

П.І. Баранський, Г.П. Гайдар¹

ВПЛИВ ТЕРМОВІДПАЛІВ ПРИ 450 І 650 °С НА ТЕНЗООПІР І ПАРАМЕТР АНІЗОТРОПІЇ РУХЛИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

При 77,4 К на зразках *n*-Si(P), орієнтованих уздовж кристалографічного напрямку [100], досліджено зміни питомого опору ρ_X/ρ_0 в залежності від одновісного механічного стиску, що змінювався у межах $0 \leq X \leq 0,8$ ГПа. Зразки перед вимірюваннями тензоопору відпалювалися перший раз при 450 °С, а другий раз – при 650 °С протягом різних проміжків часу (в інтервалі $0 \leq t \leq 45$ год). Досліджено також зміни рухливості носіїв заряду μ та параметра анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ у монокристалах *n*-Si(P) у залежності від часу їх термовідпалу (в межах $0 \leq t \leq 10$ год) при двох фіксованих значеннях температури відпалу (450 і 650 °С).

Ключові слова: кремній, термовідпал, тензоопір, рухливість носіїв заряду, параметр анізотропії рухливості.

1. ВСТУП

Основним напівпровідниковим матеріалом сучасної твердотільної електроніки є кремній [1]. Вирощування бездислокаційних монокристалів Si здійснюється або методом безтигельної зонної плавки (БЗП), або методом Чохральського. Основний об'єм монокристалів Si виробляється за методом Чохральського і використовується в мікроелектроніці для виробництва надвеликих інтегральних схем [2]. Проблема керування фізичними властивостями напівпровідників шляхом різних обробок є особливо актуальною щодо кремнію у зв'язку з появою нових технологічних матеріалів і приладів, виготовлених на їх основі [3-6].

За звичайних умов кисень у кремнії перебуває у міжвузловинах і в цьому стані практично не проявляє електричної активності. Концентрація міжвузловинного кисню у монокристалах Si, отриманих методом БЗП, менша за $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а методом Чохральського – $2 \cdot 10^{17} \dots 1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [7]. В останньому випадку концентрація кисню виявляється достатньою для утворення в монокристалі пересиченого твердого розчину, продукти розпаду якого (оксидні преципітати і супутні їм дефекти) є ефективними стоками для небажаних швидко дифундуючих домішок (Fe, Cu та ін.), що потрапляють у пластину при формуванні елементів надвеликих інтегральних схем. Розпад пересиченого твердого розчину кисню у вирощених за методом Чохральського монокристалах частково відбувається вже безпосередньо під час охолодження Si від температури кристалізації з утворенням кисневмісних мікродефектів і ростових термодонорів.

Однак для формування ефективного внутрішнього гетера необхідним є проведення спеціальних багатоступінчастих термообробок пластин, які вирізають із монокристала Si. У зв'язку з цим особливий інтерес представляє вивчення електрофізичних властивостей монокристалів Si в області порівняно низьких температур 350–600 °С, де здатність атомів кисню до утворення різних комплексів із власними точковими дефектами і супутніми домішками проявляється найбільше чітко. Дослідження властивостей кремнію в цьому температурному інтервалі мають і безпосереднє практичне значення, оскільки саме при таких температурах у монокристалах Si відбувається утворення електрично-активних кисневмісних комплексів (так званих термодонорів), які істотно впливають на електрофізичні властивості Si.

Зазвичай дослідники вивчають термовідпали, які відбуваються при заданій температурі протягом фіксованого часу. Метою даної роботи є дослідження змін деяких

параметрів Si *n*-типу (зокрема, рухливості носіїв заряду μ , параметра анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$, тензоопору ρ_x/ρ_0), які виникають при заданій температурі відпалу ($T_{\text{відп}} = \text{const}$) при послідовному збільшенні часу термовідпалів t .

2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для проведення експериментів було використано бездислокаційні монокристали *n*-Si ⟨P⟩, вирощені за методом Чохральського, які мали у своєму об'ємі (у вихідному стані), крім легуючої домішки фосфору $N_P = 2,58 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, залишкові домішки кисню $N_O \approx 5,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ і вуглецю $N_C \approx 3,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Зразки вирізали у кристалографічному напрямку [100], вздовж якого прикладали і механічне навантаження X . Крім контрольного зразка, інші відпалювали при температурі $T_{\text{відп}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом $t = 5, 10, 15$ і 45 годин. Після проведених термовідпалів на кожному з цих зразків (включаючи й контрольний) при $T = 77,4 \text{ К}$ були виміряні зміни питомого опору ρ_x/ρ_0 з підвищенням одновісного тиску X . Результати проведених дослідів наведено у вигляді відповідних кривих на рис. 1. Характерно, що насичення поздовжнього тензоопору $\rho_x/\rho_0 = f(X)$ в області $X > 0,5 \text{ ГПа}$ спостерігалось лише в досліді із контрольним зразком (крива 1, рис. 1), який не зазнав термовідпалу при $450 \text{ }^\circ\text{C}$. На інших зразках (криві 2–5, рис. 1), що відпалювалися при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (незалежно від часу термовідпалу в межах $5 < t < 45 \text{ год}$), насичення тензоопору ρ_x/ρ_0 у діапазоні використаних значень механічних напружень $0 \leq X \leq 0,8 \text{ ГПа}$ не досягалося, що добре видно з рис. 1.

Після дослідів, результати яких показано на рис. 1, усі зразки, що відпалювалися при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, були додатково відпалені протягом однакового (рівного 1 год) часу при $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Результати повторних вимірювань (після одногодинного термовідпалу зразків при $650 \text{ }^\circ\text{C}$), також проведених при $T = 77,4 \text{ К}$, представлено на рис. 2.

На відміну від зразків *n*-Si, відпалених при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, в яких значення ρ_x/ρ_0 зі збільшенням механічного навантаження X до $0,8 \text{ ГПа}$ ще помітно зростали, як видно з рис. 1, додатковий термовідпал цих же зразків протягом тільки 1 год при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ забезпечив отримання кривих, нахил яких змінився зі зростаючого на спадний в області $X > 0,4 \text{ ГПа}$, що легко помітити, порівнюючи нахил кривих 2–5 на рис. 2 із нахилом кривих 2–5 на рис. 1. Складається таке враження, що в досліді зі зразками, які зазнали лише одного термовідпалу при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, енергетична щілина між домішковими рівнями і дном зони провідності (с-зони) деформаційно зростала (і носії заряду із с-зони деформаційно “виморожувалися”), тоді як у досліді зі зразками, що зазнали додаткового відпалу при $650 \text{ }^\circ\text{C}$, енергетична щілина між дном с-зони і домішковими рівнями у зразках деформаційно звужувалася, що приводило до зростання концентрації носіїв у с-зоні і спаду кривих $\rho_x/\rho_0 = f(X)$ в області $X > 0,4\text{--}0,5 \text{ ГПа}$.

Досліджені зміни концентрації носіїв заряду з часом термовідпалів (як при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, так і при $650 \text{ }^\circ\text{C}$) у межах $0 \leq t \leq 10 \text{ год}$ у помірно легованих монокристалах *n*-Si ⟨P⟩, вирощених за методом Чохральського,

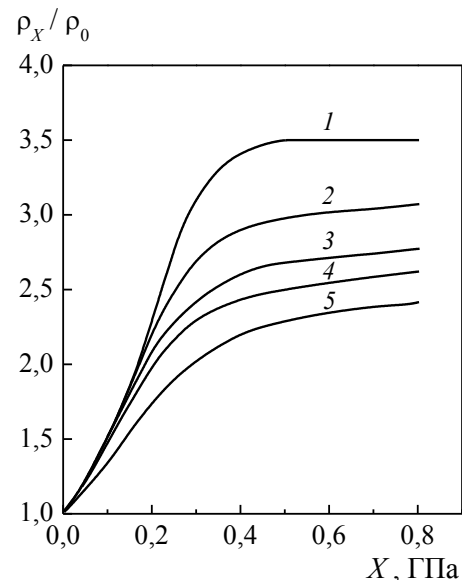


Рис. 1. Залежності поздовжнього тензоопору ρ_x/ρ_0 від механічного навантаження X (за умов $\vec{x} \parallel \vec{j} \parallel [100]$, де J – струм), виміряні при $T = 77,4 \text{ К}$ на зразках *n*-Si ⟨P⟩: контрольному (невідпаленому) (1); відпалених при $T_{\text{відп}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 (2), 10 (3), 15 (4), 45 год (5).

з $n_e \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ у вихідному стані та з досить високим вмістом вуглецю $N_C \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, виявилися практично однаковими і тому тут не наведені.

Як відомо [7], у кисневмісному кремнії, який підлягає термообробці в інтервалах температур 350–550 та 750–850 °С, виникають електрично-активні донорні центри (термодонори-1 і термодонори-2 відповідно). Хоча кристали, використані в досліді (вирощені за методом Чохральського), і були збагачені на домішку кисню, однак час термовідпалів (як при 450 °С, так і при 650 °С) був настільки незначним (до 10 год), що відомі дані з кінетики накопичення термодонорів у кристалах кремнію [7] виключали можливість відчутної зміни загальної концентрації носіїв струму у відпалених зразках за рахунок появи термодонорів, що і знайшло своє підтвердження у холлівських вимірюваннях, виконаних з точністю 3–4% при кімнатній температурі на всіх зразках до і після вказаних термовідпалів. До того ж наявність домішки вуглецю в монокристалах *n*-Si, як відомо [7–9], також могла суттєво впливати на результати термовідпалів, забезпечуючи, в свою чергу, практичну відсутність різниці в зміні концентрацій після відпалів, що проводилися при різних температурах (450 і 650 °С) протягом відносно невеликих проміжків часу (≤ 10 год).

У такій ситуації залишалось припустити, що виявлені в цих досліді зміни рухливості можуть виникати в результаті певних змін в оточенні атомів легуючої домішки, спроможних (через локальні механічні напруження і просторове перегрупування міжвузловинних атомів) незначно змінювати як ефективність розсіяння, так і глибину залягання енергетичних рівнів у забороненій зоні. Оскільки низькотемпературний відпал кристалів дещо зменшує глибину залягання домішкових центрів у забороненій зоні, то це має приводити до зниження ефективності деіонізації домішки у відпалених при 450 і 650 °С зразках зі зниженням температури до попередніх значень, і отже, кількість позитивно заряджених розсіювачів буде більш високою у відпалених кристалах порівняно з невідпаленими, що і забезпечить певне зниження рухливості, яке і спостерігалось в цих досліді при збільшенні часу термовідпалів (рис. 3).

Більш різке зниження абсолютного значення рухливості при вищій температурі відпалу (крива 2 у порівнянні з кривою 1, рис. 3) з часом термовідпалів, імовірно, пов'язане зі змінами в компоненті розсіяння носіїв заряду на коливаннях кристалічної ґратки, а не зі змінами розсіяння на іонізованих домішках, концентрація яких, як зазначалося вище, при обох термовідпалах змінювалася з часом майже однаково.

Вимірювання при $T = 77,4 \text{ К}$ тензоопору $\rho_x/\rho_0 = f(X)$ на зразках, що відпалювалися при обох температурах (450 і 650 °С), у широкому діапазоні механічних навантажень X (для одержання $\rho(X)$ в області насичення ρ_∞) дозволили побудувати зміни $K = \mu_\perp/\mu_\parallel$ з часом термовідпалів t , які наведено у вигляді кривих 1 і 2 на рис. 4. Значення параметра анізотропії рухливості обчислювали за таким виразом [4]:

$$K^{[100]} = \frac{\mu_\perp}{\mu_\parallel} = \frac{3}{2} \frac{\rho_\infty}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (1)$$

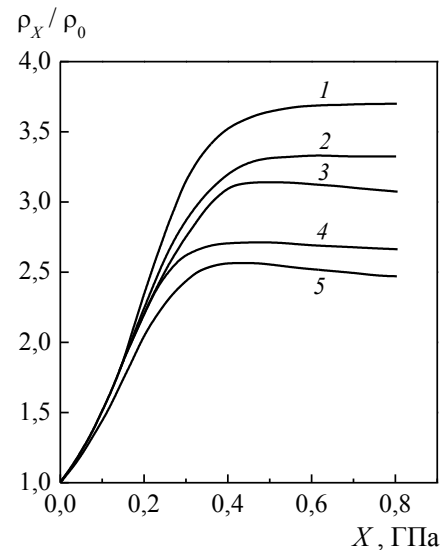


Рис. 2. Залежності поздовжнього тензоопору ρ_x/ρ_0 від механічного навантаження X (за умов $\bar{x} \parallel \bar{j} \parallel [100]$), виміряні при $T = 77,4 \text{ К}$ на зразках *n*-Si(P), які після попередніх термовідпалів при 450 °С, що проводилися упродовж різного часу t (1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 15, 5 – 45 год), були додатково відпалені протягом 1 год при температурі 650 °С.

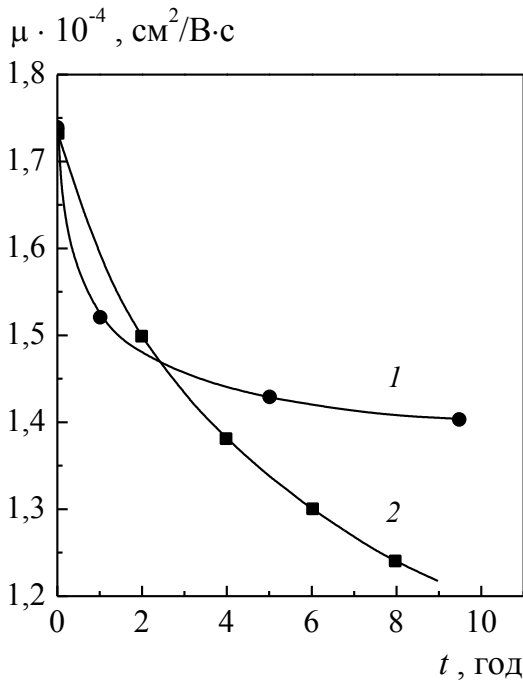


Рис. 3. Зміна рухливості носіїв заряду в монокристалах $n\text{-Si}\langle P \rangle$ у залежності від часу термовідпалу t при фіксованих значеннях температури відпалу $T_{\text{відп}}$, °C: 450 (1), 650 (2).

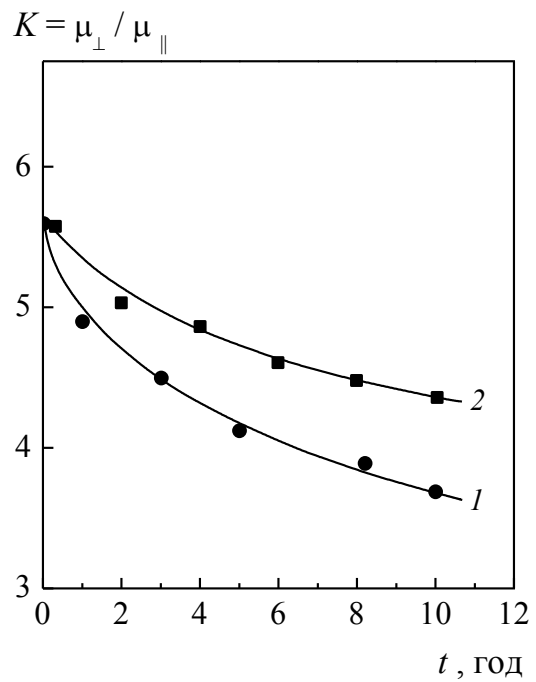


Рис. 4. Залежності параметра анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ у $n\text{-Si}\langle P \rangle$ від часу термовідпалу t при фіксованих значеннях температури відпалу $T_{\text{відп}}$, °C: 450 (1), 650 (2).

оскільки $n\text{-Si}$ одновісно деформувався у кристалографічному напрямку $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$. Тут ρ_0 – питомий опір недеформованого напівпровідника, $\rho_{\infty}^{[100]} = \lim_{X \rightarrow \infty} \rho(X)$ – значення питомого опору при деформації X , яка забезпечує повне переселення носіїв струму в два мінімуми енергії, розташовані в напрямку осі деформації $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$; μ_{\parallel} , μ_{\perp} – рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Зміна значень параметра анізотропії рухливості K в залежності від часу термовідпалів (при обох використаних у роботі температурах відпалу) характеризувалася лише спадом із часом відпалу t , причому цікавою особливістю виявився той факт, що цей спад при більш високій температурі відпалу (650 °C) був менш ефективним (крива 2, рис. 4), хоча зниження абсолютного значення рухливості при цьому, як видно з рис. 3, було більш різким і в межах використаного часу для термовідпалів не проявляло ще тенденції до виходу на насичення (див. криву 2 на рис. 3). Ця особливість, імовірно, пов'язана з тим, що звичайні дані для μ і n_e отримують у вимірюваннях із недеформованим кристалом, тоді як значення параметра $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ одержано в дослідях з одновісно-деформованими кристалами, коли з шести ізоенергетичних еліпсоїдів діючими (тобто наповненими електронами при $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$) в області насичення функції $\rho = \rho(X)$ залишаються тільки два.

Зазначимо, що у відпалених при різних температурах кристалах (як і в невідпалених) залишкових змін після експериментів із використанням високих одновісних тисків не виникає, але десятигодинний термовідпал кристалів (при обох температурах – 450 і 650 °C) жодного із досліджуваних у роботі параметрів $n\text{-Si}$ практично не виводить на повне насичення. Виключенням із цього є лише тензоопір, який було використано для отримання значень параметра анізотропії рухливості K .

3. ВИСНОВКИ

На монокристалах $n\text{-Si}\langle P \rangle$ досліджено зміни тензоопору після відпалу при $450\text{ }^\circ\text{C}$ протягом різних проміжків часу (у межах $0 \leq t \leq 45$ год) та після повторного відпалу цих же зразків при $650\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год. Встановлено, що вихід на насичення поздовжнього тензоопору $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ спостерігався лише в дослідах із контрольним зразком, який не зазнав термовідпалу при $450\text{ }^\circ\text{C}$. На інших зразках, що відпалювалися при $450\text{ }^\circ\text{C}$ (незалежно від часу термовідпалу в інтервалі $5 \leq t \leq 45$ год), насичення тензоопору ρ_X/ρ_0 у діапазоні використаних значень механічних напружень $0 \leq X \leq 0,8$ ГПа не досягалось. Додатковий термовідпал при $650\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год зразків, які зазнали попереднього термовідпалу при $450\text{ }^\circ\text{C}$, привів до зміни нахилу кривих тензоопору $\rho_X/\rho_0 = f(X)$: якщо раніше ці криві монотонно зростали, то після повторного термовідпалу нахил став спадним.

Виявлено, що у монокристалах $n\text{-Si}\langle P \rangle$, вирощених за методом Чохральського, з $n_e \approx 10^{14}\text{ см}^{-3}$ у вихідному стані та з досить високим вмістом вуглецю $N_C \approx 8 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ зміни концентрацій носіїв заряду з часом термовідпалів (як при $450\text{ }^\circ\text{C}$, так і при $650\text{ }^\circ\text{C}$) у межах $0 \leq t \leq 10$ год виявилися практично однаковими, а їх рухливості поступово знижувалися зі збільшенням часу відпалу, причому більш різке зниження μ спостерігалось після термовідпалів при $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Зміна значень параметра анізотропії рухливості при 450 і $650\text{ }^\circ\text{C}$ у залежності від часу термовідпалів в інтервалі $0 \leq t \leq 10$ год характеризувалася лише зменшенням K з часом відпалу t , причому це зменшення при більш високій температурі відпалу ($650\text{ }^\circ\text{C}$) було менш ефективним, на відміну від зниження рухливості носіїв заряду при цій температурі.

P.I. Baranskii, G.P. Gaidar

INFLUENCE OF THERMOANNEALINGS AT 450 AND 650 °C ON THE TENSORESISTANCE AND PARAMETER OF MOBILITY ANISOTROPY IN SILICON SINGLE CRYSTALS

At 77.4 K, the resistivity changes ρ_X/ρ_0 depending on the uniaxial mechanical compression, which varied within the range $0 \leq X \leq 0.8$ GPa, were investigated on the samples of $n\text{-Si}\langle P \rangle$ oriented along the crystallographic direction [100]. Before measurements of tensorresistance, the samples were annealed at first time at $450\text{ }^\circ\text{C}$, and a second time – at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for various periods of time (within the range $0 \leq t \leq 45$ h). The changes of the charge carrier mobility μ and the parameter of mobility anisotropy $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ in $n\text{-Si}\langle P \rangle$ single crystals depending on the time of thermoannealing (within the range $0 \leq t \leq 10$ h) at two fixed values of the annealing temperature (450 and $650\text{ }^\circ\text{C}$) were also studied.

Keywords: silicon, thermoannealing, tensorresistance, charge carrier mobility, anisotropy parameter of mobility.

1. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний – материал нанoeлектроники. – Москва: Техносфера, 2007.
2. Мильвидский М.Г. Полупроводниковый кремний на пороге XXI века // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. – 2000. – № 1. – С. 1-14.
3. Oda S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices // Materials Science and Engineering B. – 2003. – **101**, № 1-3. – P. 19-23.
4. Vanhellefont J., Simoen E. Brother Silicon, Sister Germanium // J. Electrochem. Soc. 2007. – **154**, № 7. – P. H572-H583.
5. Будзуляк С.І. Тензорезистивні ефекти в сильно деформованих кристалах $n\text{-Si}$ та $n\text{-Ge}$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – **13**, № 1. – С. 34-39.

6. Баранський П.І., Беляєв О.Є., Гайдар Г.П., Кладько В.П., Кучук А.В. Проблеми діагностики реальних напівпровідникових кристалів. – Київ: Наукова думка, 2014.
7. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – Киев: Интерпресс ЛТД, 1997.
8. Бабич В.М., Баран Н.П., Доценко Ю.П. и др. Образование и разрушение термодоноров-II в кристаллах кремния с высоким содержанием углерода // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1988. – **24**, № 2. – С. 193-197.
9. Бабич В.М., Баран Н.П., Доценко Ю.П. и др. Образование термоакцепторов, сопутствующих термодонорам-II, в кислородсодержащих кристаллах кремния // УФЖ. – 1988. – **33**, № 4. – С. 593-598.
10. Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. – Луцьк: Надстир'я, 2000.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова
НАН України
проспект Науки, 45
03028 Київ

Отримано 14.01.2014

¹Інститут ядерних досліджень
НАН України
проспект Науки, 47
03680 Київ
E-mail: gaydar@kinr.kiev.ua