Добровинский *и др.*, Физ. техн. полупр. **22**, 6 (1988).
- [4] В. Неймаш, Н. Красько, В. Войтович, В. Попов, В. Цмоць, у *1-а Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*, (Одеса, 2002), с. 299.
- [5] V. Neimash *et al.*, in *High Purity Silicon VIII, Proceeding of the International Symposium*, (2004–2005), p. 286.
- [6] М. М. Красько *та ін.*, у *IV міжнародна школа-конференція з актуальних проблем фізики напівпровідників. Тези доповідей* (Дрогобич, 2003), с. 24.
- [7] В. Б. Неймаш *та ін.*, Укр. фіз. журн. **50**, 5 (2005).
- [8] А. М. Крайчинський *та ін.*, Укр. фіз. журн. **50**, 11 (2005).
- [9] Deren Yang, Jia Chu, Jin Xu, Duanlin Que, J. Appl. Phys. **93**, 11 (2003).
- [10] В. М. Цмоць *та ін.*, Патент України на винахід № 77284 (2006).
- [11] М. М. Новиков, Б. Д. Пацай, В. М. Цмоць, Ю. В. Павловський, Укр. фіз. журн. **48**, 5 (2003).
- [12] Ю. Л. Кольченко, Автореф. дисерт. канд. фіз.-мат. наук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ (2006).
- [13] В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев, *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (Наука, Москва, 1990).
- [14] В. Е. Кустов *и др.*, Физ. техн. полупр. **20**, 2 (1986).
- [15] Д. И. Тетельбаум, А. А. Ежевский, А. Н. Михайлов, Физ. техн. полупр. **37**, 11 (2003).
- [16] Л. С. Власенко, М. П. Власенко, В. А. Козлов, В. В. Козловский, Физ. техн. полупр. **30**, 10 (1999).

INVESTIGATION OF MAGNETIC, MICROMECHANICAL AND STRUCTURAL CHANGES IN SILICON CRYSTALS WITH ISOVALENT IMPURITIES AFTER THEIR THERMAL TREATMENT IN THE RANGE OF 700–1100°C

V. M. Tsmots¹, P. G. Litovchenko², Yu. V. Pavlovsky^{1,2}, V. V. Voytovych³, M. M. Luchkevych^{1,2}

¹*Solid State Microelectronics Laboratory of the National Academy of Sciences of Ukraine, 24, Franko St., Drohobych, 82100, Ukraine,*

²*Institute of Nuclear Researches, National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky Ave., 47, Kyiv, Ukraine*

³*Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky Ave., 46, Kyiv, Ukraine*
tsmots@drohobych.net

Some changes of magnetic and micromechanical characteristics of CZ-Si crystals doped by carbon and lead after their thermal treatment in the range of 700–1100°C have been investigated. The distribution of defects formed at different annealing temperatures has been analyzed. The models for explanation of the results obtained have been proposed. A correlation between changes of magnetic susceptibility, microhardness and transformation of structural defects in crystals after their thermal treatment has been established.