

Бахрушин В.Е.

ПОЛУЧЕНИЕ  
И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ  
МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

ГУМАНИТАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
“Запорожский институт государственного  
и муниципального управления”

**Бахрушин Владимир Евгеньевич**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ  
МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Монография**

Запорожье  
2001

УДК 537.31:539.21:539.67:546.28:621.38

ББК 22.317

Б 30

Рекомендовано к печати Ученым Советом ГУ "ЗИГМУ"  
протокол № 10 от 27 июня 2001 г.

Рецензенты: В.Ф. Башев – доктор физико-математических наук (Днепропетровский национальный университет)

В.П. Шаповалов – доктор физико-математических наук, профессор (Запорожский национальный технический университет)

Б 30 Бахрушин В.Е. Получение и физические свойства слаболегированных слоев многослойных композиций: - Запорожье, 2001, - 248 с.

ISBN 966-95921-5-1

В монографии рассматриваются вопросы термодинамики неидеальных разбавленных твердых растворов, общие закономерности формирования физических свойств слаболегированных кристаллов, содержащих неконтролируемые примеси и дефекты структуры, физические основы процессов получения и физические свойства слаболегированных слоев кремниевых композиций, их структурное совершенство, методы измерения и контроля физических свойств, влияние неконтролируемых фоновых примесей на физические свойства слаболегированных слоев кремниевых и германиевых композиций.

Ответственный редактор - А.Н. Горбань, д.ф.-м.н., профессор

УДК 537.31:539.21:539.67:546.28:621.38

ББК 22.317

ISBN 966-95921-5-1

© Бахрушин В.Е., 2001

© Гуманитарный университет «ЗИГМУ», 2001

## ВВЕДЕНИЕ

Слаболегированные монокристаллы материалов различного типа - металлов, полупроводников, диэлектриков, и слаболегированные монокристаллические слои многослойных композиций, изготавливаемые на основе таких материалов, широко используются в современной технике при создании твердотельных приборов и конструкций различного назначения. Такие кристаллы представляют собой двух - или многокомпонентные твердые растворы, которые содержат легирующий элемент, существенно влияющий на физические свойства кристалла при малых концентрациях, когда взаимодействие его атомов между собой пренебрежимо мало. При этом его концентрация может быть существенно ниже концентраций других примесей и структурных дефектов, а типы и концентрации фоновых примесей и дефектов определяются случайными факторами и могут быть неизвестными. Примерами слаболегированных кристаллов, широко используемых в современной технике, являются монокристаллы, а также моно- и поликристаллические слои кремния и германия, микролегированные стали, конструкционные и электротехнические сплавы внедрения на основе тугоплавких металлов, кристаллы активных диэлектриков и другие. В частности, в слаболегированных полупроводниках концентрация легирующего элемента, определяющего их электрические свойства, находится обычно в пределах  $10^{12}$  -  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Типичные же концентрации фоновых примесей составляют  $10^{10}$  -  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> для переходных металлов,  $10^{12}$  -  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> для элементов III и V групп,  $10^{15}$  -  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> для кислорода, углерода, азота и водорода, а концентрации дополнительных легирующих примесей могут достигать  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [1 - 3]. Концентрации микролегирующих добавок и некоторых фоновых примесей в жаропрочных сталях составляют 0,1 - 1 мас. %, в то время как концентрации других легирующих примесей достигают нескольких десятков процентов [4]; концентрации кислорода, углерода, азота в сплавах внедрения на основе ниобия и тантала составляют 0,01 - 1 %, а концентрации дополнительных примесей замещения 1 - 15 % [5, 6].

Слаболегированные слои твердотельных композиций граничат со слоями, которые отличаются от них типом и концентрациями легирующих и фоновых примесей. В процессе формирования слаболегированного слоя и при последующих высокотемпературных процессах эти примеси диффундируют в слаболегированный слой, что может влиять на его физические свойства, а также приводит к формированию на границах слаболегированного слоя концентрационной и структурно несовершенной переходных областей, которые в некоторых случаях существенно изменяют параметры формируемых приборов.

Примером слаболегированных монокристаллов, имеющих важное практическое значение, являются монокристаллы и монокристаллические эпитаксиальные слои кремния и германия с концентрацией легирующей примеси  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и ниже. Они получили широкое распространение при изготовлении силовых полупроводниковых приборов, фотоприемников, детекторов излучений, приборов, предназначенных для работы при сверхнизких температурах и других изделий твердотельной электроники. Их использование позволяет существенно улучшить многие характеристики приборов, в том числе повысить обратные напряжения пробоя диодов и транзисторов, чувствительность фотоприемников, уменьшить паразитные емкости р-п переходов [7]. В настоящее время для получения слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев кремниевых и германиевых композиций применяют следующие основные способы:

- выращивание слаболегированных монокристаллов методами Чохральского и бестигельной зонной плавки;
- формирование твердотельных структур методами диффузии, эпитаксии, ионной имплантации, "прямого" (термокомпрессионного) соединения и др. на пластинах, вырезаемых из слаболегированных кристаллов, выращенных методами Чохральского и бестигельной зонной плавки;
- осаждение слаболегированных эпитаксиальных слоев кремния и германия на под-

ложках, изготавливаемых из различных материалов, в том числе некристаллических.

Особенностью слаболегированных кристаллов, получаемых этими методами, является то, что концентрация фоновых примесей, в первую очередь кислорода и углерода, в них может быть на несколько порядков выше концентрации легирующего элемента, определяющего величину удельного электрического сопротивления кристалла. Во многих случаях эти примеси определяют изменение свойств кристалла при термических обработках и облучении.

Актуальность исследования закономерностей формирования примесно-дефектной подсистемы и физических свойств слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев многослойных композиций обусловлена следующими причинами.

С точки зрения термодинамики слаболегированные монокристаллы представляют собой разбавленные твердые растворы. Современная теория разбавленных твердых растворов предполагает, что концентрации фоновых примесей и плотности структурных дефектов малы, и они не оказывают существенного влияния на физические свойства. Однако многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в последние годы, свидетельствуют о том, что фоновые примеси и структурные дефекты (вакансии, дислокации, границы зерен, микродефекты различного типа и другие) могут существенно влиять на физические свойства слаболегированных кристаллов вследствие образования примесно-дефектных кластеров и примесных атмосфер вблизи дефектов. В связи с этим существующие теоретические модели не всегда пригодны для анализа свойств реальных слаболегированных кристаллов. Это обуславливает необходимость изучения закономерностей влияния фоновых примесей и структурных дефектов на процессы формирования примесно-дефектной подсистемы и физические свойства слаболегированных кристаллов.

Взаимодействие атомов легирующего элемента с другими примесями и структурными дефектами может существенно влиять на их поведение в слаболегированных кристаллах. В частности, это взаимодействие приводит к изменению энергетического и зарядового состояния атомов примеси, частот их локальных колебаний, искажений решетки вблизи примесного атома и т.д. В свою очередь, это ведет к изменению распределения атомов примеси по позициям (состояниям) различного типа, предела текучести, удельного электрического сопротивления, спектров оптического пропускания, коэффициентов диффузии и растворимостей примесей, температурных зависимостей внутреннего трения и динамических модулей нормальной упругости, а также других физических свойств.

Согласно современным данным, вблизи примесных атомов и структурных дефектов любого типа появляются позиции, попадая в которые, атомы легирующего элемента будут иметь энергию, отличающуюся от их энергии в идеальном кристалле. Независимо от типа дефекта, вблизи него существуют позиции, как с повышенной, так и с пониженной энергией атомов легирующей примеси. Во многих системах атомы примеси могут быть распределены между узлами и междоузлиями или между междоузлиями различного типа. При этом их энергии в различных позициях также будут различны. В полупроводниковых и диэлектрических кристаллах энергии примесных атомов могут различаться также за счет различия степени их ионизации. Равновесное распределение примесных атомов по различным позициям (состояниям) описывается статистикой Ферми, применение которой позволяет, в принципе, определить химический потенциал примеси и, следовательно, термодинамические функции раствора и его свойства, обусловленные распределением примесей. Однако при расчете термодинамических свойств твердых растворов предпочтение отдается квазихимическим моделям, основанным на упрощенных и не всегда оправданных предположениях о характере взаимодействия примесных атомов. Это связано с тем, что надежные данные об энергиях примесных атомов в различных позициях (состояниях) имеются лишь для небольшого числа систем. В последние годы получили развитие методы теоретического и экспериментального определения этих энергий, что позволяет использовать для моделирования свойств твердого раствора более строгие статистические

методы.

В связи со сказанным выше, существует потребность в дальнейших исследованиях закономерностей влияния фоновых примесей и структурных дефектов на физические свойства слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев многослойных композиций.

Значительная часть данной работы отведена результатам исследований, выполненных автором, а также учеными запорожских школ профессоров А.Н. Горбаня, Д.И. Левинзона, Э.С. Фалькевича и В.П. Шаповалова. Автор выражает им глубокую признательность за многолетнее сотрудничество и полезное обсуждение настоящей работы. Автор благодарен А.И. Бажину, В.Ф. Башеву, В.М. Косевичу, М.Б. Котляревскому, В.Г. Литовченко, В.В. Слезову, И.М. Фодчуку, И.Ф. Червонному за обсуждение результатов и полезные замечания по тексту монографии. Автор благодарен также О.П. Головки, Т.В. Критской, А.В. Новикову, В.А. Ольховому, Р.А. Пятигорцу, В.П. Токареву, А.Ю. Чирикову за участие в проведении экспериментов и выполнении расчетов, результаты которых используются в данной работе. Параграф 3.4. написан совместно с А.Ю. Чириковым.

## 1. СЛАБОЛЕГИРОВАННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ И СЛАБОЛЕГИРОВАННЫЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЛОИ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В настоящее время не существует единой точки зрения по вопросу о том, какие кристаллы следует считать слаболегированными (микролегированными). Применительно к полупроводниковым материалам, наряду с термином "слаболегированный" употребляются также понятия "высокоомный" и "высокоочищенный", причем термин "высокоомный" встречается наиболее часто. В технической литературе принято относить к высокоомным кристаллы и монокристаллические слои кремния с удельным электрическим сопротивлением (УЭС) при комнатной температуре более  $1 - 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Основанием для проведения такой границы является ее близость к предельным значениям величины удельного электросопротивления, воспроизводимого при использовании методов Чохральского и газофазной эпитаксии, которые являются базовыми при производстве кристаллов и структур для изготовления кремниевых приборов и интегральных схем. Такой подход не учитывает степень компенсации кристалла. В результате, к высокоомным могут быть отнесены как кристаллы с малыми (менее  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) концентрациями электрически активных примесей, так и существенно отличающиеся от них во многих отношениях компенсированные кристаллы со значительно более высокими, но близкими друг к другу концентрациями доноров и акцепторов. В некоторых случаях высокое значение удельного электросопротивления может быть получено за счет малой подвижности носителей заряда из-за рассеяния на структурных несовершенствах или сегрегации доноров и акцепторов на дефектах при относительно высокой средней концентрации электрически активной примеси. При значениях удельного электросопротивления кристаллов более примерно  $1 \text{ кОм}\cdot\text{см}$  само понятие удельного электрического сопротивления становится не вполне определенным из-за большой роли флуктуационных эффектов при его измерении существующими методами [8].

Наряду с термином "высокоомные" в литературе используется также термин "высокоочищенные" кристаллы. Этот термин применяется для обозначения кристаллов, в которых суммарная концентрация некоторого набора примесей не превышает заданной величины, изменяющейся в зависимости от группы чистоты. Недостатком такого подхода является [9] то, что в число ограничиваемых могут не попадать трудноконтролируемые примеси с высокими концентрациями, существенно влияющие на многие свойства, например кислород, углерод, азот и водород в кремнии, содержание которых может значительно превосходить концентрации легирующих доноров или акцепторов. В отличие от величины удельного электросопротивления, чистота кристалла сама по себе не дает информации о его практически важных свойствах, которые зависят также от соотношения концентраций различных примесей и структурного совершенства. Поэтому в физико-технической литературе термин "высокоочищенный кристалл" применительно к полупроводниковым кремнию и германию практически не используется. Вместе с тем, при исследовании физических свойств информация о группе чистоты, к которой относится исследуемый кристалл, могла бы иметь существенное значение, так как позволила бы значительно упростить интерпретацию наблюдаемых изменений свойств при различных внешних воздействиях.

Близким по смыслу является понятие "слаболегированного" кристалла. В отличие от металлофизики, в физике и технике полупроводников термин "слаболегированный кристалл" употребляется редко по тем же причинам, что и термин "высокоочищенный", а также в связи с тем, что для практики наиболее важной характеристикой кристалла является его удельное электрическое сопротивление, что и отражается существующей терминологией: "высокоомные кристаллы", "низкоомные кристаллы". Вместе с тем, по нашему мнению, термин "слаболегированный" является более точным и целесообразным при анализе фи-

зических и физико-химических свойств, чем термин "высокоомный", так как отсекает подгруппу сильнолегированных компенсированных кристаллов, которые также могут быть высокоомными. Для кристаллов с малой степенью компенсации и высоким структурным совершенством существует однозначное соответствие между концентрацией легирующего элемента и величиной удельного электросопротивления что позволяет установить единые критерии выбора границы "высокоомного" и "слаболегированного" кристалла. Следует отметить, что понятие слаболегированного кристалла не является чисто техническим или формальным. Имеющиеся в литературе данные [10 - 15] свидетельствуют о том, что для различных свойств и различных физико-химических процессов существуют критические концентрации, при превышении которых наблюдаются заметные изменения свойств и поведения кристалла. Их значения существенно зависят от температуры и исследуемого свойства. В качестве граничных значений концентрации или удельного электрического сопротивления для слаболегированных (высокоомных) кристаллов можно выбрать появление особенностей, связанных с перекрытием электронных оболочек, деформационным или электростатическим взаимодействием примесных атомов, величину температур перехода к собственной проводимости, отсутствие или линейность зависимостей их физических и химических свойств от концентрации легирующего элемента, близость подвижности основных носителей к максимальным известным для данного вещества при некоторой (достаточно низкой) температуре значениям. Каждый из этих подходов дает различные величины критических значений удельного электрического сопротивления и концентраций легирующего элемента.

В общем случае легирующими называют [4, 16] элементы, которые специально вводят в кристалл для изменения его строения и/или свойств. В металловедении к микролегирующим относят элементы, концентрация которых не превышает 0,1 % [4]. В физике и материаловедении полупроводников к слаболегированным относят кристаллы, в которых взаимодействие атомов легирующего элемента между собой не приводит к размытию соответствующих этим атомам энергетических уровней в запрещенной зоне и к образованию их комплексов и преципитатов [11, 16]. Такое определение можно обобщить и на другие материалы и считать кристаллы слаболегированными, если взаимодействие между атомами легирующего элемента не оказывает существенного влияния на их свойства.

Микролегирование материалов различного типа, позволяет существенно влиять на некоторые физические свойства даже в тех случаях, когда концентрация легирующего элемента существенно ниже концентраций фоновых примесей и структурных дефектов. В слаболегированных кремнии и германии, содержащих  $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  фоновых кислорода, углерода и водорода, основные электрические свойства определяются элементами, образующими в запрещенной зоне дополнительные уровни (донорами, акцепторами, центрами рекомбинации), концентрации которых составляют  $10^{-12} - 10^{-16} \text{ см}^{-3}$  [3, 16]; возможность использования твердых растворов  $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$  для изготовления термоэлементов определяется микродобавками брома [17]; концентрации активаторов и сенсibilизаторов в некоторых активных диэлектриках сопоставимы с концентрацией структурных вакансий [18]. Вместе с тем, значительное влияние на физические свойства слаболегированных кристаллов могут оказывать также структурные дефекты и фоновые примеси. Характер трансформации примесно-дефектной подсистемы и связанных с ней свойств высокосовершенных монокристаллов кремния при облучении и последующих отжигах определяется фоновыми примесями и дефектами, в случае когда их концентрации близки к концентрациям дефектов, вводимых при облучении [19]. Оптические свойства минерального кварца определяются [20] собственными точечными дефектами, а также примесями алюминия и титана, концентрации которых составляют  $10^{-4} - 10^{-2} \text{ мас.}\%$ . Поэтому даже при одинаковой концентрации легирующего элемента слаболегированные кристаллы могут существенно различаться по некоторым физическим свойствам, что связано с различием

их структурного совершенства и состояния примесно-дефектной подсистемы. Для характеристики таких кристаллов кроме вида и концентрации легирующего элемента указывают также метод получения или совокупность параметров, характеризующих основные физические свойства. Например, для полупроводникового кремния указывают кристаллографическую ориентацию, время жизни неосновных носителей заряда, подвижности и концентрации электронов проводимости и дырок, плотность и распределение дислокаций, концентрации кислорода и углерода [1].

С физико-химической точки зрения слаболегированные полупроводники являются идеальными или неидеальными разбавленными твердыми растворами. Как показано ниже, область идеальности твердого раствора в зависимости от температуры и характера взаимодействия легирующего элемента с фоновыми примесями и дефектами может быть ограничена как со стороны высоких концентраций, так и со стороны низких концентраций легирующего элемента. При определенных условиях она может вообще отсутствовать. Поскольку, применение термина "слаболегированный" предполагает, что малые концентрации легирующего элемента вводятся в кристалл для целенаправленного изменения его свойств, представляется разумным считать "слаболегированными" такие кристаллы, для которых коэффициент активности легирующего элемента мало отличается от единицы, то есть кристаллы, которые представляют собой близкие к идеальным разбавленные твердые растворы легирующего элемента в кремнии.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### 2.1. Основные положения термодинамической теории твердых растворов

С термодинамической точки зрения слаболегированные кристаллы представляют собой двух- или многокомпонентные разбавленные твердые растворы. Для анализа их свойств в термодинамике вводят понятия идеального разбавленного (бесконечно разбавленного) раствора, а также активности и коэффициентов активности компонентов, характеризующих степень отклонения раствора от идеальности. Идеальным разбавленным раствором называют [21] раствор, для которого концентрация растворенного вещества стремится к нулю, а концентрация растворителя - к единице. Для такого раствора отсутствует взаимодействие между атомами (молекулами) растворенного вещества [22], поэтому его парциальная молярная энтальпия  $H_2$  не зависит от концентрации, а изменение парциальной энергии Гиббса (химического потенциала) растворенного вещества  $G_2$  ( $\mu$ ) определяется только изменением его парциальной энтропии  $S_2$ .

Существуют два основных подхода к исследованию термодинамических свойств твердых растворов [23]. Первый из них основан на экспериментальном изучении равновесий кристалл - легирующий элемент и последующем определении термодинамических функций и коэффициентов активности примеси. Этот подход не всегда оказывается удовлетворительным при описании разбавленных твердых растворов, особенно в случае многокомпонентного или структурно несовершенного растворителя, так как экспериментальное определение их термодинамических свойств сталкивается с существенными трудностями. Поэтому в данной работе предпринята попытка описания термодинамики разбавленных растворов в рамках статистического подхода. В его основе лежит [24, 25] предположение, что в кристалле имеются различные типы позиций, которые могут быть заняты примесными атомами. В общем случае энергия атомов, находящихся в позициях разного типа различается. Равновесное распределение примеси по этим позициям может быть определено [24] с использованием статистики Ферми:

$$\begin{cases} n_i = \frac{\eta_i}{1 + \exp((u_i - \mu)/kT)} \\ \eta = \sum \eta_i \\ n = \sum n_i \end{cases} \quad (2.1)$$

где  $\eta_i$ ,  $n_i$  и  $u_i$  - соответственно количество позиций  $i$ -го типа, количество примесных атомов в них и их потенциальная энергия,  $\eta$  - общее число позиций для примеси,  $n$  - общее число примесных атомов,  $\mu$  - химический потенциал примеси,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура. Решение системы (2.1) при известных  $\eta_i$ ,  $u_i$  позволяет определить количество примесных атомов в позициях каждого типа и химический потенциал. Если потенциальную энергию атомов в позициях одного типа принять равной нулю, то их энергии в остальных положениях можно определить экспериментально, например, по спектрам внутреннего трения [26], или теоретически [27, 28]. Количества позиций различных типов можно найти из кристаллографических соображений, а также из известных моделей различных примесных и примесно-дефектных кластеров, причем, как показывают расчеты,

незначительные различия значений  $\eta_i$ , получаемых в разных моделях, практически не влияют на результаты. Такие оценки дают для двойных разбавленных растворов результаты, близкие к получаемым при расчете термодинамических функций раствора по энергиям парного взаимодействия компонентов [25]. Однако, по нашему мнению, принятый подход, как и рассматриваемый в [25, 29, 30], аналогичный по существу метод расчета энтальпии и энтропии раствора, предпочтительны, так как не используют величин, которые не могут быть определены из независимых экспериментов. Достоинством данного метода является [25] возможность анализа температурных и концентрационных зависимостей свойств твердых растворов, диффузии примесных атомов, фазовых превращений в примесно-дефектной подсистеме и некоторых других явлений на основе весьма общих исходных предположений и без использования подгоночных параметров, которые нельзя определить независимыми методами.

В работе [30] показано, что в случае двойного твердого раствора, образованного атомами с близким размерами, имеющими одинаковые координационные числа  $m$ , химические потенциалы компонентов могут быть найдены по формулам:

$$\mu_1 = g_0 + kT \ln \gamma_1 x_1, \quad (2.2)$$

$$\mu_2 = h_0 + kT \ln \gamma_2 x_2, \quad (2.3)$$

где  $g_0$  и  $h_0$  - свободные энергии чистых компонентов в расчете на один атом,  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента,

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{m(\Delta g + \Delta h)(1 - x_i)^2}{kT}\right), \quad (2.4)$$

$\Delta g$  и  $\Delta h$  - изменение свободной энергии, приходящейся на один атом, при замене в первой координационной сфере одного атома своего типа на атом другого типа. Предполагается, что эта величина не зависит от соотношения атомов разного типа в первой координационной сфере. Это предположение заведомо не справедливо, если не выполняется условие  $|\Delta H_i| \gg |T\Delta S_i|$ . То есть оно может быть справедливо лишь при относительно низких температурах для растворов, образованных элементами, которые сильно различаются по размеру и/или электронной структуре атомов. Независимость изменения энтальпии от соотношения атомов разного типа в первой координационной сфере предполагает, кроме того, относительно слабое взаимодействие между атомами растворенного вещества.

Учитывая, что изменения свободных энергий компонентов можно представить в виде:

$$\Delta g = \Delta H_1 + T\Delta S_1; \quad \Delta h = \Delta H_2 + T\Delta S_2$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  - соответственно изменения энтальпии и энтропии одного соседнего атома данного сорта на атом другого сорта, получим известное в теории регулярных растворов выражение:

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\alpha(T)(1 - x_i)^2}{kT}\right), \quad (2.5)$$

$$\alpha(T) = a + bT, \quad a = m(\Delta H_1 + \Delta H_2), \quad b = m(\Delta S_1 + \Delta S_2) .$$

При этом величина  $\alpha(T)$  имеет смысл изменения свободной энергии при обмене одним атомом между чистыми компонентами 1 и 2.

В работах [31-34] показана возможность использования статистического подхода для моделирования термодинамических свойств, диффузии примесей внедрения и релаксационных спектров внутреннего трения двойных и тройных твердых растворов на основе ниобия. В рамках рассматриваемой модели разбавленный раствор считается идеальным, если энергии примесных атомов одинаковы во всех доступных им позициях. Строго идеальных разбавленных растворов не существует. Даже игнорируя взаимодействие примесных атомов друг с другом, другими примесями и структурными дефектами, мы должны учесть возможность кристаллографически различных положений примеси - узлов и междоузлий, октаэдрических и тетраэдрических междоузлий, возможность различия зарядовых состояний примеси, наличие поверхности и т.п. В [35, 36] показано, что перераспределение примеси между такими состояниями существенно влияет на свойства твердого раствора. Во многих случаях, однако, различие энергий примесных атомов в различных состояниях велико, и при любых температурах вероятность нахождения примесного атома в состоянии с минимальной энергией близка к единице, а вероятности его нахождения в любых других состояниях малы. В этом случае поведение раствора практически не отличается от идеального.

Химический потенциал растворенного вещества в идеальном разбавленном растворе можно найти [22] из выражения:

$$\mu_2 = \varphi_{20} + kT \ln c_2, \tag{2.6}$$

где  $\varphi_{20}$  - величина, зависящая от температуры и имеющая смысл химического потенциала растворенного вещества при концентрации, равной единице, при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного,  $T$  - температура,  $c_2$  - концентрация растворенного вещества, выраженная в атомных долях.

Взаимодействие атомов растворяемого элемента с другими примесными атомами и структурными дефектами растворителя, а также возможностью нахождения атомов примеси в энергетически неэквивалентных позициях (состояниях) приводит к отклонению свойств реальных разбавленных растворов от свойств идеального раствора. Существуют различные типы взаимодействия примесей и дефектов в кристаллах. Одним из основных является так называемое деформационное взаимодействие [24]. Оно обусловлено деформациями решетки, которые возникают вблизи примесных атомов и структурных дефектов, и создают дальнедействующие поля упругих напряжений. Такое взаимодействие является наиболее общим и встречается во всех типах твердых растворов. Энергия взаимодействия тем больше, чем больше величина искажений. Поэтому данный тип взаимодействия в большей степени сказывается на свойствах твердых растворов внедрения. Другим типом взаимодействия является электростатическое взаимодействие между заряженными примесями и дефектами. В металлах вблизи заряженного точечного или линейного дефекта происходит перераспределение электронной плотности и экранирование дефекта [37]. Благодаря экранированию, электростатическое взаимодействие дефектов в металлах оказывается короткодействующим. В полупроводниковых и, особенно, диэлектрических кристаллах, где концентрация свободных носителей заряда мала, эффект экранирования проявляется слабо, электростатическое взаимодействие становится дальнедействующим и может существенно влиять на свойства примесно-дефектной подсистемы [10, 11]. Третий вид взаимодействия обусловлен изменением электронной структуры примесных атомов и дефектов при изменении расстояния между ними [11]. Еще один механизм взаимодейст-

вия, характерный для полупроводниковых и диэлектрических кристаллов, обусловлен изменением положения уровня Ферми, концентраций свободных электронов и дырок, а также равновесных концентраций собственных точечных дефектов при введении примеси [11].

Потенциал примесно-дефектного взаимодействия в металлах, а для нейтральных примесей и в диэлектриках может менять знак в зависимости от взаиморасположения примесных атомов [37, 38]. При достаточно низких температурах наличие большого числа связанных состояний с малыми (порядка межатомного) расстояниями между дефектами приводит к формированию в разбавленном твердом растворе одного из многих возможных метастабильных состояний. Эти состояния различаются местом расположения, конфигурацией и числом частиц в примесных (примесно-дефектных) кластерах [38]. Изменение типа или положения кластеров требует преодоления энергетических барьеров. Существуют [39] две причины образования скоплений. Первая связана с энергетической выгодностью их образования. Вторая - с неустойчивостью однородного распределения примесных атомов. При достаточно большой плотности дефектов возникает поток дефектов против градиента их концентрации за счет деформации решетки, обусловленной скоплениями дефектов.

В зависимости от характера взаимодействия для описания неидеальных растворов рассматривают [40] два предельных случая. Первый предполагает образование дискретного набора возможных значений потенциальной энергии примесных атомов, занимающих в решетке неэквивалентные позиции: например, атомы, удаленные от других примесных атомов и структурных дефектов, имеют одну энергию, атомы, которые расположены вблизи дислокаций - другую, атомы вблизи вакансий - третью и т.д. Во втором подходе предполагается наличие хаотических искажений решетки вблизи дефектов и, соответственно, образование непрерывного спектра энергий примесных атомов, либо энергий активации их перескоков в соседние позиции. Обычно принимается, что это распределение является нормальным (гауссовым). В более общем случае используется комбинация дискретного и непрерывного распределений энергий атомов примеси.

Для характеристики отклонений твердого раствора от идеальности вводят [21], понятия активности и коэффициента активности. Активностью (по Льюису) растворенного вещества  $a_2$  называют величину, которая при подстановке в выражение (2.6) вместо  $c_2$  дает правильное значение химического потенциала для данных температуры и концентрации твердого раствора. Выбирая активность в качестве меры отклонения твердого раствора от идеальности, учитывают, что она удовлетворяет следующим основным требованиям:

- через нее можно математически просто выразить все термодинамические свойства твердого раствора;
- в предельных случаях (для бесконечно разбавленного раствора) она переходит в концентрацию;
- она сохраняет форму уравнений, выражающих основные свойства твердого раствора.

Коэффициентом активности  $f_2$  называют отношение  $a_2/c_2$ . Химический потенциал идеального разбавленного раствора определяется [25] выражением:

$$\mu_{ид} = kT \ln(n/\eta), \quad (2.7)$$

Следовательно, коэффициент активности можно найти из равенства:

$$\ln f = \frac{\mu - \mu_{ид}}{kT}. \quad (2.8)$$

Простой физический смысл имеет логарифм коэффициента активности, который представляет собой выраженное в единицах  $kT$  изменение химического потенциала растворенного вещества в реальном растворе по сравнению с его величиной в идеальном растворе. В разбавленном растворе он стремится к единице при уменьшении концентрации растворенного вещества [41]. Величину коэффициента активности можно определить, решая уравнения (2.1, 2.7, 2.8), либо методом Вагнера. В последнем случае коэффициент активности примеси в многокомпонентном растворе представляют [42] в виде ряда Тейлора:

$$\ln f_2 \approx c_2 \varepsilon_2^{(2)} + c_3 \varepsilon_2^{(3)} + c_4 \varepsilon_2^{(4)} + \dots \quad (2.9)$$

где

$$\varepsilon_2^i = \frac{\partial \ln f_2}{\partial c_i}, \quad (2.10)$$

параметры взаимодействия, которые можно определить экспериментально. Величина  $c_2 \varepsilon_2^{(2)}$  представляет собой коэффициент активности примеси в двойном растворе, а величины  $c_i \varepsilon_2^{(i)}$  - коэффициенты ее активности в разбавленных тройных растворах, содержащих дополнительно  $i$ -й компонент.

Отклонения твердого раствора от идеальности можно описать также с помощью парциальных избыточных термодинамических величин растворителя и растворенного вещества. Согласно [25], изменение внутренней энергии твердого раствора при его образовании

$$\Delta E = \sum n_i \varepsilon_i, \quad (2.11)$$

где  $\varepsilon_i$  - изменения внутренней энергии раствора при добавлении одного примесного атома в позицию  $i$ -го типа. Для твердых растворов изменение внутренней энергии практически совпадает с изменением энтальпии  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ , так как изменение объема при растворении мало и вторым слагаемым можно пренебречь. Изменение энтропии при образовании твердого раствора состоит из двух слагаемых. Первое описывает изменение неконфигурационной энтропии, то есть той части энтропии, которая связана не с размещением атомов в решетке, а с изменением ее колебательного спектра, изменением электронной структуры и т.п. Выражение для изменения неконфигурационной энтропии аналогично (2.11) можно записать в виде

$$\Delta S^* = \sum n_i s_i, \quad (2.12)$$

где  $s_i$  - изменение неконфигурационной энтропии при помещении одного атома примеси в позицию  $i$ -го типа. Для примесей внедрения изменение конфигурационной части энтропии, согласно [25], можно выразить формулой

$$\Delta S_k = k \ln W = k \sum \ln \frac{\eta_i!}{n_i! (\eta_i - n_i)!}, \quad (2.13)$$

где  $W$  - число способов, которым может быть реализовано рассматриваемое состояние раствора. Коэффициент активности связан [10, 23] с парциальными избыточными энтальпией и энтропией растворения примеси соотношением

$$\ln f = \frac{\Delta H}{kT} - \frac{\Delta S}{k} \quad (2.14)$$

Таким образом, зная температурную зависимость коэффициента активности, можно найти также парциальные избыточные энтальпию и энтропию растворения примеси.

Для идеальных разбавленных растворов справедливы [22, 23] законы Генри и Рауля, согласно которым при очень малых концентрациях растворенного вещества его активность пропорциональна концентрации, а активность растворителя пропорциональна его мольной доле.

## **2.2. Влияние примесно-дефектного взаимодействия на термодинамические свойства слабелегированных кристаллов**

Как уже говорилось выше, состояние примесно-дефектной подсистемы оказывает существенное влияние на свойства слабелегированных кристаллов. Ниже рассмотрены некоторые общие закономерности поведения термодинамических свойств слабелегированных кристаллов для ряда случаев, которые можно рассматривать в качестве моделей наиболее часто встречающихся ситуаций.

### **Непрерывное распределение примесных атомов по энергиям**

Этот случай соответствует наличию в кристалле дальнедействующих хаотических полей деформаций, которые могут быть вызваны объемными или двумерными дефектами, либо внешним источником. Для расчета распределения примесей и термодинамических свойств твердого раствора принимали [43, 44], что энергии  $E$  примесных атомов имеют непрерывное нормальное распределение относительно некоторого среднего значения  $E_{\text{ср}}$ , величина которого принималась за нулевой уровень, соответствующий идеальному раствору. Это распределение описывается выражением:

$$\eta(E) = \frac{\eta}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(E - E_{\text{ср}})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.15)$$

где  $\eta(E)dE$  - количество позиций, в которых атомы примеси имеют энергию от  $E$  до  $E + dE$ ,  $\eta$  - общее число позиций,  $\sigma$  - дисперсия распределения.

Как указывалось в разделе 1, распределение атомов примеси по позициям различного типа подчиняется статистике Ферми. Для рассматриваемого случая оно может быть найдено решением системы:

$$\left\{ \begin{array}{l} n(E) = \frac{\eta(E)}{1 + \exp\left[\frac{E - \mu}{kT}\right]} \\ n = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E) dE \end{array} \right. \quad (2.16)$$

Решение системы (2.16) позволяет также определить величину химического потенциала примеси. Пределы интегрирования при расчетах мы задавали равными  $-5\sigma$  и  $+5\sigma$ . Нужное значение величины химического потенциала считали найденным, когда модуль разности величины интеграла в (2.16) и заданной концентрации примеси становился меньше  $0,0001n$ . Затем рассчитывали распределение примесных атомов по позициям с различной энергией и, используя формулы (2.7, 2.8), определяли коэффициент активности примеси. Результаты расчетов коэффициента активности, а также значения энергии, соответствующие максимуму вероятности нахождения примесных атомов в соответствующих позициях, приведены в таблице 2.1.

Табл. 2.1.

Результаты расчета распределения атомов примеси по позициям различного типа

$n/\eta$	$\sigma$ , эВ	T, К	$\ln f$	$E(n_{\max})$ , эВ
0,0002	0,05	200	-3,85	-0,145
0,0002	0,05	2000	-0,04	-0,014
0,0002	0,1	200	-12,0	-0,350
0,0002	0,1	2000	-0,17	-0,056
0,0002	0,15	200	-21,1	-0,525
0,0002	0,15	2000	-0,37	-0,126
0,02	0,1	200	-8,56	-0,234
0,02	0,1	2000	-0,16	-0,056

На рис. 2.1 и 2.2 показаны температурные зависимости химического потенциала примеси и фактора асимметрии  $n_{\min}/n_{\max}$ . Последний представляет собой отношение числа примесных атомов в позициях, где они имеют энергию от  $-5\sigma$  до  $-4\sigma$ , к числу примесных атомов в позициях, где они имеют энергию от  $4\sigma$  до  $5\sigma$ . Из представленных данных видно, что даже при высоких температурах и малых значениях дисперсии распределение примесных атомов по позициям различного типа отличается от совершенно случайного. Это следует из того, что фактор асимметрии значительно отличается от единицы, а значения энергии, соответствующие максимуму функции  $n(E)$ , меньше нуля. Отклонения твердого раствора от идеальности в рассматриваемом случае, как правило, являются отрицательными, то есть химический потенциал примеси меньше, чем в идеальном растворе, а коэффициент ее активности меньше единицы. Из полученных нами данных также видно (табл. 2.1., рис. 2.3), что отклонения от идеальности, характеризуемые отклонением значения  $E(n_{\max})$  от нуля и величины коэффициента ее активности от единицы, возрастают при понижении температуры и увеличении дисперсии. Зависимость коэффициента активности от концентрации примеси является немонотонной.

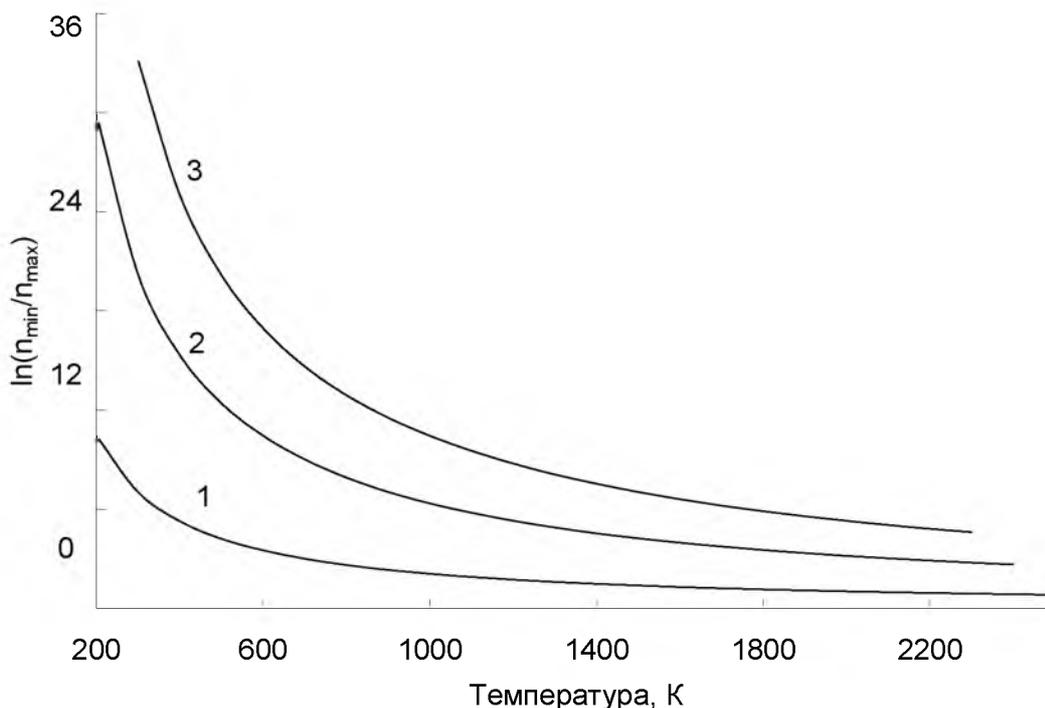


Рис. 2.1. Температурная зависимость фактора асимметрии распределения примесных атомов:  $n = 0,01$  ат.%,  $\sigma = 0,05$  эВ (1),  $0,15$  эВ (2),  $0,25$  эВ (3).

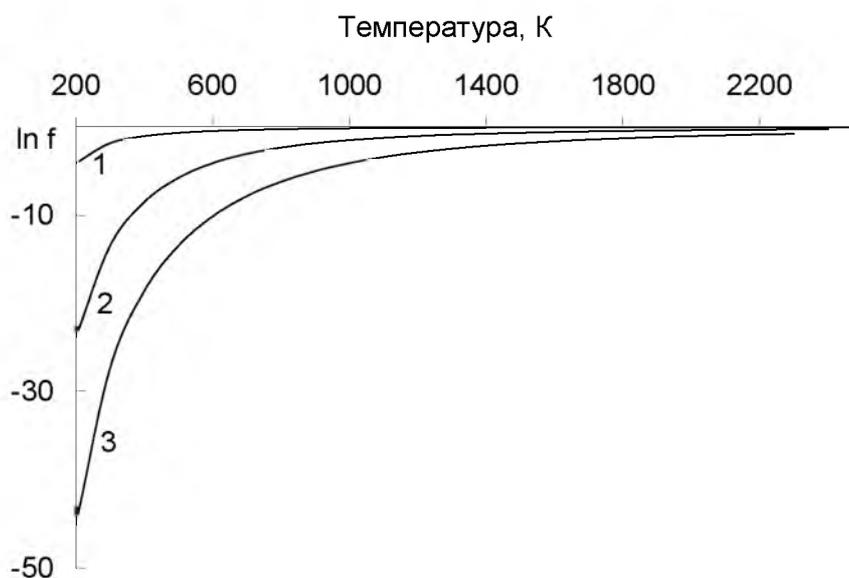


Рис. 2.2. Температурная зависимость коэффициента активности примеси:  $n = 0,01$  ат.%,  $\sigma = 0,05$  эВ (1),  $0,15$  эВ (2),  $0,25$  эВ (3).

Появление области, в которой отклонения от идеальности уменьшаются с ростом концентрации примеси (коэффициент активности приближается к единице), по нашему мнению, обусловлено тем, что при повышении концентрации величина  $n(E)dE$  сравнивается для нижних энергетических уровней с величиной  $\eta(E)dE$  - количеством позиций, для которых энергия примесного атома лежит в интервале от  $E$  до  $E + dE$ . В связи с этим все атомы примеси не могут разместиться в позициях с низкой энергией, и их распределение становится более близким к хаотичному (энтропия примеси возрастает). Такое предположение подтверждается тем, что область аномального изменения коэффициента активности

совпадает с областью, в которой с ростом концентрации примеси начинает уменьшаться фактор асимметрии (рис. 2.4).

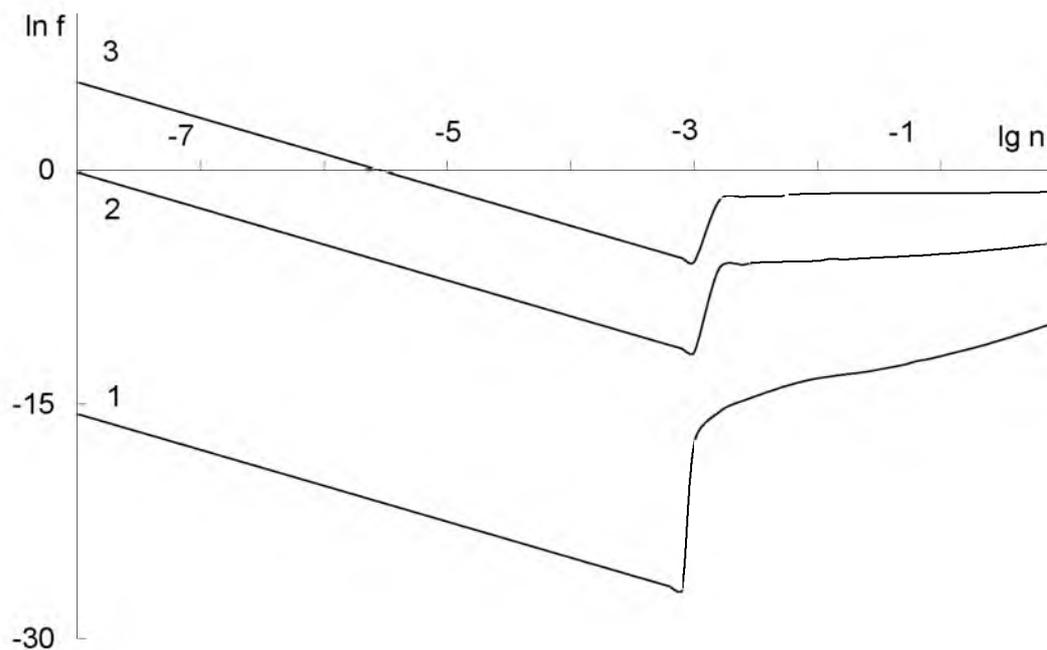


Рис. 2.3. Концентрационная зависимость коэффициента активности примеси:  $\sigma = 0,15$  эВ,  $T = 300$  К (1),  $500$  К (2),  $1000$  К (3).

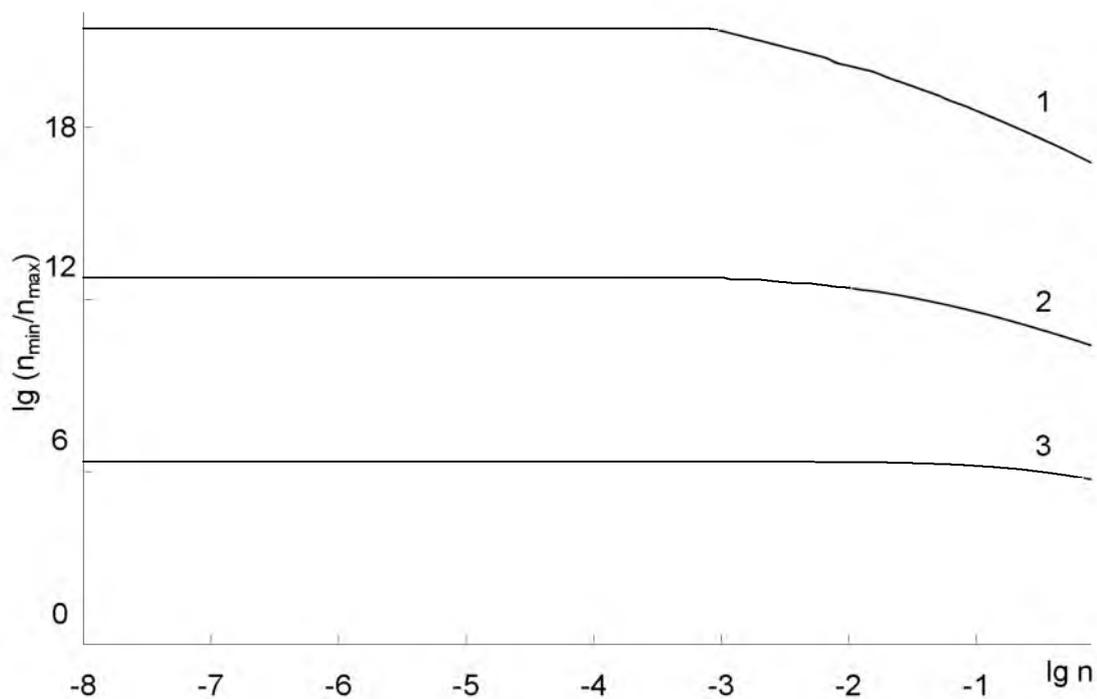


Рис. 2.4. Концентрационная зависимость фактора асимметрии распределения примеси:  $\sigma = 0,15$  эВ,  $T = 300$  К (1),  $500$  К (2),  $1000$  К (3).

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие в системе распределения значений потенциальной энергии примесных атомов может приводить к существенным отклонениям твердого раствора от идеальности, вследствие того, что распределение атомов примеси по различным позициям отличается от случайного. Вырождение "примесного газа", то есть полное заполнение примесными атомами всех возможных позиций с низкими значениями энергии, может сопровождаться появлением аномальной концентрационной зависимости отклонений от идеальности: при уменьшении концентрации примеси разбавленный твердый раствор становится менее "идеальным".

**Два типа позиций с различными значениями потенциальной энергии атома примеси и постоянным числом позиций каждого типа**

Такая ситуация возникает, если атомы примеси могут находиться в позициях двух различных типов, например в узлах и междоузлиях кристаллической решетки [36], или в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях [35]. Она имеет место также при наличии взаимодействия примесных атомов с атомами примеси другого сорта или дефектами в случае, когда не происходит перекрытия полей деформаций, создающих эти дефекты, а энергия взаимодействия, соответствующая притяжению дефектов, для одной из конфигураций комплекса существенно выше, чем для всех других возможных конфигураций. Как показывают имеющиеся в литературе экспериментальные и теоретические данные [40, 43, 45, 46], эта ситуация часто реализуется при взаимодействии примесных атомов различного типа в металлах и полупроводниках, а также при взаимодействии примесей с вакансиями, дислокациями и другими дефектами. В этом случае, принимая  $u_1 = 0$ , из (2.1) можно получить:

$$\frac{\eta_1}{1 + \varphi} + \frac{\eta_2}{1 + e\varphi} = n, \quad (2.17)$$

где  $\varphi = \exp(-\mu/kT)$ ,  $e = \exp(u_2/kT)$ . Решая (2.17), находим [33, 47]:

$$\mu = -kT \ln \frac{\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4ne(\eta - n)}}{2ne}, \quad (2.18)$$

$$f = \frac{2\eta e}{\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4ne(\eta - n)}}, \quad (2.19)$$

где  $\zeta = \eta_2 + \eta_1 e - n - ne$ ;  $\eta$  - общее число позиций, которые могут быть заняты атомами примеси. Решение со знаком "-" перед квадратным корнем в данном случае не имеет смысла, так как выражение под логарифмом должно быть положительным. В разбавленном растворе при  $n \ll \eta$  формулы (2.18) и (2.19) переходят, соответственно, в следующие выражения:

$$\mu = -kT \ln \frac{\psi + \sqrt{\psi^2 + 4\eta ne}}{2ne} \quad (2.20)$$

и

$$f = \frac{2ne}{\psi + \sqrt{\psi^2 + 4\eta ne}}, \quad (2.21)$$

где  $\psi = \eta_2 + \eta_1 e - n$ . Наряду с химическим потенциалом мы рассчитывали свободную энергию примесной подсистемы и ее энтропию, используя выражения (2.11), (2.13), а также удельную теплоемкость  $c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$ . Характерный вид температурных зависимостей

свободной энергии, энтропии и удельной теплоемкости примесной подсистемы приведен на рисунках 2.5 - 2.7. Видно, что на температурной зависимости удельной теплоемкости примесной подсистемы имеется максимум, обусловленный перераспределением в соответствующем диапазоне температур атомов примеси между позициями различного типа. Следует отметить, что возможность протекания фазовых переходов других типов в примесной подсистеме твердых растворов отмечалась и другими авторами [48 - 51].

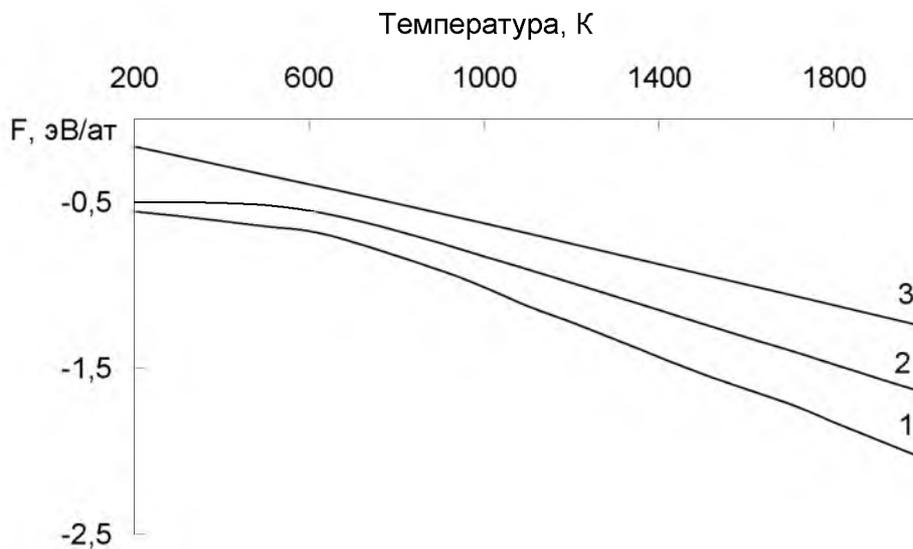


Рис. 2.5. Температурная зависимость свободной энергии примесной подсистемы:  $\eta = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $\eta_2 = 1 \cdot 10^{19}$ ,  $u_2 = -0,5$  эВ,  $n = 1 \cdot 10^{18}$  (1),  $1 \cdot 10^{19}$  (2),  $1 \cdot 10^{20}$  (3).

Результаты выполненных нами расчетов [31, 32, 43, 52] показывают, что возможность перераспределения примесных атомов между позициями двух различных типов, в которых они имеют различные энергии, может оказывать существенное влияние на физические свойства слаболегированных кристаллов.

В работе [35] мы рассмотрели возможность перераспределения внедренных атомов между октаэдрическими и тетраэдрическими междоузлиями кристаллической решетки ОЦК металла. Равновесное распределение атомов по позициям разного типа, следуя [24], можно найти из выражений:

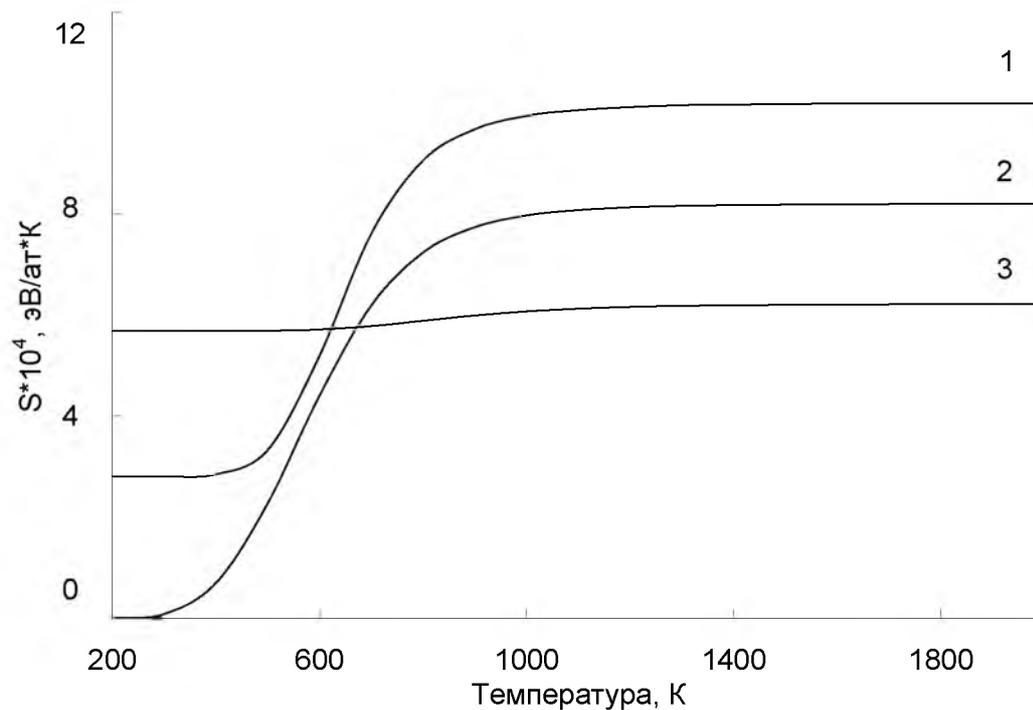


Рис. 2.6. Температурная зависимость энтропии примесной подсистемы:  $\eta = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $\eta_2 = 1 \cdot 10^{19}$ ,  $u_2 = -0,5$  эВ,  $n = 1 \cdot 10^{18}$  (1),  $1 \cdot 10^{19}$  (2),  $1 \cdot 10^{20}$  (3).

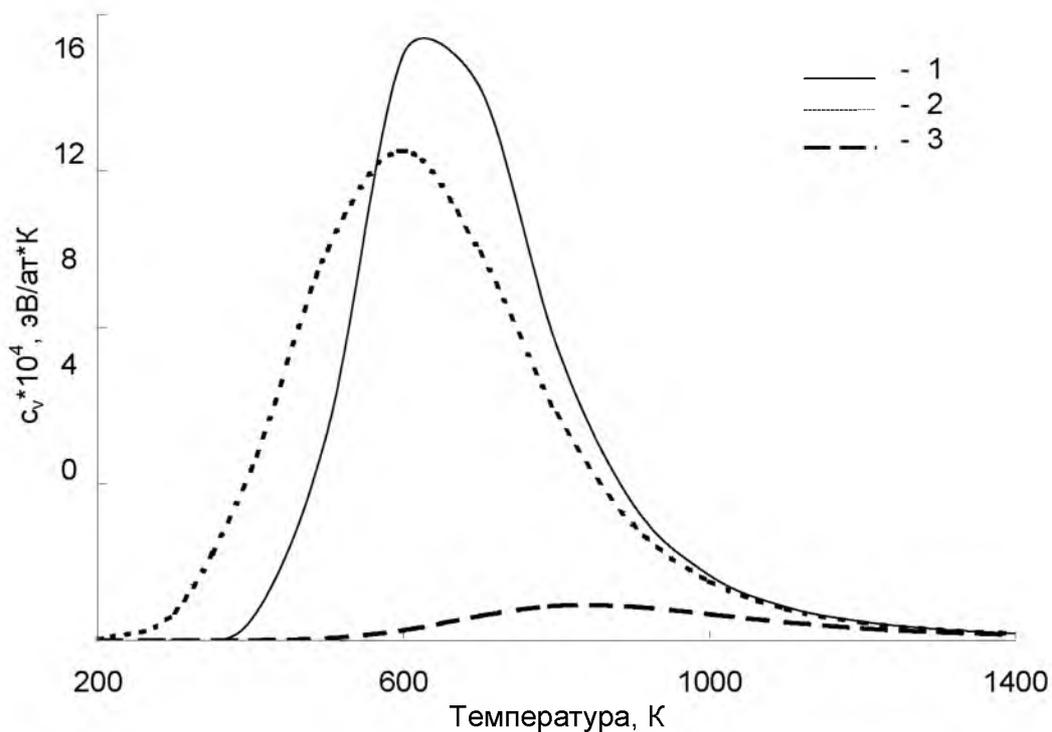


Рис. 2.7. Температурная зависимость удельной теплоемкости примесной подсистемы:  $\eta = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $\eta_2 = 1 \cdot 10^{19}$ ,  $u_2 = -0,5$  эВ,  $n = 1 \cdot 10^{18}$  (1),  $1 \cdot 10^{19}$  (2),  $1 \cdot 10^{20}$  (3).

$$c_o = \frac{1}{1 + 2 \exp[(u_o - u_T)/kT]};$$

$$c_T = \frac{1}{1 + 0,5 \exp[(u_T - u_o)/kT]},$$
(2.22)

где  $c$  и  $u$  - соответственно доли атомов, занимающих октаэдрические ( $o$ ) и тетраэдрические ( $T$ ) междоузлия, и их потенциальные энергии в этих позициях. В нашей работе при расчетах использовали выражение (2.17), которое может быть преобразовано к виду (2.22) для нахождения распределения атомов примеси по междоузлиям, но кроме этого позволяет еще найти величину химического потенциала. Принимая, что основным состоянием примесных атомов является расположение их в октаэдрических междоузлиях, а величина химического потенциала примеси в идеальном разбавленном растворе равна  $\mu_{ид} = kT \ln \frac{n}{\eta_o}$  ( $\eta_o$  - число октаэдрических междоузлий), из (2.18) получаем:

$$f = \frac{2\eta_o e}{\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4ne(\eta_o + \eta_T - n)}},$$
(2.23)

а при  $n \ll \eta$ , учитывая, что  $\eta_1 e \gg ne$  и  $\eta_2 \gg n$ ,

$$f \approx \frac{\eta_o e}{\psi} \approx \frac{1}{1 + 2 \exp(-u_T / kT)}.$$
(2.24)

Анализ выражения (2.24) показывает, что температурная зависимость коэффициента активности в рассматриваемом случае имеет необычный вид: при низких температурах коэффициент активности примеси, которая может занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические междоузлия близок к единице, а при высоких температурах его величина стремится к 1/3, то есть возникают отклонения твердого раствора от идеальности, возрастающие с ростом температуры. Такое поведение связано с тем, что в качестве основного состояния, следуя общепринятому подходу [25], мы приняли нахождение внедренных атомов в октаэдрических междоузлиях. На рисунках (2.8) и (2.9) представлены температурные зависимости распределения примесных атомов и коэффициентов активности. Они были рассчитаны нами для  $u_T - u_o = 0,1 - 0,3$  эВ, что соответствует имеющимся в литературе [53 - 55] теоретическим оценкам разности энергий атомов кислорода и азота в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях ниобия.

Даже принимая различие энергий атомов кислорода и азота в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях ниобия равным максимальной из имеющихся теоретических оценок (0,3 эВ), мы получили, что при температурах выше 1500 К около 20 - 30 % внедренных атомов в двойных твердых растворах будут занимать тетраэдрические междоузлия. Этот вывод подтверждается имеющимися в литературе косвенными данными, свидетельствующими о возможности частичного нахождения атомов внедрения в тетраэдрических междоузлиях ОЦК металлов при повышенных температурах [56, 57].

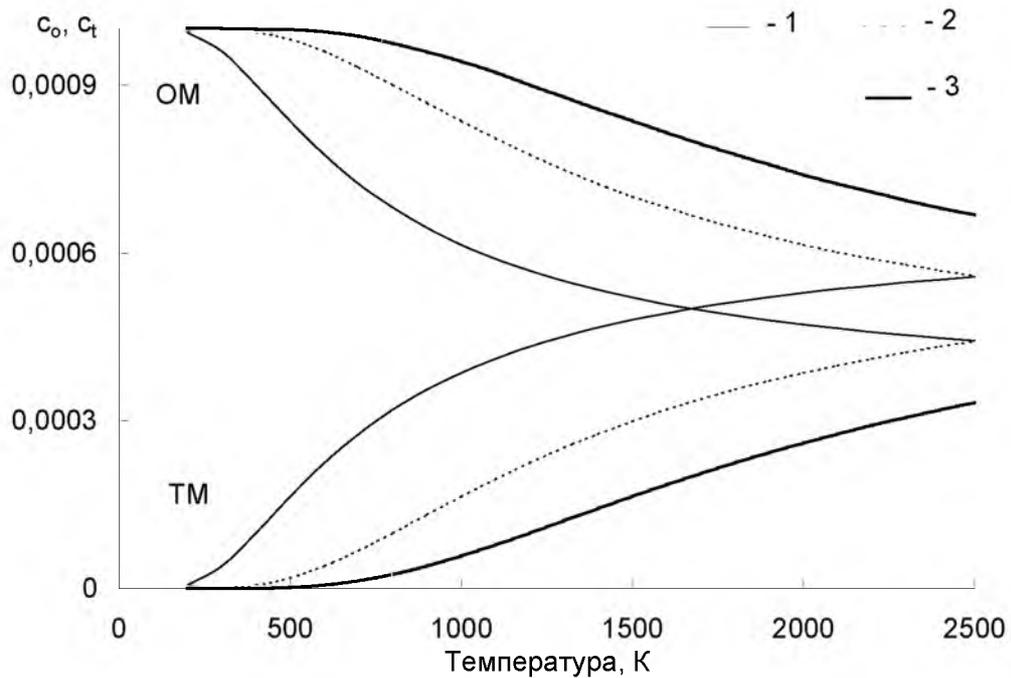


Рис. 2.8. Температурная зависимость распределения примесных атомов по октаэдрическим и тетраэдрическим междуузлиям ОЦК металла:  $u_T = 0,1$  эВ (1),  $0,2$  эВ (2),  $0,3$  эВ (3).

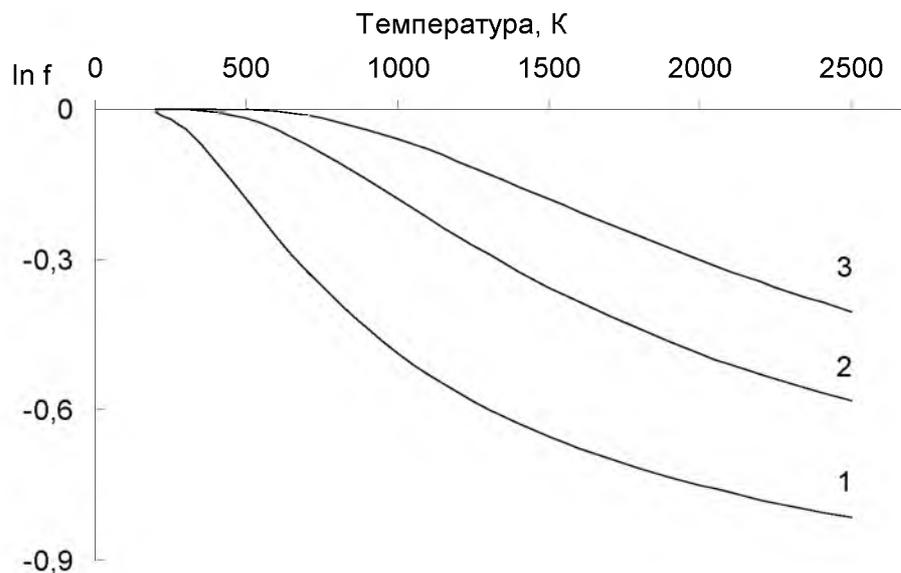


Рис. 2.9. Температурная зависимость коэффициента активности примеси, распределенной между октаэдрическими и тетраэдрическими междуузлиями ОЦК металла:  $u_T = 0,1$  эВ (1),  $0,2$  эВ (2),  $0,3$  эВ (3). Пунктиром показано значение, к которому стремится  $\ln f$  при высоких температурах.

При комнатной и более низких температурах, согласно нашим расчетам, практически все примесные атомы будут находиться в октаэдрических междуузлиях, что согласуется с экспериментальными данными, полученными методом каналирования быстрых протонов [58 - 61]. Влияние перераспределения примесей на коэффициент активности в данном случае незначительно (если в качестве нулевого уровня энергии принимается энергия атома примеси в октаэдрическом междуузлии). Однако повышение концентрации

внедренных атомов в тетраэдрических междуузлиях может существенно влиять на свойства, связанные с искажением кристаллической решетки примесными атомами, а анизотропию свойств, связанных с заполнением октаэдрических или тетраэдрических междуузлий.

Аналогичные результаты получены нами при моделировании влияния перераспределения примесных атомов между узлами и междуузлиями кристаллической решетки. Общим для этих двух случаев является то, что количества позиций обоих типов в кристалле близки друг к другу. Существенно иная ситуация возникает, когда появление позиций второго типа обусловлено наличием дополнительной примеси или дефектов, сильно взаимодействующих с атомами основной примеси. В качестве нулевого уровня энергии, соответствующего идеальному раствору, при этом логично выбрать энергию изолированного атома примеси. Влияние дополнительной примеси или дефектов на поведение основной примеси будет существенно зависеть от соотношения концентраций основной и дополнительной примеси (дефектов) и максимальной энергии их взаимодействия. Наиболее заметным это влияние будет, когда концентрация дополнительной примеси (дефектов) близка к концентрации легирующего элемента или выше, а энергия взаимодействия  $E_{вз} \gg kT$ . При достаточно низких температурах в таких системах практически все атомы легирующего элемента могут быть связаны в комплексы с атомами дополнительной примеси или дефектами. Результаты исследования термодинамических свойств таких систем рассмотрены нами ниже на примере твердых растворов  $Si\langle Ge, O \rangle$ , твердых растворов внедрения на основе ниобия, а также закономерностей формирования примесных атмосфер на дислокациях и других структурных дефектах.

### **Три типов позиций, соответствующие образованию комплексов атомов примеси друг с другом, с примесью (дефектом) второго сорта и изолированному атому примеси**

Этот случай представляет собой модель системы, в которой атомы легирующего элемента взаимодействуют не только с примесью второго сорта или структурными дефектами, но также и друг с другом. Уравнения (2.1) для такой системы имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = \frac{\eta_1}{1 + \exp(-\mu/kT)}; \\ n_2 = \frac{\eta_2}{1 + \exp((u_2 - \mu)/kT)}; \\ n_3 = \frac{\eta_3}{1 + \exp((u_3 - \mu)/kT)}; \\ n = n_1 + n_2 + n_3 \end{array} \right. \quad (2.25)$$

где  $\eta_2$  - количество позиций для атомов легирующего элемента вблизи атомов примеси второго сорта (структурных дефектов),  $\eta_3$  - количество мест для атомов легирующего элемента вблизи других атомов легирующего элемента. Оно равно сумме числа атомов легирующего элемента, которые уже связаны в комплексы друг с другом и произведения числа позиций в координационной сфере, где наблюдается наиболее сильное взаимодействие  $\alpha$  на число изолированных атомов легирующего элемента.

$$\eta_3 = n_3 + \alpha n_1, \quad (2.26)$$

Как и в предыдущем случае, энергия изолированного атома легирующего элемента  $u_1$  принята равной нулю.

Из (2.25, 2.26) следует

$$n_3 = \alpha n_1 \exp \frac{\mu - u_3}{kT}, \quad (2.27)$$

На рисунках 2.10 - 2.12 показаны зависимости коэффициента активности легирующего элемента от его концентрации и температуры. Как видно из представленных данных, существенные отклонения коэффициента активности от единицы наблюдаются не только в области высоких концентраций легирующего элемента, что обусловлено взаимодействием его атомов друг с другом, но также и в области его низких концентраций. Отклонение коэффициента активности легирующего элемента от единицы, соответствующее отклонению твердого раствора от идеальности в области низких концентраций, обусловлено тем, что при малых концентрациях все его атомы могут быть связаны в примесные или примесно-дефектные комплексы с атомами второй примеси или структурными дефектами (рис. 2.13). При повышении концентрации легирующего элемента число его атомов в растворе оказывается больше количества позиций для образования таких комплексов. Поэтому растет доля атомов легирующего элемента не связанных в комплексы, что ведет к уменьшению отклонения от идеальности и приближению коэффициента активности легирующего элемента от единицы.

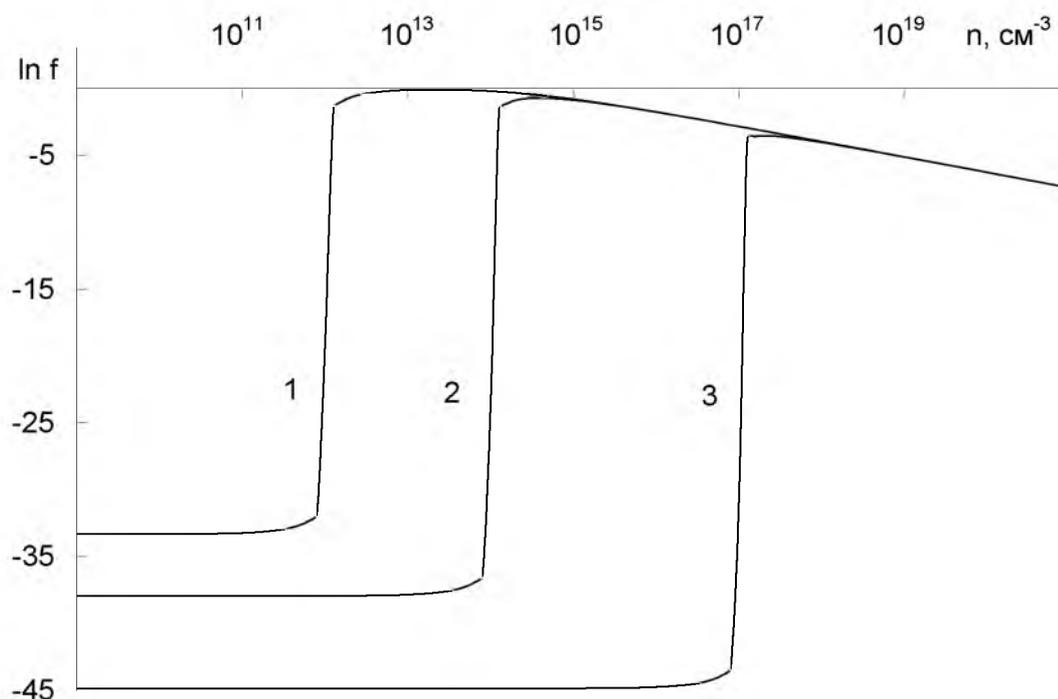


Рис. 2.10. Зависимость коэффициента активности от концентрации примеси при температуре 200 К. Энергия связи атомов примеси друг с другом 0,5 эВ, энергия связи примесей разного типа - 1 эВ, число доступных позиций вблизи атомов примеси второго типа  $\eta_2$ :  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  (1),  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (2),  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (3).

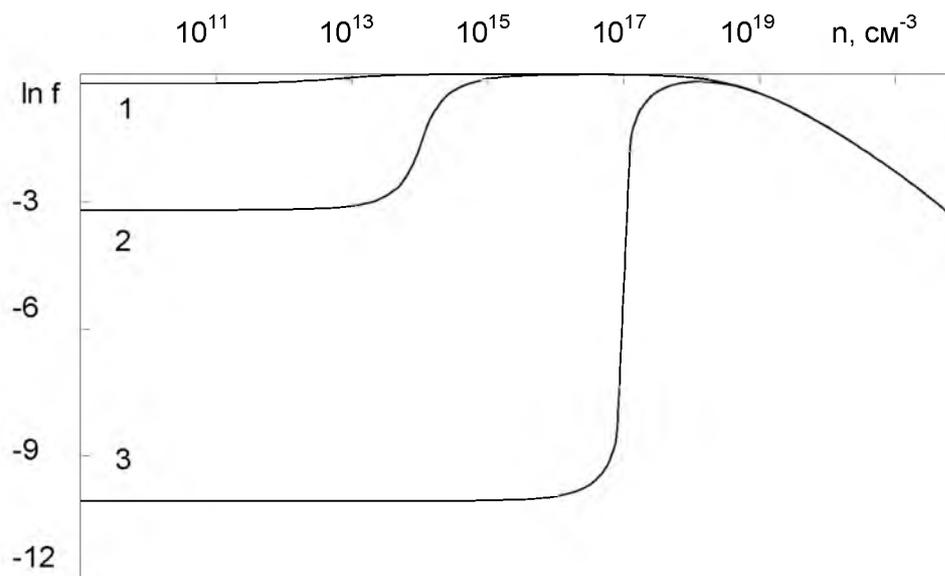


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента активности примеси от концентрации при 500 К. Энергии связи примесных комплексов и обозначения соответствуют рис. 2.10.

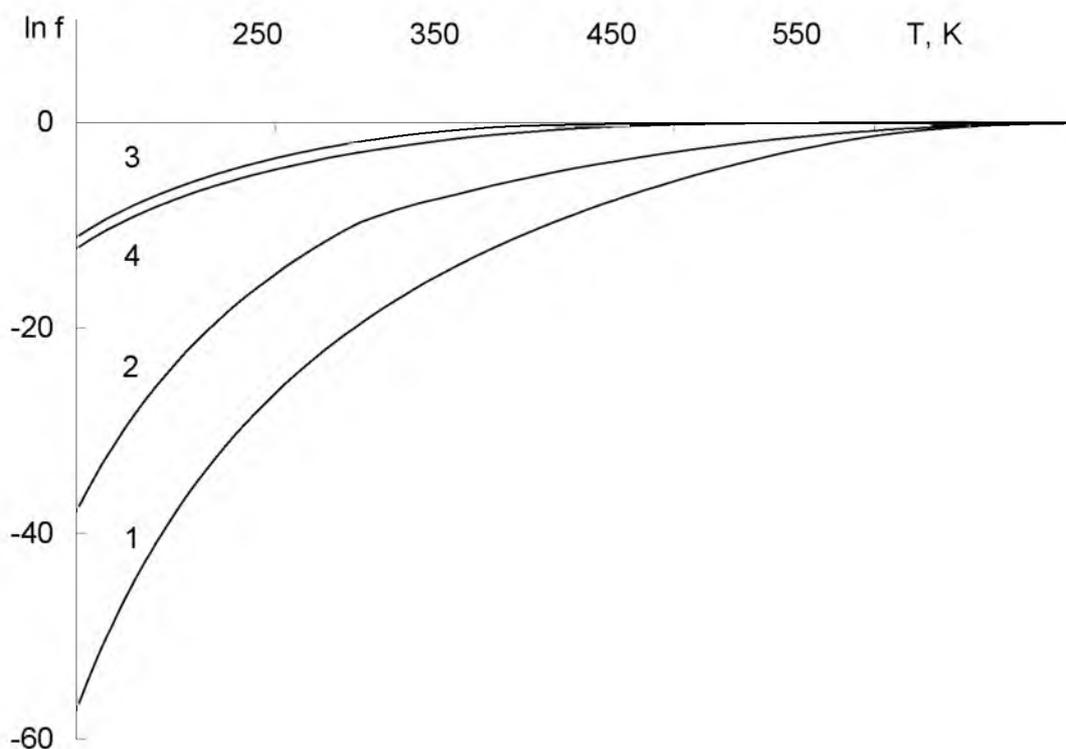


Рис. 2.12. Температурная зависимость коэффициента активности примеси при концентрациях  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (1),  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (2),  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (3),  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (4).

В области низких температур (рис. 2.10) может существовать ситуация, когда области отклонений от идеальности, связанные с взаимодействием атомов легирующего элемента друг с другом и их взаимодействия с атомами второй примеси или структурными дефектами перекрываются и твердый раствор оказывается неидеальным во всем диапазоне концентраций легирующего элемента. С ростом температуры коэффициент активности приближается к единице (рис. 2.12), что связано со стремлением атомов легирующего элемента к более равномерному распределению.

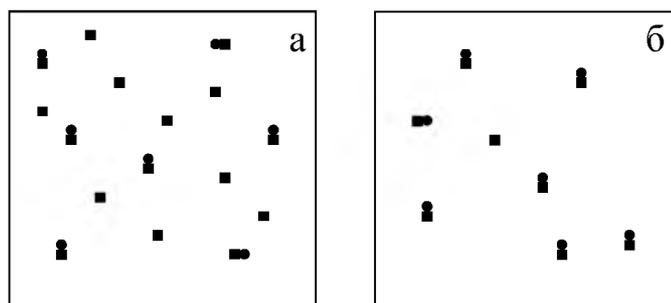


Рис. 2.13. Распределение атомов легирующего элемента по состояниям при высоких (а) и низких (б) концентрациях: ■ - изолированный атом легирующего элемента, ■● - комплекс "атом легирующего элемента - дефект".

**Семь типов позиций, соответствующие образованию комплекса из двух атомов примеси, комплексов атома примеси с пятью типами фоновых дефектов и изолированному атому примеси**

В работе [43] нами было проведено моделирование влияния фоновых примесей (дефектов) на коэффициент активности основной примеси в разбавленных твердых растворах. Было принято, что имеется пять типов таких дефектов. В их первой координационной сфере дефекта потенциальная энергия атома основной примеси уменьшается на величину, которая для каждого из дефектов выбиралась генератором случайных чисел из интервала 0,2 - 1,2 эВ. В других координационных сферах энергия примесного атома принималась такой же, как и у изолированного атома. Концентрации дефектов также выбирались генератором случайных чисел из интервала  $10^{10} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация позиций для примесных атомов была принята равной  $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , а энергия взаимодействия между двумя атомами легирующего элемента в первой координационной сфере - 0,5 эВ. Полученные результаты приведены на рис. 2.14. Видно, что существует интервал концентраций, в котором твердый раствор является почти идеальным, а при малых и больших концентрациях примеси он становится неидеальным. В зависимости от температуры и параметров фоновых дефектов этот интервал может быть широким, узким или вообще отсутствовать.

Для оценки левой границы интервала идеальности можно воспользоваться следующими допущениями: 1-  $\mu \sim \mu_{ид}$ ; 2- для всех  $n_i$ , кроме  $n_1$ , которое соответствует изолированным атомам легирующей примеси,  $n_i/n \ll 1$ . Тогда из (2.1 и 2.7) имеем:

$$n_i = \frac{\eta_i}{1 + \exp((u_i - \mu)/kT)}; \mu = kT \ln(n/\eta) \quad (2.28)$$

$$n \gg \eta_i - \eta \exp \frac{u_i}{kT}. \quad (2.29)$$

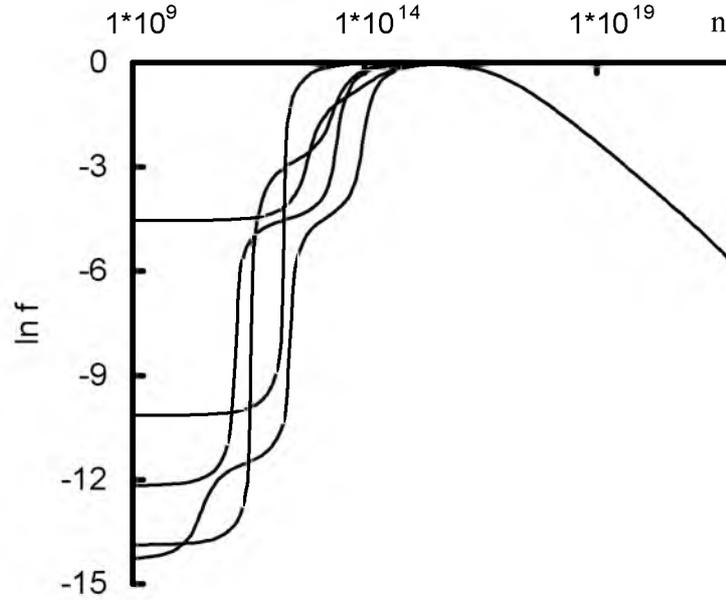


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента активности примеси от ее концентрации в твердом растворе (разные кривые соответствуют различным случайным наборам фоновых примесей)

Количество примесных атомов, которые связаны в комплексы между собой, для идеального раствора мало, то есть  $n_{s-s} \ll n$ . Из (2.1) получаем:

$$n_{s-s} = \frac{\alpha n_1 + n_{s-s}}{1 + \exp\left[\frac{u_{s-s} - \mu}{kT}\right]}, \quad (2.30)$$

где  $\alpha$  - координационное число для первой сферы изолированного атома. Учитывая (2.7) и условие  $n_{s-s} \ll n$ , имеем для правой границы интервала идеальности:

$$n_{s-s} + \frac{\eta n_{s-s}}{n} \exp(u_{s-s} / kT) = \alpha n_1 + n_{s-s} \approx \alpha n + n_{s-s}, \quad (2.31)$$

$$n \ll \frac{\eta}{\alpha} \exp(u_{s-s} / kT). \quad (2.32)$$

Интервал, в котором твердый раствор является почти идеальным, существует, если условия (2.29) и (2.32) выполняются одновременно, то есть, если

$$\eta_i - \eta \exp(u_i / kT) > \frac{\eta}{\alpha} \exp(u_{s-s} / kT) \quad (2.33)$$

Из рисунка 2.15 видно, что это возможно, если температура превышает некоторое критическое значение, зависящее от энергий взаимодействия и концентраций примесных

атомов и дефектов. Учитывая резкое возрастание экспоненты, можно выделить следующие два случая (рис. 2.16). Если

$$\eta \exp \frac{u_i}{kT} \gg \frac{\eta}{\alpha} \exp \frac{u_{s-s}}{kT}, \quad (2.34)$$

то есть  $u_i \gg u_{s-s} - kT \ln \alpha$ , тогда критическую температуру можно найти из выражения:

$$\eta_i = \eta \exp \frac{u_i}{kT}, \quad (2.35)$$

откуда получаем:

$$T = \frac{u_i}{k \ln(\eta_i / \eta)}. \quad (2.36)$$

Этот случай соответствует пересечению линий 1 и 2 на рис. 2.16, то есть ситуации, когда область идеальности ограничена как со стороны высоких концентраций легирующего элемента, так и со стороны его низких концентраций.

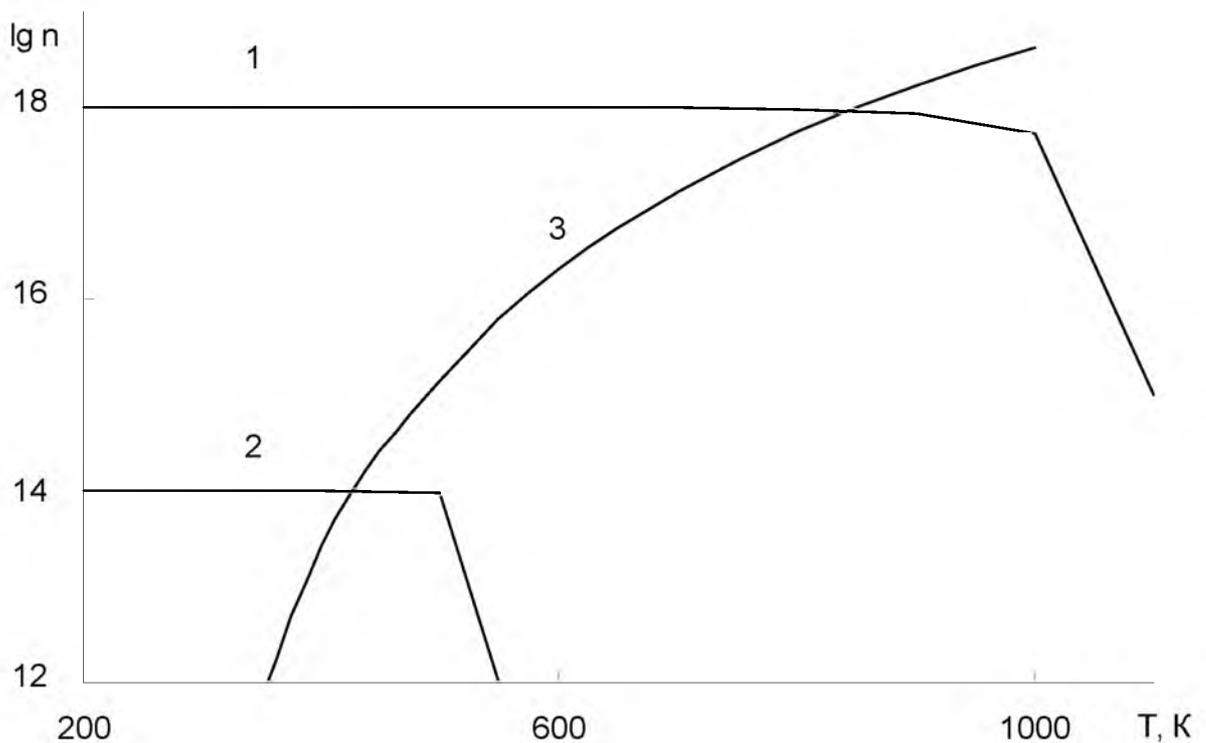


Рис.2.15. Область идеальности твердого раствора при  $\eta = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $u_i^{\max} = 1$  эВ,  $u_{s-s} = 0,5$  эВ. Линии 1 и 2 соответствуют условию 2.29 для  $\eta(u^{\max}) = 1 \cdot 10^{18}$  и  $1 \cdot 10^{14}$ . Линия 3 соответствует условию 2.32.

В противоположном случае, когда  $u_i \ll u_{s-s} - kT \ln \alpha$ , критическая температура определяется выражением

$$T = \frac{u_{s-s}}{k \ln(\alpha \eta_i / \eta)} . \quad (2.37)$$

Этот случай соответствует пересечению линий 1 и 3 на рис. 2.16, то есть ситуации, когда область идеальности твердого раствора ограничена только со стороны высоких концентраций легирующего элемента, а граница в области низких концентраций стремится к нулю.

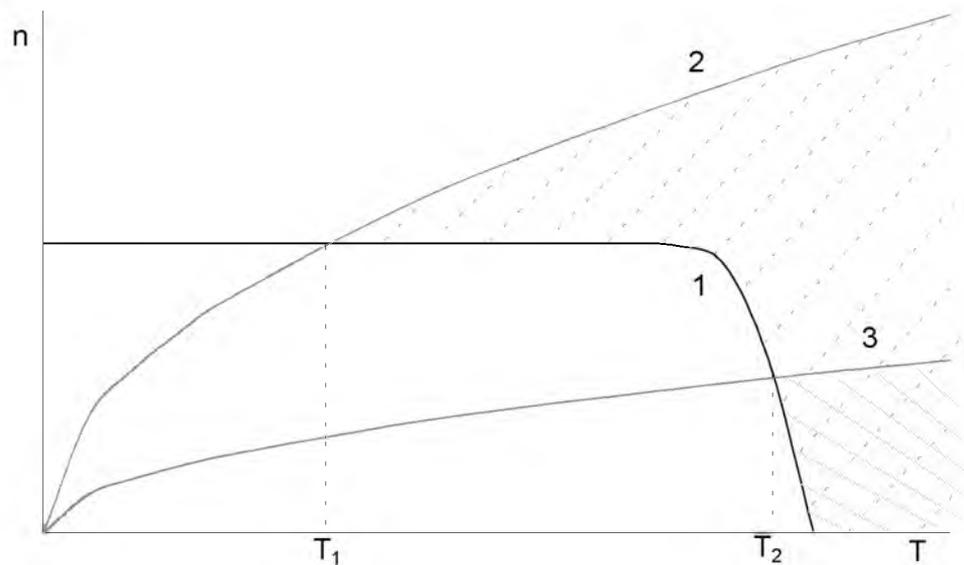


Рис. 2.16. Схематичный вид зависимости области идеальности твердого раствора от температуры. Линия 1 соответствует условию 2.32. Линии 2 и 3 соответствуют условию 2.29. Температуры  $T_1$  и  $T_2$  соответствуют условиям (2.36) и (2.37).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что в реальных разбавленных твердых растворах уменьшение концентрации примеси может вызывать отклонения от идеальности вследствие взаимодействия основной примеси с фоновыми примесями и дефектами. При определенных условиях интервал концентраций, в котором твердый раствор близок к идеальному, может отсутствовать, то есть при любых концентрациях примеси он будет сильно отклоняться от идеального состояния.

### **2.3. Термодинамика разбавленных твердых растворов на основе полупроводниковых кристаллов**

Равновесная растворимость большинства примесей в кремнии и германии очень мала [18]. Это свидетельствует о том, что даже очень разбавленные твердые растворы на основе кремния и германия нельзя считать идеальными. Единственная пара, для которой имеется непрерывный ряд твердых растворов, - это система, образованная кремнием и германием. Причинами неидеальности твердых растворов на основе кремния и германия являются сильная деформация решетки большинством примесных атомов, обусловленная различием тетраэдрических ковалентных радиусов кремния (германия) и примесного элемента, а также кулоновское взаимодействие между заряженными примесями и дефектами.

Согласно [16], уравнения равновесия для полупроводника, легируемого одновременно донорами и акцепторами, имеют вид:



Если образующиеся  $(np)$  пары относительно устойчивы, то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие в реакциях должно смещаться вправо, то есть растворимость в присутствии примеси противоположного типа повышается, а введение в полупроводник изотипной примеси приводит к снижению растворимости [16].

Наиболее известным подходом к теоретическому описанию влияния взаимодействия примесных атомов на растворимость и коэффициенты активности примесей является электролитическая теория Рейсса - Фуллера.

Согласно электролитической теории растворимость примеси в реальном растворе может быть определена следующим путем [10]. Примесные атомы в полупроводнике находятся частично в ионизированном, частично в нейтральном состоянии. Введем следующие обозначения:  $N_d$  - концентрация доноров,  $n_d$  - концентрация электронов на донорных уровнях,  $n_c$  - концентрация электронов в зоне проводимости,  $n_v$  - концентрация дырок в валентной зоне,  $E_d$  - энергия ионизации доноров,  $\mu$  - химический потенциал, который принимается равным энергии Ферми электронов ( $E_d$  и  $\mu$  отсчитываем от середины запрещенной зоны). В соответствии со статистикой Ферми:

$$n_d = \frac{N_d}{1 + 0,5 \exp\left[\frac{E_d - \mu}{kT}\right]} \quad (2.39)$$

Из закона Генри получаем "донорное давление":

$$P_d = \frac{k_d' N_d}{1 + 0,5 \exp\left[\frac{E_d - \mu}{kT}\right]} \quad (2.40)$$

где  $k_d'$  - коэффициент, зависящий от температуры. Если принять эффективные массы электронов и дырок равными массе свободного электрона, то в области собственной проводимости  $\mu = 0$ , тогда:

$$P_d^{\text{соб}} = P_d^0 = \frac{k_d' N_d}{1 + 0,5 \exp(E_d / kT)} = k_d N_d \quad (2.41)$$

Отсюда получаем:

$$P_d = k_d \gamma_d N_d, \quad (2.42)$$

где

$$\gamma_d = \frac{1 + 0,5 \exp(E_d / kT)}{1 + 0,5 \exp\left[\frac{E_d - \mu}{kT}\right]} \quad (2.43)$$

- коэффициент активности доноров относительно бесконечно разбавленного раствора. Аналогичные выражения получаются для дырочного полупроводника, только перед выражениями под экспонентами стоят знаки "-". По закону действующих масс

$$\frac{[N_d^+][e^-]}{[N_d^0]} = K^+ = \frac{(N_d - n_d)n_c}{n_d} \quad (2.44)$$

Предполагая, что  $n_d \ll N_d$ , то есть практически все атомы примеси ионизированы, получаем:

$$\frac{N_d n_c}{n_d} = K^+ . \quad (2.45)$$

В случае применимости статистики Больцмана

$$n_c = \frac{2}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right) = \Gamma \exp\left(-\frac{E_c - \mu}{kT}\right) . \quad (2.46)$$

Используя полученное ранее выражение для  $n_d$ , имеем

$$K^+ = \Gamma/2 . \quad (2.47)$$

Учитывая, что  $n_c n_v = n_i^2$  и  $N_d = n_c + n_d - n_v \approx n_c - n_v$ , получаем:

$$N_d = \frac{K^+ n_d}{N_d} - \frac{n_i^2 N_d}{K^+ n_d} = \frac{K_d}{N_d} - \frac{n_i^2 N_d}{K_d} , \quad (2.48)$$

откуда

$$N_d = K_d / (K_d + n_i^2)^{1/2} . \quad (2.49)$$

В области низких температур  $K_d \gg n_i^2$  и растворимость доноров с ростом температуры возрастает пропорционально  $(K_d)^{1/2}$ . При высоких температурах  $K_d \ll n_i^2$  и растворимость начинает убывать.

По нашему мнению электролитическая теория имеет ряд принципиальных недостатков. К ним относятся:

1. отождествление химического потенциала примеси и уровня Ферми, что равносильно отождествлению химических потенциалов различных компонентов твердого раствора. Даже если изменения энергий носителей и атомов примеси (ионов, связанных в комплекс), по сравнению с энергиями тех же частиц в свободном (несвязанном) состоянии одинаковы, то энтропийный член химического потенциала все равно будет различным, так как различны концентрации (электроны и дырки могут появиться не только за счет ионизации примесных атомов) и различны плотности состояний.

2. Выбор собственного полупроводника в качестве состояния, с которым сравнивается реальный раствор для определения коэффициента активности. Это неправомерно, так как энтальпия и энтропия смешения идеального разбавленного раствора отличны от нуля.

3. Неявное использование предположения, что растворимость элемента не зависит от

характеристик выделяющейся при распаде твердого раствора фазы. Реакции (2.38) характеризуют установление равновесия между нейтральными и ионизированными атомами примеси для случая, когда суммарное число нейтральных атомов и ионов в твердом растворе постоянно, а также равновесия между газовой фазой (внешней средой) и кристаллом. Поэтому они позволяют находить только равновесную растворимость примеси при данных температуре и давлении. Последняя может быть существенно ниже предельной для данной температуры растворимости, определяемой фазовой диаграммой системы.

4. Постулирование равенства эффективных масс электрона и дырки массе свободного электрона. В отличие от предыдущих недостатков неравенство эффективных масс легко может быть учтено в теории.

Имеются многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о повышении растворимости мелких доноров и акцепторов при введении в полупроводник примеси противоположного типа и ее снижении при введении изотипной примеси, что рассматривается как подтверждение электролитической теории [10, 62]. Однако, как сказано выше, это следует непосредственно из исходных уравнений (2.38). Согласно [10], имеется количественное расхождение между теорией и экспериментом в низкотемпературной области. С точки зрения электролитической теории непонятен также эффект влияния бора на растворимость лития в высокотемпературной области, когда проводимость приближается к собственной и фактор компенсации не должен действовать [10].

Для полупроводника, содержащего электрически активную примесь и вакансии, в предположении, что вакансии не влияют на положение уровня Ферми, а примесные атомы не искажают структуру энергетических зон электронов, в рамках аналогичного подхода [62] получены следующие выражения для определения коэффициентов активности примесей и вакансий:

$$\begin{aligned} \gamma_A &= (1 + \zeta_i) / (1 + \zeta); \\ \gamma_v &= (1 + \xi_i) / (1 + \xi) \end{aligned} \quad (2.50)$$

где

$$\begin{aligned} \zeta &= \gamma_a^{-1} \exp[(E_A - E_F) / kT]; \\ \xi &= \gamma_v \exp[(E_F - E_1) / kT] \end{aligned} \quad (2.51)$$

При малых концентрациях примеси, когда образованием комплексов можно пренебречь, и система является невырожденной, учитывая, что вакансии являются мелкими акцепторами, можно получить из (2.50):

$$\gamma_v \sim \xi_i / \xi = \exp[(E_{Fi} - E_F) / kT] = n_i / n \quad (2.52)$$

В выражениях (2.50)  $\gamma_A$  и  $\gamma_v$  статистические веса для примеси и вакансий соответственно,  $E_1$  - первый энергетический уровень вакансии, индекс  $i$  относится к состоянию собственной проводимости. Задача определения коэффициента активности не является принципиально неразрешимой в отличие от задачи определения растворимости примеси по характеристикам только одной фазы. Однако остальные замечания остаются в силе.

Для случая, когда концентрация примеси высока и имеется сильная тенденция к ассоциации вакансий с примесными атомами, более точное выражения для коэффициента активности вакансий имеет вид [62]:

$$\gamma_v = \frac{1+\xi_1}{1+\xi} \left( 1 + \frac{[A]}{[S]} \left( \frac{\alpha}{1+\xi} \left( 1 + \frac{1+\beta\zeta}{1+\zeta} \xi \right) - (Z+1) \right) \right) \quad (2.53)$$

где  $Z$  - число узлов в первой координационной сфере,

$$\alpha = Z^* \exp(E_a/kT); \quad \beta = \exp(E_b/kT), \quad (2.54)$$

$E_b$  - кулоновская составляющая энергии связи комплекса вакансии - примесь, а  $E_a$  - ее не-кулоновская составляющая;  $E_a + E_b = E_b$  - энергия связи вакансионно- примесной пары. Уравнение (2.53) получено в предположении, что потенциал взаимодействия обретен на второй координационной сфере, что не вполне оправдано.

Другой подход к определению термодинамических свойств примесей рассмотрен в [63]. В динамической решетке средняя энергия взаимодействующих примесей

$$E_{пр} = \sum_i \Phi_i n_i + \frac{1}{N} \sum_{i>j} \Phi_{ij} n_i n_j \quad (2.55)$$

где  $i, j$  - сорта примесей,  $n_i, n_j$  - их концентрации,  $\Phi_i$  - энергия образования примеси,  $\Phi_{ij}$  - энергия взаимодействия. В общем случае  $\Phi_i$  и  $\Phi_{ij}$  зависят от температуры, характера электронного и фононного спектра. Из условия минимума термодинамического потенциала можно получить:

$$n_i^* = \left( 1 + \exp \frac{\Phi_i + \sum_j \Phi_{ij} n_j^*}{kT} \right)^{-1} \quad (2.56)$$

где  $n_i^* = n_i/N$ ,  $N$ - число элементарных ячеек в единице объема.

Достаточным условием минимума термодинамического потенциала в пространстве динамических переменных является:

$$\text{Det} \left| \frac{D^2 F_0}{Dn_i^* Dn_j^*} \right| > 0, \quad (2.57)$$

где

$$F_0 = E_{пр} + kT \sum [n_i \ln(n_i) + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] \quad (2.58)$$

- термодинамический потенциал. Для системы взаимодействующих примесей с термодинамическим потенциалом (2.58) условие (2.57) можно записать в виде:

$$\text{Det} \left| \Phi_{ij} + \frac{kT}{n_i^*} \delta_{ij} \right| = f(T) > 0. \quad (2.59)$$

Если число сортов примеси равно  $p$ , то  $f(T)$  можно аппроксимировать полиномом степени  $s \geq p$ . Легко проверить, что число действительных положительных корней равно

s - 1. Это означает, что на шкале температур существуют интервалы, где  $f(T)$  отрицательна и достаточные условия равновесия не выполняются, т.е. система может выходить из равновесия и перестраиваться.

### **Влияние концентрации примеси на коэффициент ее активности в полупроводнике**

Следуя [43], рассмотрим влияние концентрации примеси на коэффициент ее активности в полупроводнике на примере примеси, создающей в запрещенной зоне один донорный уровень. В соответствии с изложенной в разделе 2 термодинамической теорией химический потенциал донорной примеси  $\mu$  может быть определен различными способами в зависимости от энергии ионизации примеси (положения ее донорного уровня). Для тех примесей, которые создают в запрещенной зоне кремния глубокие донорные уровни с энергией  $E_d$ , пренебрегая взаимодействием примесных ионов между собой и деформационным взаимодействием (это допустимо при малых концентрациях), а также кулоновским взаимодействием между ионами и электронами (это допустимо, так как среднее электростатическое поле, создаваемое свободными электронами равно нулю), можно принять, что имеется два типа состояний - свободные ионы и ионы, связанные с электроном (нейтральные атомы). Будем предполагать, что тип позиций, занимаемых ионизированными и нейтральными атомами один и тот же (узлы или междоузлия одинакового типа). Согласно [10, 16], это предположение справедливо для многих примесей. Примем энергию ионизированного атома равной нулю, тогда энергия нейтрального атома будет равна энергии кулоновского взаимодействия электрона с ионом в связанном состоянии, то есть  $E_d < 0$ . Если  $N_d$  - концентрация примесных атомов, то концентрация нейтральных атомов будет равна

$$N_d^0 = \frac{\eta_d^0}{1 + \exp((E_d - \mu) / kT)}, \quad (2.60)$$

где  $\eta_d^0$  - число возможных позиций для нейтральных атомов (электрон и ион в одном узле решетки) в единице объема, равное

$$\eta_d^0 = n + N_d^0, \quad (2.61)$$

а  $n$  - концентрация электронов в зоне проводимости. Отсюда получаем

$$N_d^0 = n \exp((\mu - E_d) / kT). \quad (2.62)$$

Число возможных позиций для ионизированных атомов примеси в единице объема  $\eta_d^+ = \eta - \eta_d^0$ . При  $N_d \ll \eta$ , где  $\eta$  - число узлов решетки в единице объема, число возможных позиций для ионизированных атомов примеси в единице объема можно принять равным  $\eta$ , тогда концентрация примесных ионов

$$N_d^+ = \frac{\eta}{1 + \exp(-\mu / kT)} \approx \eta \exp(\mu / kT). \quad (2.63)$$

Отсюда

$$N_d = N_d^0 + N_d^+ = n \exp \frac{\mu - E_d}{kT} + \eta \exp \frac{\mu}{kT}. \quad (2.64)$$

Концентрация электронов в зоне проводимости, определяется [65] выражением:

$$n = N_c \exp \frac{E_F - E_c}{kT} = N_c \exp \frac{E_F}{kT}, \quad (2.65)$$

где  $E_F$  - уровень Ферми собственного полупроводника,  $E_c$  - энергетический уровень, соответствующий дну зоны проводимости и принимаемый нами за начало отсчета. Из (2.64, 2.65) можно получить для химического потенциала выражение:

$$\mu = kT \ln \frac{N_d}{\eta + N_c \exp \frac{E_F - E_d}{kT}}. \quad (2.66)$$

Для идеального раствора состояния примесных атомов (ионов) различаются лишь их положением в решетке, поэтому химический потенциал примеси в идеальном растворе

$$\mu^* = kT \ln(N_d / \eta). \quad (2.67)$$

Отсюда для коэффициента активности имеем:

$$f = \frac{\eta}{\eta + N_c \exp \frac{E_F - E_d}{kT}}, \quad (2.68)$$

где  $E_F$  - уровень Ферми, положение которого для полупроводника, содержащего одну донорную примесь при температурах ниже, чем температура перехода к собственной проводимости может быть получено [65] из выражения

$$E_F = E_c - kT \ln \left[ \frac{N_c}{2N_d} + \sqrt{\left( \frac{N_c}{2N_d} \right)^2 + \frac{gN_c}{N_d} \exp \frac{E_c - E_d}{kT}} \right], \quad (2.69)$$

где  $g$ - фактор вырождения.

На рис. (2.17, 2.18) показаны зависимости коэффициента активности глубоководных донорных примесей в кремнии от температуры и концентрации, рассчитанные по формуле (2.68).

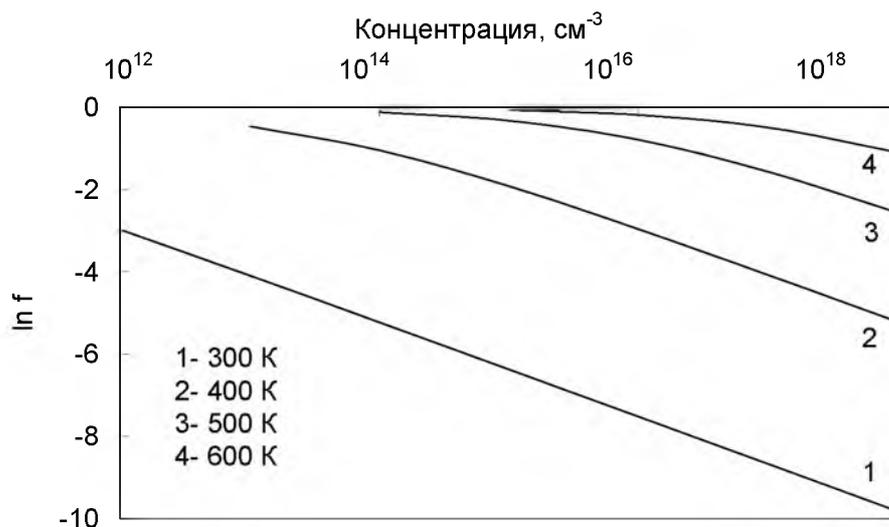


Рис. 2.17. Зависимость коэффициента активности глубокоуровневой примеси от температуры и концентрации при энергии ионизации 1 эВ.

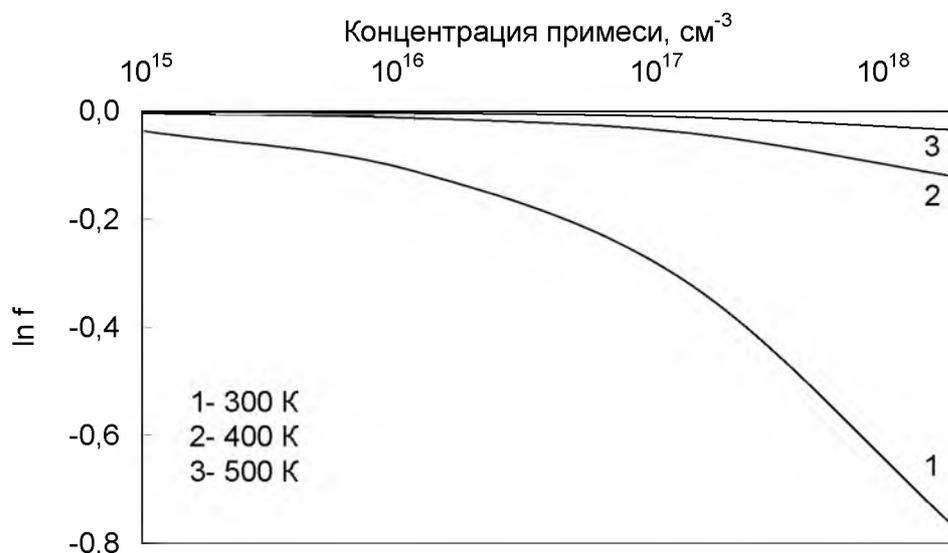


Рис. 2.18. Зависимость коэффициента активности глубокоуровневой примеси от температуры и концентрации при энергии ионизации 0,5 эВ.

При выполнении расчетов мы ограничились областью концентраций, для которых температуры перехода к собственной проводимости и температуры истощения примеси выше, чем температуры, для которых выполнялись расчеты (рис. 2.19). Видно, что отклонения от идеальности существенно зависят от положения донорного уровня примеси и для практически важных интервалов температур и концентраций коэффициент активности существенно отличаться от 1 лишь у примесей с высокими энергиями ионизации донорного уровня.

Для мелких доноров и акцепторов в широком диапазоне температур можно принимать, что все атомы примеси ионизированы. Деформация решетки сравнительно мала из-за близости тетраэдрических ковалентных радиусов примесей и матрицы [10]. Поэтому на величину химического потенциала будет существенно влиять лишь кулоновское взаимодействие между ионами. Следовательно, для расчета коэффициента активности можно использовать выражения (2.1, 2.8).

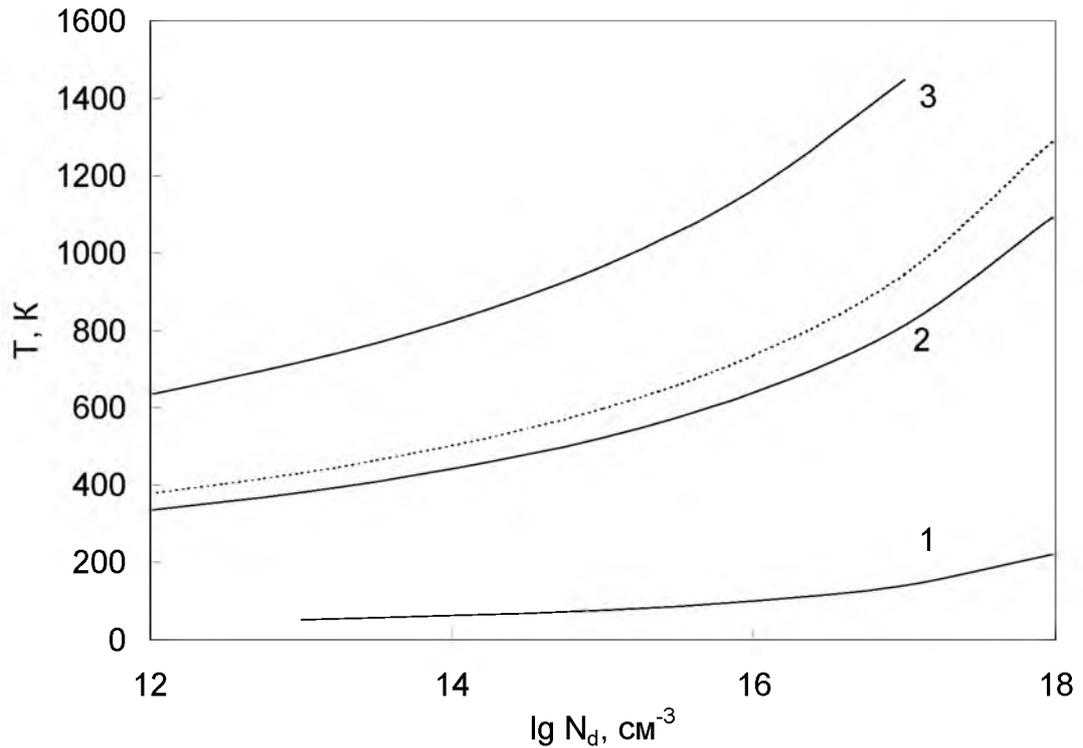


Рис. 2.19. Зависимость температур истощения примеси (—) и перехода к собственной проводимости (-----) в кремнии от концентрации примеси для энергий ионизации донорного уровня: 0,05 эВ (1), 0,5 эВ (2), 1 эВ (3).

Взаимодействие будет оказывать влияние на распределение примесей, если его энергия много больше энергии тепловых колебаний. Радиус эффективного взаимодействия можно оценить из условия  $E_{вз} \approx kT$ . Его величина  $R_{эф} = q_1q_2/kT$  ( $q_1, q_2$ - заряды примесных ионов), что для однозарядных примесей в кремнии при комнатной температуре составляет 4,4 нм, то есть она равна нескольким десяткам межатомных расстояний. Поэтому аналитическое выражение для коэффициента активности может быть найдено лишь для очень упрощенных моделей. Примем в (2.1), что имеется только два типа позиций для атомов примеси - позиции первого типа, соответствующие бесконечно разбавленному раствору, для которых энергия примесного атома  $u_1 = 0$ , и позиции второго типа, в которых атомы примеси имеют энергию  $u_2$ , равную энергии их кулоновского взаимодействия в первой координационной сфере. Рассмотрим два предельных случая. Если мы примем количество позиций второго типа равным числу узлов решетки, находящихся в первой координационной сфере примесного атома, то полученная величина коэффициента активности будет заведомо заниженной, так как не будет учитываться возможность взаимодействия с атомами, находящимися во второй, третьей и т.д. координационных сферах. Если же мы примем число позиций второго типа равным числу узлов решетки, находящихся внутри сферы радиуса  $R_{эф}$ , то получим завышенную величину коэффициента активности, так как эффективная энергия взаимодействия в пределах такой сферы будет ниже, чем энергия взаимодействия соседних атомов.

Решая систему (2.1) для рассматриваемой модели можно получить для коэффициента активности:

$$f = \frac{2\eta e}{\eta_1 + \eta_2 - n + \sqrt{[\eta_1 + \eta_2 - n]^2 + 4\eta n e}}, \quad (2.70)$$

где  $e = \exp(u_2 / kT)$ .

В обоих случаях расчеты показывают, что при комнатной температуре взаимодействие электрически активных примесей может существенно влиять на термодинамические свойства даже в слаболегированных ( $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) кристаллах. При 1000 К влияние взаимодействия на коэффициент активности менее выражено, а для первой модели практически отсутствует вплоть до концентраций  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Следует отметить, что расхождение результатов весьма велико, что не позволяет использовать столь грубые модели для количественных оценок. В рамках рассматриваемой модели взаимодействие однотипных примесей приводит к повышению коэффициента активности, а взаимодействие примесей различного типа - к его понижению, что согласуется с известными экспериментальными данными.

Введем эффективную энергию взаимодействия атомов в пределах сферы радиуса  $R_{\text{эф}}$ . Тогда система (2.1) принимает вид:

$$\begin{cases} n_1 = \frac{\eta_1}{1 + \exp(-\mu / kT)}, \\ n_2 = \frac{\eta_2}{1 + \exp((E_{\text{эф}} - \mu) / kT)}, \\ n = n_1 + n_2 \end{cases} \quad (2.71)$$

Величина  $\eta_2$  равна сумме числа атомов, которые уже связаны в межатомные комплексы, и числа узлов решетки в сфере радиуса  $R_{\text{эф}}$ , вокруг всех несвязанных в комплексы атомов.

Для изотипных примесей

$$\eta_2 = \eta^* n_1 + n_2, \quad (2.72)$$

где  $\eta^*$  - число узлов решетки в сфере радиуса  $R_{\text{эф}}$  в кремнии, равное

$$\eta^* = 32\pi R_{\text{эф}}^3 / 3a_0^3, \quad (2.73)$$

$a_0$  - период решетки кремния. Из системы (2.71) получаем

$$\begin{cases} n_1 = \frac{\eta}{1 + \exp(-\mu / kT) + \eta^* [1 + \exp((\mu - E_{\text{эф}}) / kT)}}, \\ n_2 = \eta^* n_1 \exp((\mu - E_{\text{эф}}) / kT) \end{cases} \quad (2.74)$$

Для примесей различного типа  $\eta_2 = \eta^* \nu$ , где  $\nu$  - число атомов противоположного типа.

Эффективная энергия атома примеси, находящегося в сфере радиуса  $R_{\text{эф}}$ :

$$E_{\text{эф}} = \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} E dp = \frac{1}{n_2} \int_{\eta_{\text{max}}}^{\eta_{\text{min}}} \frac{E d\eta}{1 + \exp((E - \mu) / kT)}, \quad (2.75)$$

где энергия взаимодействия  $E(r) = q_1 q_2 / r$ , а число позиций с энергией  $E$  -

$$d\eta = \frac{32\pi r^2 dr}{a_0^3}. \quad (2.76)$$

Таким образом

$$E_{\text{эф}} = \frac{32\pi q_1 q_2}{n_2 a_0^3} \int_{R_{\text{эф}}}^{\sqrt{3a_0/4}} \frac{r dr}{1 + \exp\left(\frac{q_1 q_2 / r - \mu}{kT}\right)}. \quad (2.77)$$

Совместное решение системы 2.74 и уравнения 2.77 позволяет определить химический потенциал мелкой примеси в полупроводнике.

### 3. ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Как было показано в разделе 2, взаимодействие примесных атомов друг с другом и их взаимодействие с дефектами кристаллической решетки могут оказывать существенное влияние на физические свойства слаболегированных кристаллов. В этом разделе рассматриваются особенности примесно-дефектного взаимодействия в слаболегированных кристаллах кремния и сплавах внедрения на основе ниобия, представляющих собой примеры существенно различных по своей природе и практически важных для современной техники материалов.

#### 3.1. Взаимодействие примесей и дефектов в кремнии

Примесно-дефектное взаимодействие вносит заметный вклад в формирование физических свойств монокристаллов кремния при различных видах обработок [66 - 70]. В литературе имеются данные о многочисленных примесных и примесно-дефектных комплексах, которые могут существовать в кристаллах кремния. Основные параметры некоторых комплексов, взятые из [45, 62, 67, 68, 71 - 100], приведены в таблице (3.1).

К числу наиболее изученных примесных и примесно-дефектных комплексов в кремнии относятся дивакансии, а также А - и Е - центры, представляющие собой комплексы вакансий с атомом кислорода или мелким донором. Для веществ с решеткой алмаза дивакансия создает шесть оборванных связей вместо восьми у двух изолированных вакансий [16]. Соответственно энтальпия их формирования оказывается примерно на 25 % меньше, чем при образовании двух отдельных вакансий. Дивакансия является амфотерным центром и может находиться [45] в четырех зарядовых состояниях:  $v_2^+$ ,  $v_2^0$ ,  $v_2^-$ ,  $v_2^{--}$ , которым соответствуют полосы инфракрасного поглощения в областях 1,8; 3,3; 3,45; 3,61 и 3,9 мкм. Температура отжига дивакансий находится в пределах 520 - 620 К [97] и существенно зависит от уровня легирования, способа облучения а также других факторов, влияющих на формирование центров, способных захватывать междоузельные атомы и одиночные вакансии. В неискаженной решетке дивакансия обладает симметрией  $D_{3d}$ , но эффект Яна - Теллера, связанный с частичным заполнением вырожденной орбитали  $e_g$ , приводит к понижению симметрии до  $C_{2h}$  [45]. Наряду с дивакансиями известны также многовакансионные комплексы [35, 45, 82, 97], устойчивые до температур отжига 470 - 1050 К. Предполагают, что некоторые из многовакансионных комплексов содержат также стабилизирующие их атомы кислорода. Многовакансионные комплексы (VV- центры), содержащие более семи вакансий, играют роль зародышей аморфной фазы при облучении кремния [45]. Их резонансные сигналы ЭПР обнаруживаются при температурах отжига 700 - 1050 К.

Одиночные вакансии и собственные междоузельные атомы кремния могут образовывать комплексы практически со всеми примесями, при этом дефекты, содержащие междоузельные атомы, обычно являются донорными или нейтральными [97]. Наиболее изученными из примесно-дефектных комплексов в кремнии являются А- и Е-центры.

А-центр представляет собой атом кислорода, расположенный в вакантном узле решетки [82]. Он создает в запрещенной зоне кремния акцепторный уровень, энергия ионизации которого увеличивается с ростом температуры по закону  $\Delta E = 0,160 + 1,1 \cdot 10^{-4} T$  эВ. Вместе с тем, имеются данные, которые свидетельствуют о том, что А-центр может быть амфотерным дефектом, создающим в запрещенной зоне акцепторный уровень  $E_c - 0,16$  эВ и донорный уровень  $E_c - 0,20$  эВ [101].

Табл. 3.1.

## Основные параметры примесно-дефектных комплексов в кремнии

Комплекс	Уровень, эВ	Тип	Энергия связи, эВ	Температура отжига, К	Сечение захвата, см <sup>-2</sup>
v-O	$E_c - (0,16-0,19)$ $E_v + 0,20 (?)$	А Д	0,7-0,8	520-670	$2 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-14}$ (n); $1 \cdot 10^{-14} - 5 \cdot 10^{-13}$ (p)
v <sub>2</sub>	$E_c - (0,21-0,23)$ $E_c - (0,39-0,41)$ $E_c - 0,54$	А А А	1,6	400-700 520-570	$2 \cdot 10^{-16}$ (n) $4 \cdot 10^{-15}$ (n)
v-Si <sub>i</sub>	$E_v + 0,20$ $E_v + 0,21$ $E_v + 0,28$			70	
v-B	$E_v + 0,10$ $E_v + 0,32$ $E_v + (0,44 - 0,45)$	Д	0,42 (?)	260	
v-Al	$E_v + 0,27$ $E_v + (0,45-0,52)$ $E_c - 0,48$	Д	0,77 (?)	400-560	$6 \cdot 10^{-17} - > 10^{-16}$ (p); $> 10^{-16}$ (n)
v-Bi	$E_c - 0,4$		1,64		
v-Ga	$E_v + 0,45$	Д	0,66 (?)	460-560	
v-P	$E_c - (0,40-0,47)$	А	0,95-1,25	370-400	$5 \cdot 10^{-16} - 7 \cdot 10^{-15}$ (n); $10^{13}$ (p)
v-Sb	$E_c - (0,40-0,46)$	А	1,3-1,44	440-470	
v-As	$E_c - (0,40-0,47)$	А	1,1-1,23	420-450	$10^{-17}$ (n) $4 \cdot 10^{-14}$ (p)
v-Ge		Д, А		200 - 280	
v-Sn	$E_v + 0,07$ $E_v + (0,32-0,35)$	Д Д		460 - 500	
v-Pb	$E_v + 0,35$				
v-Fe <sub>i</sub>	$E_c - 0,55$				
v-Na	$E_c - 0,36$	А		500-525	$1,3 \cdot 10^{-14}$ (n)
v-O-C				670	
v <sub>2</sub> -O	$E_c - 0,5$ $E_c - 0,32$			620	
v <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	$E_c - 0,4$ или $E_v + 0,4$			670	
v <sub>3</sub> -O	$E_v + 0,4$ $E_c - 0,27$			670	
v <sub>3</sub> -O <sub>3</sub>	$E_c - 0,4$ или $E_v + 0,4$			870	
v <sub>2</sub> -C <sub>i</sub> -O <sub>i</sub>	$E_v + (0,27-0,36)$ ; $E_c - 0,45$				
v <sub>2</sub> -B	$E_v + 0,21$			620-700	
v-Li-O v <sub>2</sub> -Li Li-O-Si <sub>i</sub>	$E_c - 0,36$ $E_c - 0,27$ $E_v + 0,48$	Д		525-575	$1,8 \cdot 10^{-16}$ (n)

Комплекс	Уровень, эВ	Тип	Энергия связи, эВ	Температура отжига, К	Сечение захвата, см <sup>-2</sup>
Si <sub>i</sub> -O <sub>i</sub>	E <sub>v</sub> + 0,13	Д		250	
C <sub>i</sub> -O <sub>i</sub> (К-центр)	E <sub>v</sub> + 0,38 (ст.)	Д	0,8 - 1,0 0,34	550-600	
	E <sub>v</sub> + 0,35 (мет.)	Д			
P3Э <sub>x</sub> O <sub>v</sub>				600-800	
C <sub>i</sub> -C <sub>s</sub>	E <sub>v</sub> +(0,33-0,36)	Д		320-470	(7-8)·10 <sup>-17</sup> (р)
	E <sub>c</sub> -(0,16-0,18)	А		520	
	E <sub>v</sub> +(0,08-0,11)			400	
C-P	E <sub>c</sub> - 0,30				
C <sub>s</sub> -H <sub>i</sub>	E <sub>c</sub> - 0,16 (мет.)	Д			
B <sub>i</sub> -B <sub>s</sub>	E <sub>c</sub> -(0,23-0,26)			700	
Al <sub>i</sub> -Al <sub>s</sub>	E <sub>v</sub> + 0,23			580-600	
Ga <sub>i</sub> -Ga <sub>s</sub>				600	
Os-B	E <sub>v</sub> + 0,18				
Ni <sub>i</sub> -B <sub>s</sub>	E <sub>c</sub> - 0,14	Д?			
Fe <sub>i</sub> -B <sub>s</sub>	E <sub>c</sub> - 0,10	Д?			
Cu <sub>i</sub> -B <sub>s</sub>	E <sub>c</sub> - 0,22	Д?			
Cr-B	E <sub>c</sub> - (0,26-0,29)	Д			
Li <sub>i</sub> -B			0,39		
Os-P	E <sub>c</sub> - 0,27				
Ir-P	E <sub>c</sub> - (0,17-0,20)				
Cu <sub>i</sub> -Cu <sub>s</sub>			0,34		
Д <sub>i</sub> -A <sub>s</sub>			~0,5	470-670	
(Mn <sup>o</sup> ) <sub>4</sub>	E <sub>c</sub> - 0,54				
Zn-Mn	E <sub>c</sub> - 0,33				6,7·10 <sup>-14</sup> (n)
Se-Se	E <sub>c</sub> - 0,2	Д	1,35		

Если облучение проводится при гелиевых температурах, выявляются два типа метастабильных "предвестников" А-центров (комплексы атома кислорода с вакансией, расположенной рядом в направлении <100> или <111>) [45, 99]. Один из этих центров создает в запрещенной зоне кремния уровень E<sub>c</sub> - 0,25 эВ. При 50-120 К "предвестники" трансформируются в обычный А-центр. Температура отжига существенно зависит от ориентации дефекта, типа и концентрации легирующей примеси [45]. А-центры характеризуются [45] полосой поглощения 12 мкм (828 см<sup>-1</sup>). В отличие от полосы 1136 см<sup>-1</sup> для свободного кислорода она не имеет тонкой структуры, что свидетельствует о слабости других, кроме γ<sub>3</sub>, колебательных мод атома кислорода, связанного с вакансией. К уменьшению концентрации А-центров при комнатной температуре приводят [90] два параллельно протекающих процесса. Один из них идет с высокой скоростью и контролируется содержанием углерода. Второй, более медленный процесс связан с диффузией А-центров и их трансформацией в комплексы, включающие большее количество атомов кислорода. Стабильность комплексов, состоящих из большого числа вакансий и атомов кислорода, повышается по мере роста их размера. Энергетические уровни большинства таких дефектов находятся вблизи середины запрещенной зоны [82]. Изохронный отжиг радиационных дефектов (А-центры) в выпрямительных диодах, изготавливаемых по диффузионной технологии (концентрация кислорода на 3 - 4 порядка выше концентрации легирующей донорной примеси вследствие насыщения при диффузионном отжиге), происходит при 573 - 673 К с энергией активации 11,6 ± 0,2 эВ [102]. Изучение А-центров затрудняется тем, что близкие параметры имеет другой распространенный дефект - пара C<sub>i</sub>-C<sub>s</sub> [79]. Эти дефекты чаще встречаются в

бескислородном кремнии. Эффективность их образования при гамма облучении кристаллов, выращенных методом бестигельной зонной плавки, примерно в два раза меньше эффективности введения А-центров при облучении кристаллов, полученных методом Чохральского. Их отжиг протекает в три стадии: 373 - 413 К; 483 - 553 К (колебательная перестройка  $E_c - 0,18 \rightarrow E_c - 0,34$  эВ); 593 - 673 К.

В Е-центрах (комплекс вакансии - донор V группы) примесный атом располагается [82] в соседнем с вакансией узле решетки. Обобщение данных о комплексах вакансий с атомами III, IV и V групп показывает, что температура их отжига растет с увеличением ковалентного радиуса примеси в пределах каждой группы. Атомная конфигурация большинства из них предполагается аналогичной конфигурации Е-центра. Кинетика и энергии активации отжига, а также энергии связи Е-центров существенно зависят от их зарядового состояния, концентрации донорной примеси и дозы облучения. Это обусловлено влиянием положения уровня Ферми на зарядовое состояние вакансий, образующихся при диссоциации комплексов [103]. Так, Р-*v* комплекс в кремнии имеет энергию активации отжига 1,25 - 1,32 эВ при отрицательном зарядовом состоянии и 0,94 эВ при нейтральном [104]. Энергия связи Е-центров, диссоциирующих при низкотемпературных обработках, на 0,33 эВ больше, чем энергия связи Е-центров, участвующих в диффузии. Это, по-видимому, связано с их различным зарядовым состоянием - отрицательным и нейтральным соответственно [105]. Отличительным свойством Е-центров и Е-центроподобных комплексов является высокое (до  $1 \cdot 10^{-13}$  см<sup>-2</sup>) сечение захвата неравновесных дырок [62].

В кристаллах, выращенных методом Чохральского, основным дефектом при облучении являются А-центры. Согласно [106], при длительном облучении кислородсодержащего кремния предельные концентрации А- и Е-центров близки к концентрациям кислорода и легирующей донорной примеси, соответственно. Однако интенсивное формирование Е-центров, происходит лишь после достижения предельной концентрации А-центров. Процесс их формирования конкурирует с образованием дивакансий. В бескислородном кремнии с удельным электросопротивлением 250 - 400 Ом·см, временем жизни неравновесных носителей заряда 200 мкс и плотностью дислокаций  $1 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup> при гамма - облучении источником <sup>60</sup>Со образуются преимущественно Е-центры [102]. Их концентрация в предельном случае близка к концентрации легирующей примеси ( $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>).

Дополнительное легирование может существенно влиять на образование сложных дефектов при облучении кремния. Например, при легировании германием существенно снижается эффективность введения А-центров и несколько снижается эффективность введения дивакансий при низкотемпературном облучении монокристаллов кремния электронами [67, 107] за счет захвата образующихся при облучении вакансий атомами германия. Введение олова снижает эффективность введения А-центров [107], титан снижает эффективность введения дивакансий, но не влияет на А-центры, цирконий и гафний не влияют на эффективность введения дивакансий и А-центров [108]. Существенное влияние на дефектообразование могут оказывать также примеси переходных металлов. В кристаллах кремния, легированных марганцем, ванадием или никелем, примесно-дефектное взаимодействие приводит к существенному замедлению процесса образования А-центров в кислородсодержащем и Е-центров в бескислородном кремнии при облучении  $\gamma$ - квантами от источника <sup>60</sup>Со, причем для марганца и ванадия эффект выражен значительно сильнее, чем для никеля [109]. Легирование кремния литием и цинком позволяет снизить скорость введения радиационных дефектов примерно в два раза [86]. В кристаллах, содержащих литий, вследствие образования комплексов типа Li-*v* отсутствует низкотемпературная (150 - 200 К) стадия отжига, обусловленная миграцией нейтральных вакансий. Основная часть радиационных дефектов (до 90 %) отжигается в интервале 300 - 500 К. При этом энергия активации отжига составляет 1,2 эВ, а не 0,66 эВ, как это имеет место в кристаллах, которые не содержат литий.

Кулоновское взаимодействие заряженных примесей в полупроводниках может приводить к формированию в них донорно-акцепторных комплексов. Закономерности образования таких комплексов в кремнии и германии хорошо изучены на примере комплексов В-Li<sub>i</sub>. Согласно [74], критерием их устойчивости является условие  $H_F \gg 2kT$ , где  $H_F$  - энтальпия образования комплекса. Энергия взаимодействия заряженных дефектов равна  $q^2/\epsilon r$ . Расчеты показывают, что для однократно заряженных доноров и акцепторов достаточно учитывать лишь комплексы между ближайшими соседями. Тогда

$$\frac{[B - Li_i^+]}{[B][Li_i^+]} = K = zf \exp(-H_F / kT) \quad (3.1)$$

где  $z$ - число возможных способов создания комплекса,  $f$ - постоянная, характеризующая изменение спектра колебаний вблизи комплекса. Для Li-B комплексов в германии получена следующая температурная зависимость константы равновесия [74]:

$$K = 19 \exp(0,39/kT) . \quad (3.2)$$

Изменение конфигурационной энтропии, обусловленное образованием комплексов:

$$\Delta S = k \ln(z/s) , \quad (3.3)$$

где  $s$ - характеристика симметрии (для АВ комплексов  $z$  равно координационному числу той координационной сферы, в которой располагаются атомы В вокруг А, а  $s = 1$ ; для АА комплексов  $z$  такое же, а  $s = 2$ ).

Изменение колебательной энтропии:

$$\Delta S_v = k \ln f . \quad (3.4)$$

Другим примером исследованных донорно-акцепторных пар являются комплексы, которые образуют междоузельные донорные примеси и акцепторные 3-d элементы, в частности, комплексы Fe<sub>i</sub>-Au<sub>v</sub> в кремнии [90]. Такие пары создают глубокие уровни в запрещенной зоне, имеют энергию связи около 0,5 эВ и отжигаются при температурах 470 - 670 К.

Атомарный водород взаимодействует в кремнии со многими примесями и практически со всеми радиационными дефектами. При этом во многих случаях такое взаимодействие приводит к пассивации дефектов, то есть переводу их в электрически неактивное состояние [99]. Устойчивые донорно-акцепторные комплексы с участием водорода (H-B, H-Al, H-Ga), благодаря которым значительная часть акцепторов пассивируется могут образовываться в кремнии p-типа [110]. H-B комплексы в кремнии создают растягивающие напряжения, что способствует существенному снижению искажений решетки, связанных с присутствием атомов бора [111]. В n-Si образуются менее стабильные комплексы с участием нейтрального водорода и эффективность пассивации существенно меньше [110]. Водород может образовывать в кремнии разнообразные комплексы с вакансиями, в том числе электрически активные VH, VH<sub>2</sub>, VH<sub>3</sub> и неактивные VH<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, а также пассивирует низкотемпературные и высокотемпературные термодоноры [110]. Согласно [112] водород может пассивировать также радиационные дефекты, при этом процесс пассивации протекает в несколько стадий и сопровождается образованием центров, обладающих собственной электрической активностью и создающих глубокие уровни  $E_c - 0,32$  эВ,  $E_v + 0,26$  эВ и другие в запрещенной зоне кремния.

Несмотря на относительно слабую химическую связь между примесями III и V групп, атомы этих элементов тоже могут образовывать комплексы, находясь аномально близко друг к другу. Это относится и к примесям, атомные радиусы которых близки к радиусу кремния. В предположении, что связь осуществляется слабосвязанными электронами (для V группы) или дырками (для III) в работе [113] показано, что энергия связи пары определяется дебаевским радиусом и находится в пределах 0,05- 0,3 эВ. При этом оба атома в паре являются нейтральными. Присоединение третьего атома не сопровождается заметным выигрышем энергии, поэтому тройные комплексы не являются устойчивыми.

Согласно [72], в кислородсодержащих образцах введение марганца приводит к снижению концентрации оптически активного кислорода, а рост концентраций глубоководных центров на начальной стадии отжига коррелирует с ростом концентрации кислорода на 20 - 30 %. Дополнительное легирование таких кристаллов цинком приводит к формированию центров с энергетическим уровнем  $E_c - 0,33$  эВ, которые при отжиге распадаются на изолированные атомы марганца и цинка. Концентрация этих центров может достигать  $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Отжиг кристаллов кремния n - типа, легированных одновременно бором, серой и медью, при температурах 1020 - 1220 К приводит к резкому возрастанию удельного электросопротивления с последующей инверсией типа проводимости [116]. По мнению авторов [116] это может быть связано с образованием электрически активных комплексов атомов серы и меди.

В работе [117] показано, что попадающий в кристаллы кремния в процессе их выращивания кислород взаимодействует с атомами (ионами) никеля, вводимыми в кремний при диффузионном легировании. При этом с возрастанием концентрации кислорода общая концентрация никеля увеличивается, а электрически активная часть атомов (ионов) никеля, создающих в запрещенной зоне уровень  $E_c - 0,41$  эВ, уменьшается. В противоположность этому при диффузионном введении марганца в кремний с различным содержанием кислорода электрически активная часть атомов (ионов) марганца возрастает с ростом содержания кислорода, а величина общей концентрации марганца в объеме образцов вообще не зависит от его содержания. Такое различие в поведении никеля и марганца обусловлено, по мнению авторов [117] существенной разницей в значениях термодинамических параметров их силицидов и оксидов, образующихся в процессе легирования кремния.

Данные для большинства других сложных дефектов в кремнии неполны и, нередко, противоречивы. В литературе имеются данные о возможности формирования большого числа не идентифицированных электрически активных центров при сложном легировании и различных обработках кремния [114]. Имеется информация о существовании большого числа примесных комплексов, для которых отсутствуют надежные данные о структуре, энергетических уровнях, энергиях связи и других параметрах. На сегодняшний день достаточно надежно установлено существенное влияние примесно-дефектного взаимодействия на энергии ионизации ряда примесей и дефектов, спектры их инфракрасного поглощения, процессы распада твердого раствора и др. Например, присутствие более мелкой изотипной примеси приводит к понижению эффективной энергии активации даже при очень малых концентрациях мелкой примеси [115]. Присутствие компенсирующей примеси, напротив, приводит к повышению эффективной энергии активации. Наиболее точное значение энергии активации соответствует образцам, в которых мелкая изотипная примесь компенсирована. Расчеты показывают [115], что в кристаллах кремния, легированных  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> галлия и содержащих  $2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> компенсирующих доноров, присутствие  $(0,5 - 2) \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> бора приводит к существенным колебаниям энергии активации в интервале температур 20 - 40 К. Аналогичное поведение наблюдается для кремния, легированного мышьяком и содержащего фосфор и бор.

### 3.2. Взаимодействие примесей и его влияние на свойства твердых растворов системы $Si<Ge,O>$

Одной из актуальных проблем, связанных с примесно-дефектным взаимодействием в кремнии, является влияние изовалентных примесей, в первую очередь германия, на состояние примесно-дефектной подсистемы и свойства кристалла [115, 116]. Известно, что легирование германием монокристаллов кремния, выращенных методами Чохральского и бестигельной зонной плавки, а также эпитаксиальных слоев кремния даже при малых концентрациях германия может оказывать существенное влияние на процессы радиационного и термического дефектообразования [120 - 122], что открывает возможность повышения термической и радиационной стабильности электрофизических свойств. С другой стороны, существование в системе кремний-германий непрерывного ряда твердых растворов [119] и электрическая нейтральность атомов германия в кремнии [16] дают возможность использовать легирование германием для прецизионного изменения периода кристаллической решетки, коэффициента термического расширения и ряда других практически важных свойств. Введение германия при выращивании монокристаллов кремния способствует их стабилизации [123, 124]. Исследование выращенных методом Чохральского монокристаллов кремний германий показало [125], что эффективный коэффициент распределения германия зависит от его концентрации в расплаве, массы расплава и диаметра растущего кристалла. При увеличении концентрации германия от  $1 \cdot 10^{18}$  до  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  он увеличивается от 0,5 до 0,75. При концентрации германия  $(3 - 9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в 2-3 раза снижается разброс удельного электросопротивления по поперечному сечению кристалла и примерно в 2 раза повышается время жизни неравновесных носителей заряда. По нашему мнению, это может быть обусловлено снижением концентрации термодоноров, формирующихся при охлаждении кристаллов и являющихся, как показано в [126], основной причиной неоднородного распределения электрофизических параметров в слаболегированных кристаллах. В то же время легирование германием до концентрации  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  не изменяет распределение кислорода и углерода по длине слитка.

Согласно [118], вследствие различной протяженности волновых функций германия и кремния в разбавленных твердых растворах германия в кремнии возникает эффективный заряд и изменение локальной симметрии. Это приводит к появлению полосы ИК поглощения  $495 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующей в кремнии. Ее интенсивность пропорциональна концентрации германия.

По данным [127], при концентрации германия более  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  уменьшаются подвижность электронов и концентрация оптически активного фосфора. Наблюдается также выпадение второй фазы со значительно меньшей величиной микротвердости. Введение германия приводит также к уменьшению энергий ионизации бора от 0,042 до 0,035 эВ и индия от 13,5 до 10,5 мэВ. Легирование германием изменяет соотношение между количеством атомов бора, находящихся в позициях замещения и внедрения, увеличивая концентрацию электрически активных атомов в узлах решетки [128]. Атомы изовалентных примесей являются центрами захвата собственных точечных дефектов [16]. Если радиус примеси больше, чем у матрицы (Ge, Sn), то происходит захват вакансий, а в противоположном случае (C) - междоузельных атомов. Стабильность комплексов растет с ростом различия атомных радиусов примеси и матрицы. Температуры их отжига составляют соответственно 210 - 280 К и 470 К для комплексов германий - вакансия и олово - вакансия [118].

Полоса поглощения инфракрасного излучения углеродом в разбавленных твердых растворах кремний - германий располагается при  $607 \text{ см}^{-1}$  на фоне пика решеточного поглощения  $610 \text{ см}^{-1}$  (для изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{C}$  соответственно полосы  $586$  и  $572 \text{ см}^{-1}$ ) [118], что совпадает с ее положением в чистом кремнии [129]. Кислород в кремнии и твердых

растворах кремний - германий дает три полосы поглощения в инфракрасной области спектра - 517 ( $\gamma_1$ ), 29 ( $\gamma_2$ ) и 1100 ( $\gamma_3$ )  $\text{см}^{-1}$ ; последняя при низких температурах расщепляется на 1136, 1128 и 1122  $\text{см}^{-1}$ , причем 1136 и 1128  $\text{см}^{-1}$  полосы имеют тонкую структуру, связываемую с изотопным составом [118]. В кремнии с концентрацией кислорода  $(2 - 4) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  введение  $7 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$  германия приводит к уширению  $\gamma_2$  полосы примерно в 20 раз и ее сдвигу в высокоэнергетичную область [130]. Для полосы  $\gamma_3$  наблюдается незначительное уширение и слабый сдвиг, а также изменение соотношения интенсивностей полос 1128 и 1136  $\text{см}^{-1}$ . Считают, что это обусловлено наличием хаотических полей напряжений, при этом атомы кислорода находятся преимущественно в областях сжатия решетки. Уширение резонансных линий поглощения ряда центров в  $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$  с концентрацией германия  $3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$  наблюдали также в [131, 132]. Согласно [133] тонкая структура спектра ИК поглощения создается только взаимодействием кислорода с шестью ближайшими атомами кремния, следовательно, изменение тонкой структуры спектра при легировании германием должно наблюдаться при попадании значительной доли атомов германия в число этих шести ближайших соседей.

A-центр (комплекс кислород - вакансия) образует в твердых растворах кремний германий глубокий акцепторный уровень с энергией  $E_c - 0,17 \text{эВ}$ , и дает на спектрах инфракрасного поглощения две налагающихся полосы 831 (основная) и 828  $\text{см}^{-1}$  [118]. Положение энергетического уровня A-центров и основной полосы их инфракрасного поглощения в твердых растворах кремний-германий близки к соответствующим значениям для нелегированных германием кристаллов [118]. При отжиге A-центров в кристаллах с концентрацией германия  $N_{\text{Ge}} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$  образуются новые центры (дополнительные полосы поглощения) с энергиями активации отжигов 2,35- 2,68 эВ [92].

Дивакансия на спектре ИК поглощения разбавленных твердых растворов кремний-германий дает три полосы 5555, 3333 и 2564,2  $\text{см}^{-1}$ , которые практически совпадают с положением полос поглощения в кристаллах, не содержащих германий [118]. Температура отжига дивакансий, в кристаллах с концентрацией германия  $N_{\text{Ge}} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ , облученных быстрыми электронами и тепловыми нейтронами на 20 - 25 К выше, чем в нелегированных кристаллах, а энергия активации отжига повышается примерно на 0,08 эВ. Предполагают, что расположение дивакансий и атомов германия является коррелированным [92].

Присутствие германия в расплаве не влияет на коэффициенты распределения В, Sb, Р, О, С. Однако оно приводит к существенному изменению спектров поглощения (уширению линий без смещения центра тяжести) фосфора и бора [118]. Следует отметить, что в более поздней работе [128] сообщается о том, что введение в расплав германия уменьшает коэффициент распределения фосфора. С другой стороны, отмечается [134] существенное влияние содержания электрически активной примеси в расплаве на коэффициент распределения германия. Отмечается [70], что введение  $10^{16} - 10^{19} \text{см}^{-3}$  германия в кристаллы кремния, диффузионно легированные марганцем, повышает концентрации глубоководных центров, связанных с изолированными атомами марганца и комплексами  $\text{Mn}_4$ , а также повышает стабильность этих дефектов. При этом германий не влияет на параметры центров и их DLTS спектры. Предполагается, что это может быть вызвано тем, что атомы германия более эффективно взаимодействуют с дефектами, которые ответственны за трансформацию глубоководных центров марганца.

Присутствие германия практически не влияет на формирование высокотемпературных термодоноров [135], но может изменять кинетику накопления и тип термодоноров, образующихся при низкотемпературном (около 720 К) отжиге. При температуре отжига 708 К максимальная концентрация термодоноров достигается [136] за 60 - 80 час и составляет  $15 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$  в чистом кремнии,  $9 \cdot 10^{15}$  и  $3 \cdot 10^{15}$  при концентрациях германия соответственно  $3 \cdot 10^{19}$  и  $1 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$  ( $O_i = 1,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ ,  $C_s < 3 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ ). Начальная скорость образования термодоноров уменьшается с ростом концентрации германия, но не зависит от

температуры отжига в диапазоне 700 - 750 К. Подавление эффективности образования низкотемпературных термодоноров при введении более  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  германия отмечалось также в [137, 138]. Авторы [136] предполагают наличие сильного взаимодействия между кислородом и германием, так как энтальпия образования  $\text{GeO}_2$  существенно выше, чем для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$  (соответственно 5,90; 2,73 и 3,94 эВ). Однако такое предположение не подтверждается имеющимися экспериментальными данными о влиянии германия на растворимость и коэффициент диффузии кислорода в кремнии, а также результатами анализа, приводимыми ниже. Вместе с тем, данные [136] о влиянии германия на формирование термодоноров подтверждают сделанный нами по результатам этого анализа вывод об относительно невысоком (0,15 - 0,20 эВ) значении энергии связи атомов кислорода и германия в кремнии. При существенно большей ее величине все атомы кислорода были бы связаны в комплексы с атомами германия, и образования термодоноров не наблюдалось бы. Согласно [92], легирование германием ( $5 \cdot 10^{19}$  -  $1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) монокристаллов кремния с концентрацией фосфора  $5 \cdot 10^{13}$  -  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  после отжига на воздухе при температуре 720 К приводит к появлению дополнительных донорных уровней с энергиями  $E_c$  - 0,24 и  $E_c$  - 0,35 эВ. Такие уровни не наблюдали в контрольных образцах, которые не содержали германия. При этом присутствие германия существенно повлияло также и на подвижность электронов, что видно из данных табл. 3.2 [139]. Рост подвижности при больших временах отжига, по мнению авторов [139], может быть связан с экранировкой рассеивающих центров вакансиями, а в  $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$  также с геттерированием рассеивающих центров атомами германия.

При концентрации германия более  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  наблюдается появление ряда новых линий в спектре ИК поглощения, расположенных близко к полосам поглощения термодоноров в специально нелегированном германием кремнии [121, 140]. Измерения энергий ионизации термодоноров в кристаллах кремния и твердых растворов кремний-германий ( $N_{\text{Ge}} = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) также показывают [141], что наборы термодоноров в них различаются. Эффективность введения соответствующих центров существенно ниже, чем у термодоноров в нелегированных германием кристаллах, формирование которых замедляется с ростом концентрации германия. Снижается также эффективность введения так называемых мелких термодоноров, которые образуются на начальной стадии термоотжига при 720 К ( $t = 2$  час).

Табл.3.2.

Подвижность электронов в кристаллах после отжига при 720 К,  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$

Материал	Т, К	Продолжительность отжига, час				
		Исходный	70	212	500	1140
Si	300	1280	1350	830	880	1160
Si	77	15700	11800	8100	6300	-
$\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$	300	1250	1460	1150	1260	1650
$\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$	77	13100	15200	10200	12400	17000

Проведенное в [142] исследование позволило выявить следующие закономерности процессов формирования низкотемпературных термодоноров в твердых растворах кремний - германий. Характеристические времена образования центров зарождения термодоноров и бистабильных термодоноров в кристаллах с концентрацией германия около  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  увеличены в 3 - 5 раз, а стационарные концентрации этих центров в 1,5 - 2 раза выше, чем в кристаллах с той же концентрацией кислорода, не содержащих германий. Суммарные стационарные скорости генерации термодоноров снижены в 2 - 3 раза, причем с понижением температуры термоотжига (673 и 700 К) это различие увеличивает-

ся. Константы скоростей прямых реакций образования термодоноров снижены в 3 - 5 раз. Предполагают, что формируемые атомами германия поля упругих напряжений увеличивают энергетические барьеры формирования кислородных комплексов. Следует, однако, отметить, что в работе [143] не обнаружено существенных различий в кинетике формирования термодоноров при 720 К в кристаллах p-Si и p-Si<Ge> ( $7 \cdot 10^{19}$  -  $3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> Ge) с исходной величиной удельного электрического сопротивления 90 Ом·см, полученных как методом Чохральского, так и бестигельной зонной плавкой.

Согласно [144], в кристаллах n-Si, полученных методом БЗП и содержащих  $10^{16}$  -  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> германия, первичные и вторичные процессы радиационного дефектообразования во время облучения быстрыми электронами при 273 К не отличаются от дефектообразования в кристаллах без германия. Положение энергетических уровней, соответствующих основным дефектам, - углероду внедрения ( $E_c$  - 0,12 эВ), А-центрам ( $E_c$  - 0,18 эВ) и Е-центрам ( $E_c$  - 0,40 эВ) такое же, как в нелегированных кристаллах. В кристаллах, облучавшихся при 77 К, образуются комплексы атом германия - вакансии. Они находятся в двукратно отрицательном зарядовом состоянии и отжигаются при 100 - 175 К. В [145] отмечается, что эффективность дефектообразования при  $\gamma$ -облучении, определяемая по коэффициенту радиационного изменения времени жизни неравновесных носителей  $K_\tau$ , начальная скорость образования и наибольшая достижимая концентрация высокотемпературных термодоноров (920 - 1070 К) немонотонно зависят от концентрации германия. Для кристаллов, выращенных методом Чохральского, максимум  $K_\tau$  наблюдается при концентрации германия, равной  $(2 - 5) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, минимум начальной скорости образования термодоноров - при  $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и максимум наибольшей достижимой концентрации - при  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Для кристаллов, полученных методом бестигельной зонной плавки, экстремумы смещаются в область более высоких концентраций германия. Предполагают, влияние германия на радиационное дефектообразование связано с двумя факторами. С одной стороны, присутствие атомов германия способствует уменьшению концентрации и размеров дефектно-примесных скоплений междоузельного типа, служащих центрами аннигиляции для радиационных дефектов и центрами зарождения термодоноров. С другой стороны, при высоких концентрациях германия начинается образование кластеров его атомов, которые становятся центрами аннигиляции радиационных дефектов.

К числу остающихся дискуссионными задач относятся вопрос о существовании термодинамически равновесных скоплений атомов германия в разбавленных твердых растворах на основе кремния, а также вопрос о влиянии германия на поведение кислорода в кремнии.

По первому вопросу имеются две основные точки зрения. Согласно [139], атомы германия в кремнии уже при концентрациях ( $10^{19}$  -  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>) образуют скопления, состоящие из 8 - 10 атомов германия, окруженных вакансиями. Аналогичная модель для твердых растворов Si<Ge,O> принимает, что каждый атом кислорода окружают 8 атомов германия. По нашему мнению, предположение о возможности существования столь крупных равновесных скоплений атомов германия при малых концентрациях встречает ряд существенных возражений:

- его трудно совместить с существованием непрерывного ряда твердых растворов в системе Si-Ge и отсутствием заметных концентрационных неоднородностей при высоких концентрациях германия [119];

- в имеющейся литературе нет данных о выделении оксидов германия при распаде Si<Ge,O> твердых растворов с малым содержанием германия;

- если бы атом кислорода был окружен большим числом атомов германия, то следовало бы ожидать появления новых полос инфракрасного поглощения, близких к соответствующим полосам германия и/или заметного смещения известных полос поглощения ки-

слорода в кремнии. Однако при  $N_{\text{Ge}} = 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  такого смещения не наблюдается даже для наиболее чувствительной к деформации решетки  $\gamma_2$  полосы [118].

Следует также отметить, что предположение об образовании скоплений атомов германия авторами [139] не обосновывается. В [146] аналогичная модель используется для объяснения малой величины суммарного деформационного заряда Ge-O кластера в кремнии по сравнению с суммой деформационных зарядов изолированных атомов германия и кислорода. Согласно полученным в этой работе данным, плотность деформационного заряда германия в кремнии линейно зависит от его концентрации. Показано, что плотность деформационного заряда в  $\text{Si}\langle\text{Ge},\text{O}\rangle$  меньше суммы плотностей деформационных зарядов для соответствующих концентраций германия и кислорода в чистом кремнии. Из этого делается вывод, что вокруг атомов кислорода образуются скопления из 7 - 8 атомов германия без формирования химической связи Ge-O. Такой вывод не обязателен. По данным [46] вокруг примесей и точечных дефектов в металлах всегда имеются как области сжатия решетки, так и области ее растяжения. Плотность деформационного заряда в  $\text{Si}\langle\text{Ge},\text{O}\rangle$  была бы равна сумме плотностей деформационных зарядов германия и кислорода лишь при бесконечном удалении примесных атомов друг от друга. В действительности, при исследованных концентрациях они размещаются таким образом, что компенсируют создаваемые друг другом деформации. Это возможно без образования таких крупных скоплений германия, существование которых противоречит результатам термодинамического анализа. Полученные авторами [146] экспериментальные данные могут быть объяснены и существованием стабильных пар Ge-O, в которых атомы германия и кислорода расположены таким образом, чтобы компенсировать создаваемые ими деформационные поля. Для разбавленных растворов образование таких пар более вероятно, чем образование крупных скоплений атомов. Как показано в [46], в металлах для пары атом внедрения - атом замещения независимо от соотношения радиусов атомов замещения и матрицы всегда имеется конфигурация, для которой энергия пары меньше суммы энергий изолированных атомов внедрения и замещения. Соответственно, создаваемая парой деформация решетки меньше суммы деформаций, создаваемых отдельными атомами. Именно такая конфигурация является термодинамически выгодной. Тот факт, что зависимость деформационного заряда от концентрации германия является линейной, а экстраполяция к  $N_{\text{Ge}} = 0$  дает величину, близкую к теоретическому значению деформационного заряда изолированного атома кислорода в кремнии, по нашему мнению, убедительно свидетельствует об отсутствии скоплений атомов германия в исследованном авторами [146] диапазоне концентраций (до  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Этот вывод согласуется с результатами [147 - 150], свидетельствующими о том, что примесные кластеры в  $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$  формируются при концентрации германия около  $(1 - 2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Взаимодействие Ge-O является более сильным. Однако данные о таком взаимодействии также противоречивы. Согласно [151], легирование германием повышает растворимость кислорода в кремнии, по данным [152] - снижает. В [153] показано, что содержание кислорода и углерода в кристаллах, выращенных методом Чохральского, не изменяется при введении германия с концентрацией до  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В то же время, отмечается [154] наличие корреляции в распределении кислорода и германия в слитках с концентрациями германия -  $1 \cdot 10^{18} - 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , кислорода -  $(6 - 9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , углерода - менее  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При 920 - 1270 К введение германия приводит к замедлению скорости и повышению длительности инкубационного периода распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии [155]. В то же время по данным [156] кинетика преципитации кислорода в кристаллах Si и  $\text{Si}\langle\text{Ge}\rangle$ , полученных методами Чохральского и бестигельной зонной плавки существенно не различается. Согласно [157], присутствие германия уменьшает коэффициенты диффузии кислорода в кремнии и замедляет скорость образования термодоноров, что согласуется с [136, 158].

Из уравнений 2.1 следует, что вероятность образования больших скоплений примесных атомов растет с ростом концентрации примеси, энергии связи комплекса и понижением температуры. В соответствии с этим можно ожидать, что в твердых растворах Si<Ge> и Si<Ge,O> при понижении температуры и постоянных концентрациях германия и кислорода или при повышении концентраций и постоянной температуре первоначально будут формироваться стабильные Ge-Ge или Ge-O пары, а затем более крупные скопления примесных атомов.

Рассмотрим процесс образования пар Ge-Ge. Равновесная концентрация таких пар:

$$\eta_2 = \alpha n_1 + n_2, \quad (3.5)$$

где  $\alpha$  - координационное число, соответствующее максимальной энергии связи пар германий-германий, индекс 1 относится к изолированным атомам примеси, а индекс 2 - к парам. При расчетах принимали, что коэффициент  $\alpha = 8$ , что соответствует максимальному притяжению во второй координационной сфере. Наше предположение о конфигурации пары сделано по аналогии с конфигурацией таких пар в сплавах ОЦК металлов. Однако если конфигурация стабильного комплекса германий-германий в кремнии будет иной, то изменение коэффициента  $\alpha$  в (3.5), как показывают расчеты, практически не отразится на последующих оценках. Учитывая, что общее число позиций  $\eta = \sum \eta_i$ , получим:

$$\frac{\eta}{n} = \frac{\varphi_1 \varphi_2 - \varphi_1 + \alpha \varphi_2}{\varphi_2 - \alpha + 1}, \quad (3.6)$$

где

$$\varphi_i = 1 + \exp((u_i - \mu) / kT). \quad (3.7)$$

Решение уравнения (3.6) позволяет определить химический потенциал примеси, коэффициент ее активности и исследовать их температурные и концентрационные зависимости. Далее, из (3.5) можно найти распределение примесных атомов по позициям различного типа. На рис. 3.1 показаны концентрационные зависимости доли атомов германия, связанных в пары при комнатной температуре для различных энергий взаимодействия. Используя данные [147 - 150], можно сделать вывод, что энергия взаимодействия пары германий-германий в кремнии не превышает 0,05 эВ. При комнатной и более высоких температурах такое взаимодействие практически не будет влиять на свойства кристалла.

Этот вывод не исключает, тем не менее, возможности существования в кристаллах кремний - германий неравновесных скоплений атомов германия. Известно [159], что в кристаллах  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  даже при  $x = 1 \cdot 10^{-4}$  существуют кластеры  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  радиусом 30 - 100 Å. Можно ожидать, что в зависимости от условий роста и последующих обработок распределение германия в кристаллах  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  тоже может быть неоднородным. Также как и в растворах на основе германия, неоднородности распределения германия могут способствовать сильная ликвация и малая величина коэффициента диффузии германия в кремнии.

Принимая, что атомы кислорода могут занимать два типа позиций - междоузлия, расположенные вблизи атомов германия (Ge-O пара) и междоузлия, удаленные от атомов германия, и, пользуясь выражениями (2.1), получим

$$n = \frac{\eta - \alpha N_{\text{Ge}}}{\varphi_0} + \frac{\alpha N_{\text{Ge}}}{\varphi_1}, \quad (3.8)$$

где  $\phi_0$  и  $\phi_1$  соответствуют изолированным атомам кислорода и Ge-O парам,  $\alpha$  - коэффициент порядка единицы, учитывающий конфигурацию стабильной Ge-O пары. Решение уравнения (3.8) позволяет получить:

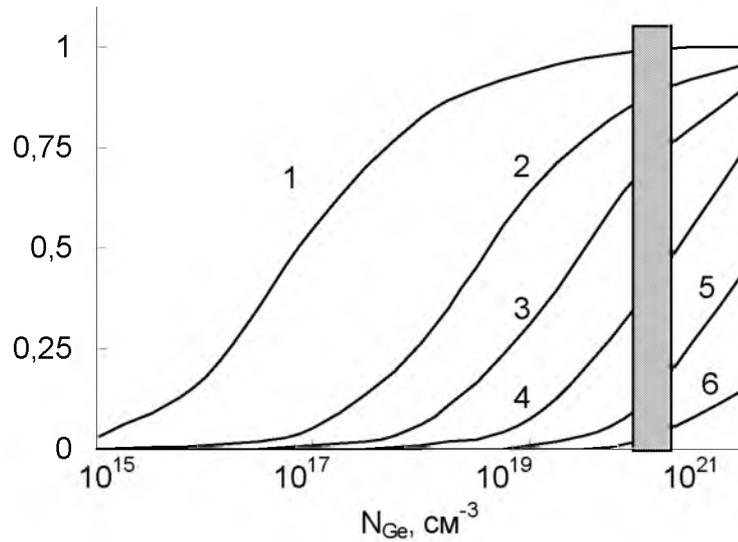


Рис. 3.1. Зависимость доли атомов германия, связанных в пары при комнатной температуре от концентрации германия для различных значений энергии связи (1 - 0,3 эВ; 2 - 0,2 эВ; 3 - 0,15 эВ; 4 - 0,1 эВ; 5 - 0,05 эВ; 6 - 0 эВ). Штриховкой выделена область, соответствующая началу кластерообразования по данным [147 - 150].

$$\mu = -kT \ln \frac{\xi + \sqrt{\xi^2 + 4ne(\eta - n)}}{2ne}, \quad (3.9)$$

где  $\xi = \eta_1 e + \alpha N_{Ge} - ne - n$ ,  $e = \exp(u_1/kT)$ . При этом принято, что  $u_0 = 0$ .

На рис. 3.2 приведены температурные зависимости коэффициента активности кислорода, рассчитанные для различных значений  $u_1$  по формулам (2.7, 2.8). Значение коэффициента  $\alpha$  при расчетах принимали равным 4. Экспериментальные данные о коэффициентах активности кислорода в Si<Ge> отсутствуют. Однако они могут быть оценены по влиянию германия на коэффициенты диффузии ( $\ln f \approx \sqrt{D/D_0}$ , где  $D$  - коэффициент диффузии кислорода в Si<Ge>, а  $D_0$  - в чистом кремнии [160]) и растворимость кислорода.

Оценки по результатам исследования диффузии кислорода в Si<Ge> [159] дают  $\ln f \approx -0,40 - -0,45$  при температуре 620 - 670 К. Влияние германия на растворимость кислорода при температурах выше 1270 К незначительно, что соответствует  $\ln f \approx 0$ . Сопоставление с результатами расчетов (рис. 3.2) позволяет получить для энергии связи Ge-O в кремнии значение  $E_{св} \approx 0,15 - 0,20$  эВ.

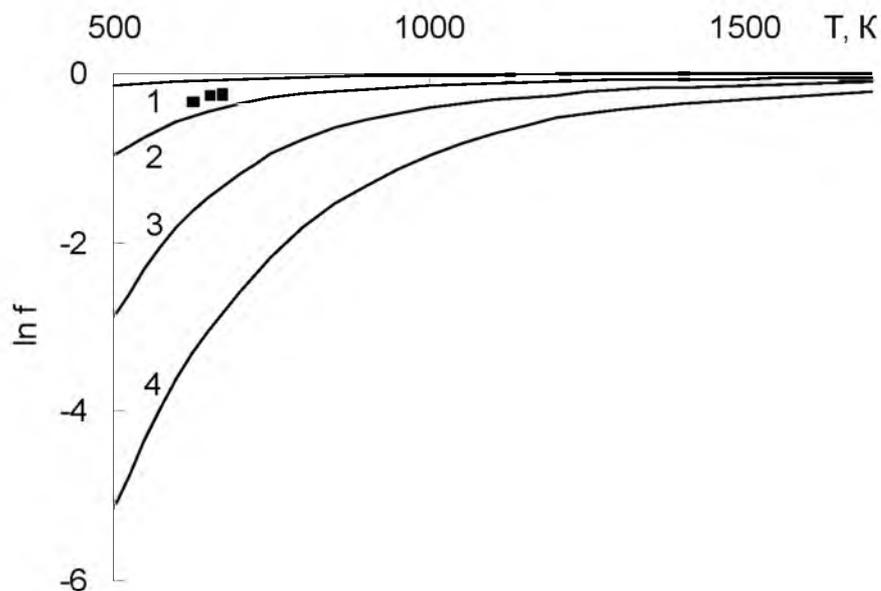


Рис. 3.2. Температурные зависимости коэффициента активности кислорода в твердом растворе Si<Ge,O> для  $u_1 = 0,1$  эВ (1); 0,2 эВ (2); 0,3 эВ (3); 0,4 эВ (4). ■ - экспериментальные данные из работ [151, 153, 157, 161].

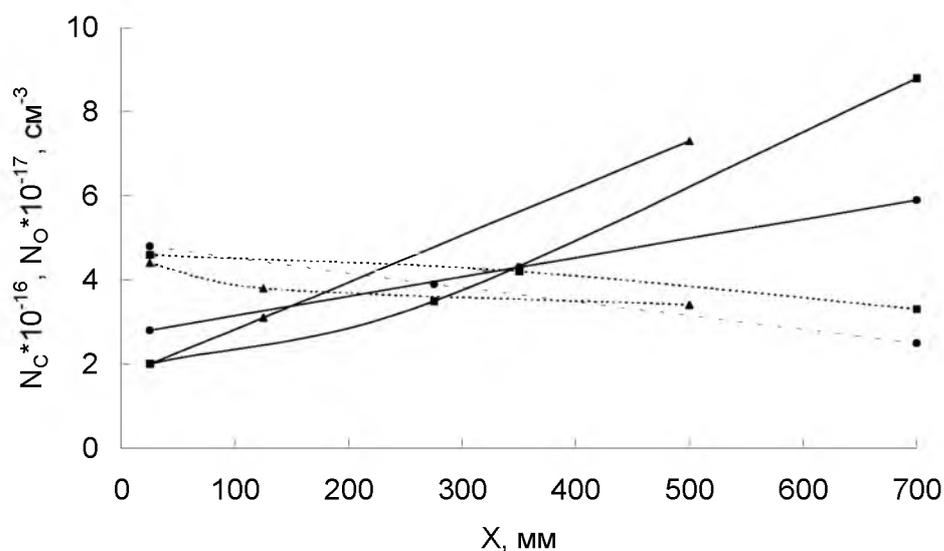


Рис. 3.3. Изменение концентраций кислорода и углерода вдоль монокристаллов Si<Ge>, выращенных методом Чохральского. Концентрация германия в расплаве (вес. %): ■ - 0,06; ▲ - 0,25 %; ● - 0,5 %.

Малые значения энергий связи позволяют считать, что влияние германия на термодинамические свойства кремния и Si<Ge,O> твердых растворов в области температур, соответствующих основным технологическим процессам микроэлектроники не является существенным при концентрациях германия менее  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>, а наблюдаемые изменения свойств обусловлены кинетическими факторами или иными причинами.

Этот вывод подтверждается также отсутствием существенного влияния германия на распределение кислорода и углерода в кристаллах кремния (рис. 3.3) [126]. Исследованные кристаллы были выращены методом Чохральского в потоке аргона при давлении 1300 Па и расходе аргона 10 л/мин. Они имели диаметр  $45 \pm 2,5$  мм и удельное электросопротивление  $32 \pm 6,4$  Ом·см. Скорость вытягивания слитка изменялась от 37 мкм/с в нача-

ле процесса до 17 мкм/с в конце процесса, составляя в среднем 25 мкм/с. Скорости вращения тигля и кристалла составляли, соответственно, 0,08 об/с и 0,25 об/с.

Как видно из данных, представленных на рисунках 3.3, 3.4, присутствие германия и характер его распределения не оказывают существенного влияния на распределение кислорода и углерода. Это подтверждает сделанный нами вывод о том, что энергии связи комплексов германий - кислород, а также энергии связи комплексов германий - углерод, не превышают энергии тепловых колебаний при температурах, близких к температуре плавления кремния. Поэтому введение германия практически не влияет на коэффициенты активности кислорода и углерода при этих температурах.

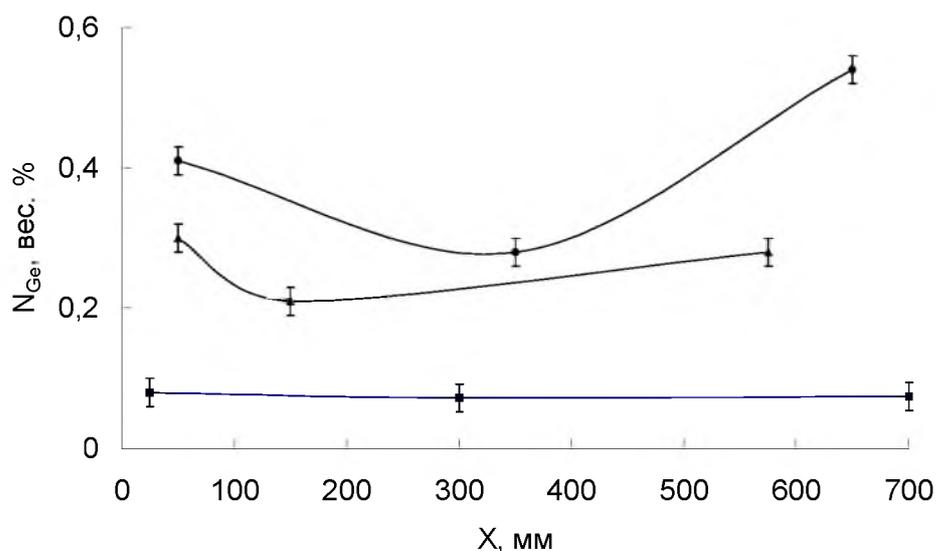


Рис. 3.4. Распределение германия в монокристаллах Si<Ge>, выращенных методом Чохральского: концентрация германия в расплаве (вес. %) - ■ - 0,06; ▲ - 0,25 %; ● - 0,5 %.

### 3.3. Взаимодействие примесных атомов со структурными дефектами в слаболегированных кристаллах

Взаимодействие примесных атомов с дислокациями и другими структурными дефектами может оказывать существенное влияние на свойства примесно-дефектной подсистемы и кристалла в целом. Это влияние обусловлено следующими факторами. Во-первых, образующиеся вблизи дислокаций атмосферы примесных атомов существенно изменяют скорости движения и размножения дислокаций. Характер этого влияния зависит от типа кристалла [16]. В металлах взаимодействие примесей с дислокациями является преимущественно упругим. Поэтому примесные атмосферы являются эффективными стопорами движения дислокаций, а также повышают критические напряжения образования дислокаций. Это приводит к повышению предела текучести и заметному изменению других механических характеристик кристалла, определяемых движением дислокаций. В полупроводниковых кристаллах существенным является электрическое поведение примеси. Они могут заметно изменять энергию дефектов упаковки, определяющую возможность расщепления винтовых дислокаций. Примеси, приводящие к повышению энергии дефекта упаковки, и, следовательно, к уменьшению вероятности расщепления дислокаций, облегчают их поперечное скольжение. Примеси же, которые понижают энергию дефекта упаковки, облегчают расщепление дислокаций и затрудняют их движение. При температурах выше примерно  $0,7 T_{пл}$  в полупроводниковых кристаллах также как и в металлах определяющим становится упругое взаимодействие примесей с дислокациями, и примесные ато-

мы любого типа затрудняют движение и размножение дислокаций.

Вторым фактором, определяющим характер влияния взаимодействия примесей с дислокациями и дефектами структуры на свойства кристалла, является изменение характеристик примесных атомов (тип и энергии уровней, образуемых примесью в запрещенной зоне, сечения захвата неравновесных носителей заряда, локальные искажения кристаллической решетки и др.) при их переходе из объема кристалла в атмосферу дефекта. Если примесь существенно влияет на те или иные свойства кристалла и доля ее атомов, перешедших в атмосферы дефектов велика, то образование примесных атмосфер будет заметно сказываться на соответствующем свойстве кристалла. Известным примером такого влияния является повышение времени жизни неравновесных носителей заряда в кремнии при переводе атомов меди из объема кристалла в атмосферы дислокаций [3]. Дислокации и другие дефекты являются эффективными центрами преципитации меди и ряда других переходных металлов. В этом случае атмосфера образована выделениями силицидов и преципитатов, обладающих повышенной электропроводностью [90]. Согласно [581], преципитаты, которые декорируют ядра дислокаций в кристаллах кремния и германия, выращенных методом Чохральского, имеют кристаллическую структуру и локализованы в области, где доминируют напряжения растяжения. Преципитаты не являются металлическими фазами и содержат большое количество кислорода. Их размер растет с увеличением вектора Бюргерса дислокации.

Третьим фактором является изменение характеристик дефектов при образовании атмосферы. В частности, образование примесной атмосферы может приводить к заметному повышению полей упругих напряжений вблизи дислокации, что используется для визуализации дислокаций при их исследовании методами рентгеновской топографии [3]. Примером комбинированного влияния второго и третьего факторов является существенное повышение низкотемпературной подвижности дырок, за счет уменьшения их рассеяния на примесных атомах и дислокациях при образовании атмосферы из атомов индия на дислокациях, формируемых при электропластической деформации монокристаллов кремния [164].

Дислокации и ростовые микродефекты являются эффективными стоками для примесей в кремнии [162]. После отжига при 1470 К в течение 2 час концентрация фосфора в кристаллах уменьшается от  $8,3 \cdot 10^{12}$  до  $4,6 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> и от  $5,55 \cdot 10^{12}$  до  $2,76 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, а бора - от  $8,3 \cdot 10^{12}$  до  $3,95 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> и от  $7,53 \cdot 10^{12}$  до  $2,76 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация оптически активного кислорода при этом практически не изменяется. Согласно [163 - 165], атмосферы ростовых дислокаций в монокристаллах кремния могут быть заполнены кислородом, углеродом, азотом, атомами легирующих элементов и другими примесями. В [582] отмечается возможность декорирования микродефектов А-, В- и D- типов в кремнии атомами водорода в процессе щелочного селективного травления при 370 К.

Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии примесных атомов с дислокациями в слаболегированных кристаллах и характере его влияния на их физические свойства весьма ограничены и противоречивы. Это обусловлено существенными различиями наборов фоновых примесей и дефектов в кристаллах, полученных различными методами или прошедших различные предварительные обработки, а также различием типов и ориентировок имеющихся в них дислокаций. Обычно рассматривают три основных типа взаимодействия примесей с дислокациями - упругое, электростатическое (для заряженных примесей) и электронное. Упругое взаимодействие является наиболее общим и проявляется как в металлах, так и в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах. Оно обусловлено наличием полей деформаций кристаллической решетки вблизи атома примеси и дислокации. Винтовая дислокация может упруго взаимодействовать лишь с теми дефектами, которые создают поля напряжений, не обладающие сферической симметрией, а краевая - с любыми дефектами [166]. Энергия взаимодействия сферически симметричного

точечного дефекта с краевой дислокацией может быть найдена [62] из соотношения

$$E_{вз} = \frac{4r^3 b \epsilon \mu (1 + \nu) \sin \varphi}{3R(1 - \nu)}, \quad (3.10)$$

где  $\epsilon = \frac{r'}{r} - 1$ ,  $r$  - радиус атома растворителя,  $r'$  - атомный радиус примеси,  $\mu$  - модуль сдвига,  $\nu$  - коэффициент Пуассона,  $b$  - вектор Бюргерса,  $R$  и  $\varphi$  - цилиндрические координаты.

Рассчитанные по формуле (3.10) максимальные энергии взаимодействия примесных атомов с дислокациями в кремнии и другие параметры взаимодействия, взятые из [62] приведены в таблице 3.3. Радиус захвата  $R_3$  определялся как расстояние от дислокации, на котором глубина потенциальной ямы равна  $kT$ .

Табл. 3.3.

Параметры упругого взаимодействия примесей с дислокациями в кремнии [62]:

Примесь	Тип	$R_i, \text{Å}$	$(R_i - R_{Si}) / R_{Si}$	$E_{вз \max}, \text{эВ}$	$R_3, \text{Å}$
B	s	0,88	-0,25	0,75	24
			-0,28 (рентг)	0,80	25
Al	s	1,26	0,077	0,23	7
Ga	s	1,26	0,077	0,23	7
In	s	1,44	0,23	0,70	21
P	s	1,10	-0,060	0,18	5
As	s	1,18	0,009	0,03	8
Sb	s	1,36	0,16	0,49	15
C	s	0,77	-0,34	1,0	31
Ge	s	1,22	0,04	0,12	4
Cu	s	1,35	0,15	0,47	14
Au	s	1,5	0,28	0,85	26
O	i		0,19 (рентг)	0,57	17
Cu	i	1,28	0,09	0,28	9
Au, Ag	i	1,44	0,23	0,70	21
Ni	i	1,24	0,06	0,18	5
Fe	i	1,26	0,08	0,23	7

Поскольку энергия взаимодействия не имеет цилиндрической симметрии, радиус захвата в таблице 3.3 определен для  $\varphi = \pm \pi/2$ . В таблице 3.3 обращает на себя внимание малая величина энергии взаимодействия для кислорода и других элементов внедрения. Более того, применение формулы 3.10 для элементов внедрения дает результат, противоречащий известным закономерностям взаимодействия дислокаций с примесями. Известно [167], что энергия связи примеси с дислокацией растет с ростом создаваемых этой примесью искажений кристаллической решетки. Известно также [24], что для примесей внедрения искажения решетки растут с ростом атомного радиуса примеси. Вместе с тем формула 3.10 дает немонотонную зависимость энергии связи от атомного радиуса. При малых величинах атомного радиуса примеси, что наиболее типично для примесей внедрения, согласно формуле 3.10, энергия взаимодействия уменьшается при увеличении размера атома, а для  $r = r'$  энергия взаимодействия равна нулю. Кроме того, приводимое в табл. 3.3 значение относительного различия атомных радиусов кислорода и кремния 0,19 соответ-

ствует атомному радиусу кислорода  $0,95 \text{ \AA}$ , что существенно выше значений, приводимых другими авторами, в частности  $0,68 \text{ \AA}$  по данным [10].

Формула 3.10 получена в предположении, что жесткая сфера радиуса  $r'$  вставлена в полость радиуса  $r$ . Если же дефект обладает упругими свойствами, то необходимо учесть вызываемое дислокацией изменение энергии деформации внутри сферы, отвечающей точечному дефекту [166]. В предельном случае, когда упругие свойства дефекта и матрицы одинаковы, энергия взаимодействия оказывается равной

$$E_{вз} = 4\mu b\epsilon r^3 \sin\varphi/R. \quad (3.11)$$

Согласно [168], энергия связи примесного атома с краевой дислокацией определяется двумя вкладками - упругим и модульным взаимодействиями:

$$E_{св} = E_1 + E_2; \quad (3.12)$$

$$E_1 = -\frac{\mu b \Delta V(1+\nu)}{3\pi r_d(1-\nu)}; E_2 = -\frac{15\mu b^2 V}{8\pi r_d(1-\nu)(7-5\nu)}, \quad (3.13)$$

где  $\mu$ - модуль сдвига,  $\nu$ - коэффициент Пуассона,  $b$ - вектор Бюргерса,  $r_d$ - радиус дислокации,  $V$ - атомный объем матрицы,  $\Delta V$  - разность атомных объемов примеси и матрицы. Результаты расчета дают для энергий связи мышьяка, фосфора и сурьмы с дислокацией в кремнии соответственно  $0,07$ ;  $0,09$  и  $0,16$  эВ, что существенно отличается от данных таблицы 3.3. По данным [169], энергия связи примесей с дислокациями составляет  $1,5 - 2$  эВ (энергия упругого взаимодействия примесей с дислокацией -  $0,1 - 0,4$  эВ; энергия активации освобождения дислокаций от примесных атмосфер больше  $1,37$  эВ). Энергия связи атома водорода с дислокацией составляет  $2,5 - 3,5$  эВ [111]. Согласно [170], при  $970 \text{ K}$  эффективный захват примесей дислокациями происходит, если энергия связи  $\geq 1,5$  эВ (для концентрации  $1 \text{ ppm}$ ).

Дислокации в алмазоподобной решетке могут вызывать разрыв межатомных связей [16]. Оборванные связи действуют как акцепторы и могут захватывать электроны проводимости. Заполнение ненасыщенных связей электронами ведет к образованию вокруг линии дислокации области положительного пространственного заряда [171], радиус которой

$$R = \left[ \frac{f}{d\pi(N_d - N_a)} \right]^{1/2}, \quad (3.14)$$

где  $f = \frac{1}{1 + \exp((E_d - E_f)/kT)}$  - степень заполнения связей;  $E_d$ ,  $E_f$  - энергии дислокационного уровня и уровня Ферми. Например, для германия при комнатной температуре  $f = 0,5$  ( $E_d = 0,3$  эВ) и  $N_d - N_a = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;  $R = 1 \text{ мкм}$ .

Наличие электрического заряда на дислокации обуславливает возможность ее электростатического взаимодействия с ионизированными примесями. Энергия этого взаимодействия невелика и составляет около  $0,02$  эВ [16]. В работе [172] для энергии электростатического взаимодействия заряженной примеси с дислокацией получено выражение:

$$E_{вз} = e\varphi_d(f), \quad (3.15)$$

где

$$\varphi_d(f) = -\frac{ef}{\varepsilon_a} \left[ 3 \ln \frac{f}{f_0} - 0,232 \right] \quad (3.16)$$

- потенциал электростатического поля вблизи дислокации в модели Рида,

$$f = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_d - e\varphi_d(f) - E_f}{kT}} \quad (3.17)$$

$e$  - заряд электрона,  $f$  - доля акцепторных состояний на оборванных связях,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $a$  - среднее расстояние между оборванными связями,  $E_d$  - донорный уровень примеси,  $E_f$  - уровень Ферми. Расчет для концентрации примеси  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $f = 0,1$ ,  $a = 5 \text{ \AA}$  дает  $E_{св} = -0,14 \text{ эВ}$ .

Дополнительный вклад в энергию взаимодействия вносит изменение электронной структуры дислокации при осаждении примесей [172]. Осаждение доноров на дислокации приводит к появлению новых состояний. При переходе в них электрона энергия кристалла понижается, а энергия связи донора и дислокации растет. Атом фосфора создает на дислокации два состояния  $E_d = E_c - 0,70$  и  $E_a = E_c - 0,56 \text{ эВ}$ , расположенные ниже дна дислокационной зоны  $E_D = E_c - 0,54 \text{ эВ}$ . При заполнении одноэлектронного состояния выигрыш энергии составляет  $E_d - E_D$ , а при заполнении двухэлектронного -  $E_d + E_a - 2E_D$ . Если вероятности заполнения этих состояний равны соответственно  $\eta_0$  и  $\eta_-$ , то энергия электронного взаимодействия [172]

$$E_{вз} = \eta_0(E_d - E_D) + \eta_-(E_d + E_a - E_D); \quad (3.18)$$

$$\eta_+ = \left( 1 + \frac{g_0}{g_+} \exp \frac{E_f - E_d + e\varphi_d(f)}{kT} + \frac{g_-}{g_+} \exp \frac{2E_f - E_d - E_a + 2e\varphi_d(f)}{kT} \right)^{-1}; \quad (3.19)$$

$$\eta_0 = \eta_+ \frac{g_0}{g_+} \exp \frac{E_f - E_d + e\varphi_d(f)}{kT}; \quad (3.20)$$

$$\eta_- = \eta_+ \frac{g_-}{g_+} \exp \frac{2E_f - E_d - E_a + 2e\varphi_d(f)}{kT}. \quad (3.21)$$

Здесь  $g_0 = 2$ ,  $g_+ = 1$  и  $g_- = 1$  - кратности вырождения состояний. Оценки энергии электронного взаимодействия примесей с дислокацией показывают, что в зависимости от положения уровня Ферми она может составлять от нескольких десятых до одного электронвольта.

Нами была выполнена оценка значений энергий связи кислорода, азота и углерода с дислокациями в монокристаллах кремния. В качестве исходных данных были использованы экспериментально полученные в [173] зависимости скорости перемещения 60-градусных дислокаций от величины сдвигового напряжения. Измерения проводились при

температурах 875 - 1000 К и сдвиговых напряжениях 2 - 30 МПа на кристаллах, содержащих  $1,5 \cdot 10^{17}$  -  $9,0 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> кислорода (1 группа), около  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> углерода (2 группа) или около  $5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> азота (3 группа). Для сравнения исследовали также высокочистые кристаллы кремния, полученные методом бестигельной зонной плавки. В качестве температуры диссоциации примесной атмосферы мы принимали температуру, для которой указаны кривые для кристаллов, содержащих кислород, углерод или азот, при малых величинах напряжения сдвига начинали заметно отклоняться от кривой для высокочистого кристалла. Для кристаллов первой группы с концентрацией кислорода около  $7,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> отклонения уменьшаются с ростом температуры, но остаются значимыми во всем исследованном диапазоне температур. Во всех образцах отклонения уменьшаются с ростом напряжения сдвига и исчезают при одном и том же значении  $\sigma \approx 20$  МПа. Плотность дислокаций в работе [173] не указана, но, учитывая условия проведения экспериментов, примерно считать, что условие  $\eta_d \ll N$  в данном случае выполнялось и температура диссоциации атмосферы может быть оценена по формуле (3.22). В кристаллах, содержащих углерод или азот, во всем исследованном диапазоне температур отклонения от высокочистых кристаллов отсутствуют. Это позволяет получить верхнюю оценку энергии связи примеси с дислокацией  $E_{св} \leq 0,99$  эВ для углерода и  $E_{св} \leq 1,2$  эВ для азота. Для кислородсодержащих кристаллов при температуре 920 К отклонения от высокочистого кристалла имеются при концентрациях  $2,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и выше. При более низких концентрациях зависимость скорости движения дислокаций от напряжения сдвига такая же, как и в высокочистом кристалле. Это позволяет получить следующую оценку энергии связи атомов кислорода с 60-градусной дислокацией в кремнии:  $E_{св} \approx 0,97$  эВ, что близко к полученной в [174] величине энтальпии захвата кислорода в областях с высокой плотностью дислокаций, равной 0,95 эВ.

### **Особенности формирования примесных атмосфер на дислокациях и дефектах в слаболегированных кристаллах**

Температура диссоциации примесных атмосфер на дислокациях и других структурных дефектах является одной из практически важных характеристик кристалла, определяющей область, в которой могут наблюдаться резкие изменения свойств, зависящих от подвижности дефектов или концентрации, входящей в состав их атмосферы примеси. Известно [175], что подвижность и электрофизические свойства дислокаций и других дефектов существенно зависят от типа, состава и степени насыщения образующейся на них примесной атмосферы.

Обычно рассматривают три типа примесных атмосфер на дислокациях [58, 167]. Атмосферы Коттрелла образуются вследствие упругого и электростатического притяжения примесных атомов к дислокации. Простейшей моделью такой атмосферы является цепочка примесных атомов, располагающаяся вдоль края экстраплоскости. Положение этой цепочки зависит от типа и размера примесных атомов. Атомы внедрения и атомы замещения, имеющие большие, чем у атомов матрицы атомные радиусы, размещаются под краем экстраплоскости. Атомы замещения с малыми атомными радиусами находятся над краем экстраплоскости. Образование атмосферы Коттрелла связано с необходимостью диффузии атомов примеси к дислокации, поэтому оно протекает относительно медленно.

Атмосфера Снука представляет собой область упорядоченного расположения атомов внедрения вблизи дислокации в ОЦК металле. Упорядочение обусловлено нарушением кристаллографической эквивалентности октаэдрических междоузлий решетки в результате их деформации создаваемым дислокацией полем упругих напряжений. Образование атмосферы Снука происходит путем перескока внедренных атомов в соседние междоузлия, поэтому скорость образования такой атмосферы значительно выше, чем для атмосферы

ры Коттрелла.

Атмосфера Сузуки представляет собой область с измененной концентрацией примеси в дефекте упаковки растянутой дислокации. В ГЦК металле такой дефект упаковки представляет собой тонкую прослойку с гексагональной плотно упакованной решеткой. Растворимость примеси в такой прослойке в общем случае отличается от ее растворимости в ГЦК решетке. Это приводит к обогащению или обеднению прослойки примесными атомами.

Для определения температуры диссоциации коттрелловских атмосфер на дислокациях в кристалле принято [16] пользоваться выражением

$$T_d = \frac{E_{св}}{k \ln c}, \quad (3.22)$$

где  $c$  - атомная доля примеси,  $E_{св}$  - энергия связи атомов примеси с дислокацией. Аналогичные выражения могут быть получены и для температуры конденсации примесных атмосфер на других дефектах, в частности на микродефектах в монокристаллах кремния. При выводе формулы (3.22) предполагается, что входящие в состав примесной атмосферы атомы имеют одинаковую энергию, а количество атомов примеси значительно превышает число всех возможных позиций для атомов примеси вблизи дислокаций. Последнее допущение позволяет использовать для оценки распределения примесных атомов между объемом кристалла и атмосферой статистику Больцмана.

В реальных высокочистых кристаллах указанное предположение может не выполняться, что приведет к отклонению температуры диссоциации от значений, предсказываемых (3.22). О том, что в данном случае число мест в атмосфере не всегда можно считать малым по сравнению с числом примесных атомов свидетельствует, в частности, возможность использования метода внутреннего геттерирования для очистки активных областей кремниевых приборов от рекомбинационно активных центров [90].

Предположение о равенстве энергий входящих в состав атмосферы примесных атомов является довольно грубым приближением [176], но в некоторых случаях оно может оказаться достаточным для корректного описания распределения атомов между примесными атмосферами и "идеальным" объемом. Например, для атомов фосфора в кремнии установлено [177], что они располагаются в области экстраллоскости на расстоянии около одной постоянной решетки от нее. Такое расположение примесных атомов позволяет считать, что их энергии будут приблизительно одинаковыми. Аналогичные "атмосферы" могут формироваться и в других случаях, например, при взаимодействии примесных атомов с преципитатами [172], их сегрегации на границах зерен и поверхности кристалла [16, 178], а также при взаимодействии подвижных примесей с малоподвижными в тройных твердых растворах [21, 25, 40]. При образовании примесных атмосфер в этих случаях также возможны отклонения от (3.22), если предположение о том, что число примесных атомов много больше числа мест в атмосфере не выполняется. В работах [179, 180], проведен статистико-термодинамический анализ распределения примесей и термодинамических свойств сильнодеформированных кристаллов и получены выражения, описывающие распределение примесных атомов между атмосферой и бездефектной областью кристалла для случая, когда количество примесных атомов в атмосфере меньше числа позиций в ней. Приводимые в этих работах результаты позволяют предположить, что в общем случае температура диссоциации примесной атмосферы должна зависеть от числа позиций для примесных атомов в атмосферах дефектов (то есть от плотности дефектов), однако вопрос о существовании такой зависимости в работах [179, 180] не рассматривается.

Для оценки температуры диссоциации атмосферы в высокочистом кристалле прием в первом приближении, что эффективное взаимодействие примеси с дефектом на-

блюдается лишь в первой координационной сфере дефекта, а энергия взаимодействия равна максимальной энергии его связи с примесным атомом. Найдем распределение примесных атомов по позициям двух типов, одни из которых расположены вблизи дефекта, а другие - на удалении от него. Потенциальные энергии атомов в этих позициях можно принять равными  $-E_{св}$  и 0, соответственно. Как показано в [181], для описания распределения атомов примеси между "идеальной" решеткой кристалла и атмосферой дефекта можно использовать статистику Ферми. Получаемые при этом выражения эквивалентны системе (2.1) для случая, когда имеется два типа позиций для примесных атомов. Распределение атомов примеси найдем [182], используя (2.1) и принимая, что  $\eta_2 = \eta_d$  - числу позиций в атмосфере. В рамках принятой модели атмосферы эта величина однозначно определяется плотностью дефектов. Например, для дислокаций число мест в атмосфере в единице объема кристалла равно  $N_d/a$ , где  $a$  - межатомное расстояние в направлении оси дислокации. Для сферических преципитатов и микродефектов число мест в атмосфере, отне-

сенное к единице объема кристалла, будет равно  $\frac{\pi r^2 N_{деф}}{a^2}$ , где  $r$  - средний радиус дефек-

тов,  $a$  - среднее межатомное расстояние на их поверхности. Определяемое из уравнений (2.1) количество примесных атомов в атмосфере асимптотически приближается к  $\eta_d$  при  $T \rightarrow 0$  (при  $n > \eta_d$ ), поэтому строгое определение температуры диссоциации атмосферы оказывается невозможным. При замене фермиевского распределения на больцмановское, принимая, что в конденсированной атмосфере  $n_d = \eta_d$ , и, учитывая, что при малой плотности дислокаций  $\eta_1 \approx \eta$  ( $\eta_1$  - количество возможных положений для атомов примеси, не связанных в атмосфере,  $\eta$  - общее число позиций для примесных атомов), получаем [183]:

$$T_d = - \frac{E_{св}}{k \ln[(n - \eta_d)/\eta]} . \quad (3.23)$$

Из (3.23) следует, что температура диссоциации стремится к 0 при приближении числа мест для примесных атомов в атмосферах дислокаций к числу примесных атомов. Однако именно в этой области использование распределения Больцмана дает наибольшую погрешность, так как при низких температурах должно наблюдаться сильное вырождение.

На рис. 3.5 показаны температурные зависимости степени заполнения позиций в атмосфере, рассчитанные с применением как статистики Ферми, так и статистики Больцмана. В обоих случаях для близких значений  $n$  и  $\eta_d$  диссоциация примесной атмосферы наблюдается при температурах, существенно более низких, чем величина, определяемая выражением (3.22). Однако практически все атомы примеси находятся в атмосфере при температурах значительно больших, чем критическая температура, даваемая выражением (3.23). Для аналитической оценки температуры диссоциации в области  $n \sim \eta_d$  необходимо условиться считать атмосферу насыщенной, если занята определенная доля ( $\alpha$ ) мест в атмосфере, либо, для малых концентраций примеси, если определенная доля ( $\alpha$ ) примесных атомов связана в атмосфере. В последнем случае было бы правильнее говорить не о температуре диссоциации, а о температуре вырождения.

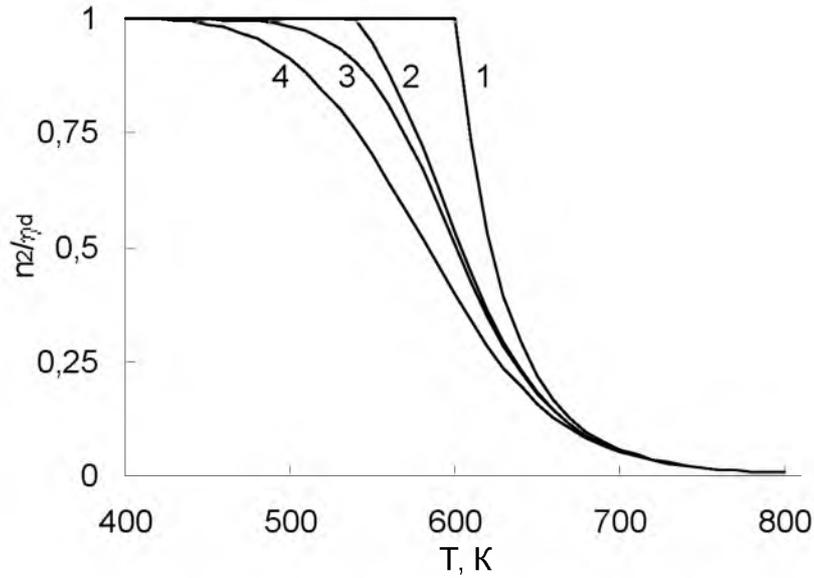


Рис. 3.5. Температурная зависимость доли занятых мест в примесной атмосфере при  $E_{св} = 1$  эВ,  $\eta = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $\eta_d = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $n = 1 \cdot 10^{15}$  (1,3) и  $n = 1,1 \cdot 10^{14}$  (2,4). Расчет с использованием статистики Больцмана (1,2) и Ферми (3,4).

В соответствии с таким подходом для случая  $n > \eta_d$  будем считать атмосферу насыщенной, если количество находящихся в ней атомов примеси  $n_2 \geq \alpha \cdot \eta_d$  ( $0 < \alpha < 1$ ). Это условие выполняется [183] при температурах

$$T \leq T^* = \frac{E_{св}}{k \ln \frac{\alpha \eta}{n - \alpha \eta_d}}, \quad (3.24)$$

Температура диссоциации, определяемая выражением (3.24), остается достаточно высокой (рис. 3.6) даже при  $n = \eta_d$  для разумных значений  $\alpha$  (0,9 - 0,999).

Формирование насыщенной атмосферы возможно, если число доступных для примесных атомов мест в атмосфере не превышает общего числа атомов примеси. Если это условие не выполняется, например в высококачественных деформированных кристаллах, атмосфера остается ненасыщенной, однако, количество находящихся в ней примесных атомов при низких температурах будет мало. В этом случае атмосфера не будет существенно влиять на движение дислокаций, но будет определять термодинамические свойства и подвижность атомов примеси, а также влиять на свойства кристалла, которые определяются объемным содержанием образующей атмосферу примеси.

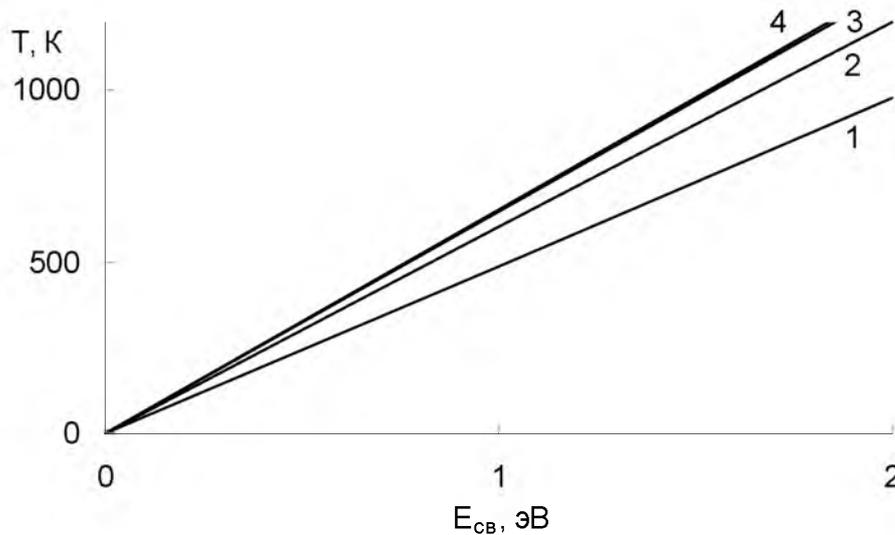


Рис. 3.6. Зависимость температуры диссоциации примесной атмосферы от энергии связи примесей с дислокациями ( $\eta = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $\eta_d = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $n = 1 \cdot 10^{14}$  (1, 2),  $5 \cdot 10^{14}$  (3,4)). Расчет по формулам 3.24 (1, 3:  $\alpha = 0,99$ ) и 3.22 (2, 4).

При малых концентрациях примеси ( $n < \eta_d$ ) степени заполнения позиций всех типов малы при любой температуре, поэтому статистики Больцмана и Ферми должны давать одинаковый результат. Решая систему:

$$\begin{cases} n_1 = \eta_1 \exp(-\mu/kT) \\ n_d = \eta_d \exp((-E_{CB} - \mu)/kT) \\ n = n_1 + n_d \end{cases} \quad (3.25)$$

получаем [183], что для  $n < \eta_d$  при  $n_d = \alpha n$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ) температура диссоциации (вырождения), ниже которой все атомы примеси связаны в атмосфере дефекта, равна

$$T_d = \frac{E_{CB}}{k \ln \frac{\alpha \eta}{(1-\alpha)\eta_d}}. \quad (3.26)$$

То есть для заданного  $\alpha$  она зависит только от доли позиций, расположенных вблизи дефектов. При приближении числа атомов примеси к числу доступных для них позиций в атмосфере необходимо использовать статистику Ферми. В этом случае из (2.1) получаем:

$$\alpha n + \frac{\alpha \eta}{1-\alpha} \exp\left(-\frac{E_{CB}}{kT}\right) = \eta_d, \quad (3.27)$$

откуда

$$T_d = \frac{E_{CB}}{k \ln \frac{\alpha \eta}{(1-\alpha)(\eta_d - \alpha n)}}. \quad (3.28)$$

На рис. 3.7 приведены зависимости доли атомов примеси в атмосфере от температуры, рассчитанные для  $\eta_d > n$ . В этом случае также наблюдается существенное уменьшение температуры диссоциации (вырождения) при  $\eta_d \rightarrow n$ .

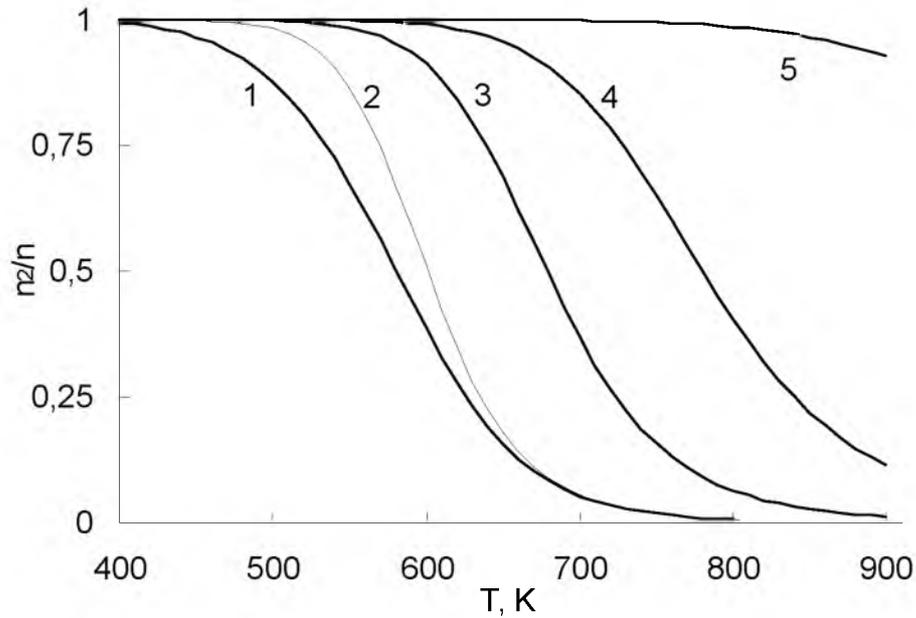


Рис. 3.7. Температурная зависимость доли примесных атомов, находящихся в атмосфере при  $\eta_d = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $n = 1 \cdot 10^{14}$  (1,2),  $9 \cdot 10^{13}$  (3),  $1 \cdot 10^{13}$  (4),  $1 \cdot 10^{12}$  (5). Остальные параметры соответствуют рис. 3.5. Расчет с использованием статистики Больцмана (2-5) и Ферми (1).

На рис. 3.8 показана зависимость температуры диссоциации (вырождения) от числа позиций в атмосфере при постоянной концентрации примеси  $n = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . При малых значениях  $\eta_d$  температура диссоциации приближается к величине, определяемой выражением (3.22). В области  $\eta_d \approx n$  наблюдается резкое снижение температуры диссоциации, как это и следует из выражений (3.24, 3.28).

Таким образом, можно сделать вывод, что температуры диссоциации примесных атмосфер на дислокациях и других дефектах существенно зависят от соотношения числа примесных атомов и числа мест для них вблизи дефектов. Это необходимо учитывать при разработке технологий получения и термических обработок слаболегированных кристаллов и тонких слоев полупроводниковых материалов.

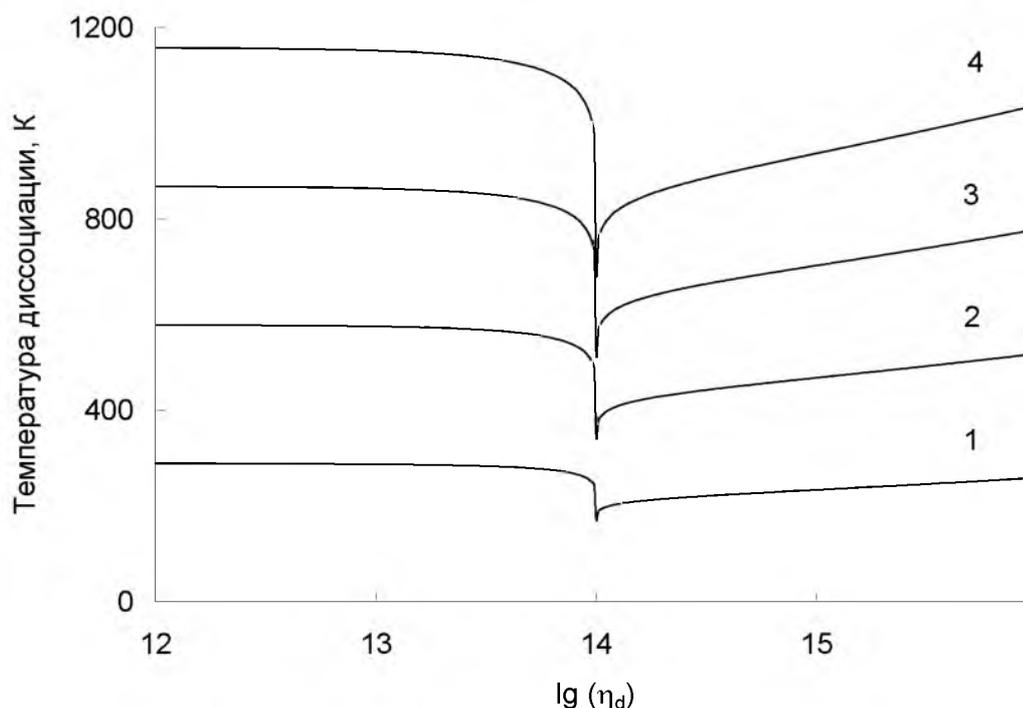


Рис. 3.8. Зависимость температуры диссоциации (вырождения) примесной атмосферы от числа позиций в атмосфере. Энергия связи примеси с дислокацией: 0,5 эВ (1), 1,0 эВ (2), 1,5 эВ (3), 2,0 эВ (4).

### **3.4. Примесно-дефектное взаимодействие и его влияние на свойства твердых растворов внедрения на основе ниобия<sup>1</sup>**

Теоретическое исследование потенциального рельефа атома внедрения вблизи других примесей внедрения [184 - 187], примесей замещения [46, 184, 188], вакансий [184, 188] и дислокаций [176, 184, 189] показывает, что вблизи дефекта всегда существуют такие междоузлия, для которых потенциальная энергия внедренного в них примесного атома выше, чем у изолированного, и такие, для которых она ниже. В разбавленных растворах наличие позиций с повышенной энергией практически не влияет на свойства, так как количество таких позиций и вероятности их заполнения малы [34]. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают формирование вблизи атомов примесей замещения одного или нескольких типов позиций с пониженной энергией находящихся в них внедренных атомов. Такие позиции имеются вблизи атомов циркония [190 - 195], титана [191, 192, 196, 197], гафния [26, 34, 191, 192, 197 - 199], тантала [200], хрома [201], молибдена [202 - 204], вольфрама [26, 34, 199, 205]. Их существование приводит к формированию комплексов типа *i-s*, *s-i-s*, *i-s-i* и других (*s*- атом замещения, *i*- атом внедрения). Доля связанных в комплексы внедренных атомов в некоторых случаях, например в сплавах Nb-Zr и Nb-Hf, может быть близка к единице. Имеются также данные о возможности существования в сплавах на основе ниобия устойчивых комплексов типа *i-i*, *i-i-i*, *i-i-i-i* [206, 207], а также комплексов атомов внедрения с вакансиями типа *i-v* [208]. В сплавах, содержащих одновременно примеси внедрения различного типа наблюдали образование комплексов типа O-N [209, 210], O-H и N-H [211, 212]. Аналогичные комплексы внедренных атомов наблюдали также в твердых растворах на основе  $\alpha$ -Fe, V и Ta [203, 213 - 215]. Поэтому, учитывая относительно высокую растворимость элементов внедрения в ниобии и отсутст-

<sup>1</sup> Данный параграф написан совместно с А.Ю. Чириковым

вие в нем структурных превращений, сплавы внедрения на его основе можно рассматривать как удобный модельный объект для изучения примесно-дефектного взаимодействия в металлах.

Взаимодействие примесей внедрения друг с другом, а также их взаимодействие с другими примесями и структурными дефектами может приводить к существенному изменению физических свойств твердых растворов на основе ниобия. Отмечается возможность существенного влияния  $i-s$  [216 - 218] комплексов на предел текучести, твердость и ползучесть сплавов. Примеси замещения (Ti, Zr, Hf, Ru, Mo, W) снижают термодинамическую активность и растворимость элементов внедрения [219 - 224], но данные о величине эффекта, полученные разными данными не совпадают. В [34] нами на основании анализа имеющихся экспериментальных данных о внутреннем трении тройных Nb-s-i твердых растворов было показано существование корреляции между энергиями связи s-i комплексов и разницей атомных радиусов легирующего элемента и ниобия. Теоретический анализ, проведенный в [320] показывает (табл. 3.4), что для большинства примесей замещения определяющую роль в образовании комплексов играет деформационное взаимодействие атомов внедрения и замещения. Однако для титана и тантала, атомные радиусы которых близки к радиусу ниобия, существенным становится химическое взаимодействие примесей.

Табл. 3.4

Энергии взаимодействия атома кислорода с примесями замещения в ниобии [188]

Примесь замещения	Ta	W	Mo	Re	V	Fe	Ti	Cr	Hf	Zr
Координационная сфера с максимальным притяжением	1	4	4	4	4	4	1	4	2	2
Деформационное взаимодействие	0	-0,05	-0,06	-0,10	-0,10	-0,17	+0,02	-0,22	-0,29	-0,36
Химическое взаимодействие	-0,02	-	-	-	-	-	-0,20	-	-0,28	-0,39
Сумма	-0,02	-0,05	-0,06	-0,10	-0,10	-0,17	-0,18	-0,22	-0,57	-0,75

Формирование  $i-i$  комплексов может оказывать заметное влияние на механические свойства сплавов ниобия [225, 226]. Такое влияние связывают [226] с изменением количества, распределения и эффективности препятствий для движения дислокаций. Для описания экспериментальных результатов, относящихся к двойным твердым растворам ниобий-азот и ниобий-кислород, используются две модели. Согласно одной из них [206, 207, 209, 227], взаимодействие внедренных атомов приводит к формированию комплексов из двух, трех и четырех внедренных атомов. При этом энергия атома, входящего в состав комплекса снижается на 0,05 - 0,30 эВ, в зависимости от состава комплекса. Теоретические оценки энергий связи (табл. 3.5), выполненные в рамках модели деформационного взаимодействия, качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными, однако дают завышенные значения энергий связи  $i-i$  пар. Эти комплексы могут рассматриваться как зародыши образования второй фазы при распаде твердого раствора. Проведенное в [228] исследование диффузного рассеяния нейтронов образцами ниобия, содержащими 2,6 и 3,6 ат. % кислорода и закаленными от 1520 К, показало наличие порядка в расположении O-O, O-O-O и O-O-O-O комплексов. Это согласуется с результатами расчетов распределения примесей в рамках модели деформационного взаимодействия [229], показывающими

энергетическую выгодность расположения комплексов внедренных атомов в плоскостях типа (110). Возможность упорядоченного расположения комплексов атомов кислорода также согласуется с существованием упорядоченных фаз типа  $Nb_{64}O$ ,  $Nb_{32}O$ ,  $Nb_{16}O$  и т.п. [5] в твердых растворах кислорода в ниобии. Согласно второй модели [230 - 232], в двойных растворах внедрения возникают хаотические деформации решетки, приводящие к формированию непрерывного спектра значений энергии внедренного атома. Обе модели удовлетворительно описывают имеющиеся экспериментальные данные. Это обусловлено, по нашему мнению, малой величиной изменения энергии внедренного атома при изменении его положения относительно второго внедренного атома. Исследования релаксационных спектров внутреннего трения сплавов ниобий - кислород показывают [233], что в реальных растворах с высокой концентрацией примеси внедрения образуются, по-видимому, несколько типов комплексов внедренных атомов, энергии связи которых имеют некоторое распределение относительно средних значений. Таким образом, можно предполагать, что в реальных растворах имеет место суперпозиция дискретного и непрерывного распределений для энергий внедренных атомов.

Табл. 3.5

Энергии максимального деформационного притяжения двух внедренных атомов в ОЦК металлах (эВ) [234]

Растворенный атом	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	$\alpha$ -Fe
O	-0,25	-0,24	-0,17	-0,33	-0,39	-0,37	-
N	-0,25	-0,37	-0,22	-0,39	-0,55	-0,56	-0,31
C	-0,38	-0,46	-0,34	-0,60	-0,71	-0,79	-0,31

В работах [57, 235] показано, что на температурной зависимости коэффициента объемной диффузии кислорода в ниобии имеются отклонения от закона Аррениуса. В то же время анализ данных, относящихся только к междоузельной диффузии изолированных атомов кислорода и азота, показывает [236 - 238], что для них закон Аррениуса выполняется во всем исследованном диапазоне температур (290 - 2000 К для кислорода и 520 - 1870 К для азота). Результаты выполненного нами моделирования влияния взаимодействия внедренных атомов на коэффициенты их диффузии [32, 33] показывают, что наиболее вероятной причиной наблюдавшихся в [57, 235] отклонений от закона Аррениуса является образование при низких температурах комплексов внедренных атомов, приводящее к повышению эффективной энергии активации диффузии. Более существенное влияние на коэффициенты диффузии примесей внедрения оказывает их взаимодействие с атомами замещения [193, 239 - 242]. Имеющиеся данные противоречивы, однако, как показано нами в [32, 33], данные, относящиеся к объемной диффузии, хорошо согласуются с предположением о том, что причиной наблюдаемых в тройных твердых растворах отклонений от закона Аррениуса является формирование устойчивых i-s комплексов. При этом величина отклонений растет с ростом энергии связи комплекса, а последняя, в свою очередь, определяется различием атомных радиусов элемента замещения и ниобия.

Вакансии и примесные атомы внедрения образуют в ниобии i-v комплексы двух типов [188, 208]. Комплексы первого типа создают искажения решетки, имеющие такую же симметрию, как и сама решетка. Вероятно, они представляют собой атом внедрения, находящийся в вакантном узле. Комплексы второго типа - атом внедрения в соседнем с вакансией октаэдрическом междоузлии - создают тетрагональные искажения, симметрия которых ниже симметрии решетки. Согласно имеющимся расчетам (табл. 3.6) энергии связи i-v комплексов в ниобии и тантале могут достигать 0,5 эВ.

Энергии парного взаимодействия кислорода с вакансией в ниобии: [188]

Координационная сфера вакансии	1	2	3	4	5
X, Y, Z	$\left(0, 0, \frac{1}{2}\right) a_0$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) a_0$	$\left(1, 0, \frac{1}{2}\right) a_0$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right) a_0$	$\left(1, 1, \frac{1}{2}\right) a_0$
W (Nb), эВ	-0,398	-0,518	-0,037	+0,187	+0,035
W (Ta), эВ	-0,479	-0,501	-0,030	+0,212	+0,068

Вблизи дислокаций примеси внедрения образуют атмосферы Коттрелла, обусловленные наличием энергетически благоприятных междоузлий вблизи дислокаций, и Снука, связанные с ориентационным упорядочением внедренных атомов [167, 184, 243]. Предполагается, что насыщение атмосфер Коттрелла в металлах происходит уже при  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  ат. % [244], однако неясно, какова при этом концентрация примеси в самой атмосфере. Имеется предположение о том, что насыщенная атмосфера представляет собой некоторую новую, возможно аморфную, фазу, содержащую внедренные атомы [245]. Такое предположение согласуется с известными данными о составе примесных атмосфер в других материалах. В частности, известно, что атмосферы дислокаций и микродефектов в кремнии, образованные примесями переходных металлов, как правило, представляют собой преципитаты этих металлов или их силицидов [137, 246]. В ненасыщенных атмосферах дислокаций можно ожидать образования i-i, i-s и других комплексов с участием внедренных атомов [247, 248]. Как уже говорилось выше (§ 3.3), скорость формирования атмосферы Снука существенно выше скорости образования коттрелловской атмосферы, так как первый процесс не связан с диффузионным перемещением атомов к дислокации. Ввиду малой концентрации примеси, необходимой для насыщения коттрелловских атмосфер, можно ожидать, что формирование атмосфер Снука будет наблюдаться при закалке разбавленных растворов от температур выше температуры диссоциации атмосферы, либо при деформации в условиях, когда возможен отрыв перемещающихся под действием внешних напряжений дислокаций от коттрелловских атмосфер. Энергии связи атомов внедрения с дислокациями в ОЦК металлах могут быть существенно выше значений, которые получаются расчетом в рамках упругой модели (формулы 3.10, 3.11). В частности для азота, кислорода и углерода в ниобии их величины составляют соответственно 0,15, 0,32 и 0,5 эВ [249, 250], а для азота в  $\alpha$ -железе - 0,81 эВ [251]. В сплавах ниобий-цирконий энергии связи внедренных атомов с дислокациями составляют 1,45 эВ для азота и 1,75 эВ для углерода [250]. Значительное повышение энергии связи при введении циркония может быть вызвано с образованием в атмосферах дислокаций i-s комплексов, что наблюдалось в сплавах Nb-Zr-O [252], либо выделений нитрида циркония.

Одним из наиболее чувствительных к межпримесному и примесно-дефектному взаимодействию физических свойств твердых растворов внедрения на основе ОЦК металлов является их внутреннее трение. На температурной зависимости внутреннего трения идеальных двойных твердых растворов имеется пик Снука. Он обусловлен диффузионным перераспределением внедренных атомов между неэквивалентными (при наличии внешнего напряжения) подрешетками октаэдрических междоузлий [40]. Повышение концентрации внедренных атомов, введение элементов замещения, пластическая деформация, закалка от предплавиных температур и другие воздействия, вызывающие отклонение твердого раствора от идеальности, приводят к появлению дополнительных пиков, существ-

венно усложняющих релаксационный спектр [35, 40, 208, 214, 253, 254]. Определение параметров этих пиков дает ценную информацию о состоянии внедренных атомов в твердом растворе и может быть использовано [32, 33] для прогнозирования их свойств.

На температурной зависимости внутреннего трения ОЦК твердых растворов внедрения имеются так называемые сноковские пики. Они обусловлены релаксацией внедренных атомов под действием знакопеременных напряжений. Часто эти максимумы являются асимметричными, а их полуширина превышает теоретическое значение. Это может быть объяснено либо формированием комплексов внедренных атомов [197, 207], либо возникновением хаотических полей деформаций, вызывающих формирование непрерывного спектра времен релаксации внедренных атомов [231].

В работах [31, 255] нами было проведено моделирование влияния взаимодействия атомов кислорода на релаксационный спектр внутреннего трения твердых растворов ниобий-кислород. При расчетах учитывали только формирование комплексов типа О-О и не учитывали возможность образования более сложных комплексов. Это связано с тем, что в литературе отсутствуют данные о величине форм-факторов тензоров упругого диполя для комплексов, состоящих из трех и более атомов кислорода. Как показали предварительные расчеты, для равновесного твердого раствора концентрация таких комплексов пренебрежимо мала.

Следуя [186], можно выделить четыре типа позиций, в которых значения потенциальных энергий внедренных атомов существенно различаются: 1) позиции, соответствующие изолированным атомам кислорода, для которых потенциальная энергия принята нами равной нулю; 2) позиции, расположенные в третьей координационной сфере атома кислорода, для которых, в соответствии с экспериментальными данными [206], энергия находящегося в них другого атома кислорода принята равной - 0,07 эВ, что близко также к результатам расчетов [186]; 3-4) позиции, расположенные в 1 и 4' координационных сферах атома кислорода (4' координационная сфера образована междоузлиями, удаленными от атома кислорода на расстояние равное периоду решетки в направлениях  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[001]$  и  $[00\bar{1}]$ . Количества позиций каждого типа принимали равными следующим величинам:

$$\begin{cases} \eta_1 = \eta - \eta_2 - \eta_3 - \eta_4; \\ \eta_2 = 8n_1 + n_2; \\ \eta_3 = 4n_1 + n_3; \\ \eta_4 = 2n_1 + n_4 \end{cases} \quad (3.29)$$

Распределение атомов кислорода по позициям различного типа можно найти, решая систему (2.1). Суммарная величина внутреннего трения определяется из соотношения [40]

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^m Q_{0i}^{-1} \operatorname{sech} \left[ \frac{E_i}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0i}} \right) \right], \quad (3.30)$$

где  $Q_{0i}^{-1}$ ,  $E_i$  и  $T_{0i}$  - соответственно высота, энергия активации и температура  $i$ -го пика,  $m$  - число пиков. Величины  $E_i$ ,  $T_{0i}$  связаны формулой Верта-Маркса [40]

$$E_i = kT_{0i} \ln(kT_{0i} / hf), \quad (3.31)$$

где  $h$  - постоянная Планка,  $f$  - частота колебаний образца.

На рис. 3.9 показано влияние концентрации кислорода на положение и форму релаксационного спектра внутреннего трения твердых растворов ниобий-кислород. При расчетах учитывались релаксации одиночных атомов кислорода в позициях первого типа и релаксация атомов кислорода, связанных в пары. Форм-факторы тензоров упругих диполей были приняты равными соответственно 0,5 и 0,95 [186, 253], а энергии активации этих релаксационных процессов - 1,14 эВ и 1,21 эВ [34, 206]. Приведенные кривые нормированы на высоту идеального сноекковского пика (пика, который наблюдался бы, если бы все атомы кислорода находились в позициях первого типа). Как видно из рисунка 3.9, с ростом концентрации кислорода температура максимума и его ширина несколько повышаются.

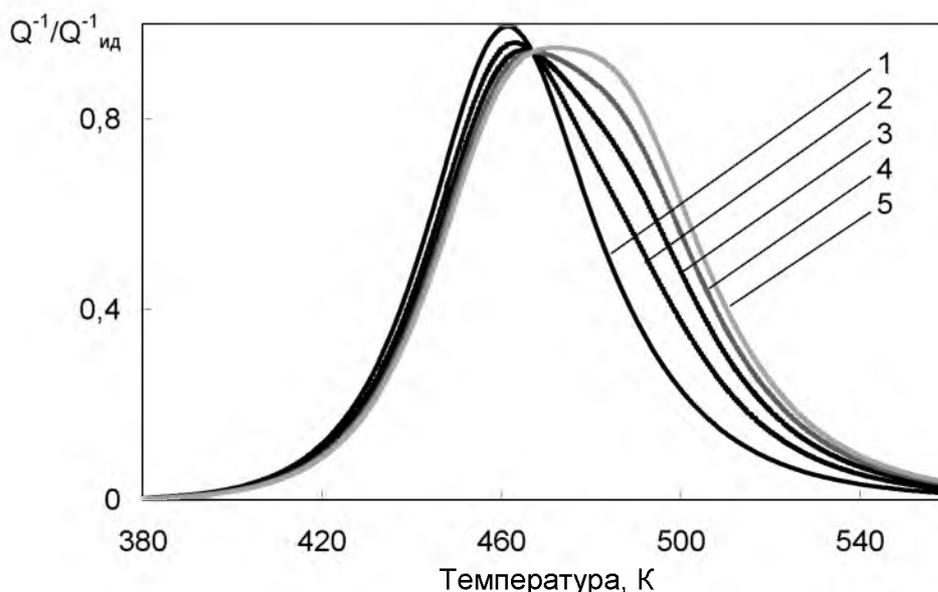


Рис. 3.9. Влияние концентрации кислорода на температурную зависимость внутреннего трения сплавов ниобий-кислород. Концентрация кислорода: 1 - 0,1 ат.%, 2 - 1 ат.%, 3 - 2 ат.%, 4 - 3 ат.%, 5 - 4 ат.%.

На рис. 3.10 и 3.11 показаны зависимости сдвига температуры релаксационного пика и его асимметрии от концентрации кислорода. Здесь же приведены имеющиеся в литературе экспериментальные данные для системы Nb-O и близкой к ней по свойствам системы Ta-O. Из представленных данных видно, что имеется удовлетворительное соответствие между результатами расчетов и экспериментом. Несколько более сильное влияние концентрации на рассматриваемые свойства, которое наблюдается в эксперименте, может быть обусловлено тем, что при расчетах не учитывались комплексы из трех и большего числа атомов кислорода, которым соответствуют более высокие энергии активации релаксации и температуры пиков [207].

Как показывают полученные нами результаты [256], закалка сплавов ниобий - азот от высоких температур приводит к заметному усложнению релаксационного спектра и сдвигу максимума внутреннего трения в область высоких температур (рис. 3.12). Такое поведение объясняется взаимодействием атомов азота с дефектами, которые образуются вследствие закалочной деформации образца, а также возможностью релаксации атомов азота, находящихся в ненасыщенных атмосферах дислокаций [26]. Образующиеся вследствие такого взаимодействия дополнительные позиции являются энергетически выгодными для атомов азота. В противном случае из-за относительно небольшого числа таких позиций количество находящихся в них атомов азота было бы мало, и они бы не оказывали влияния на релаксационный спектр.

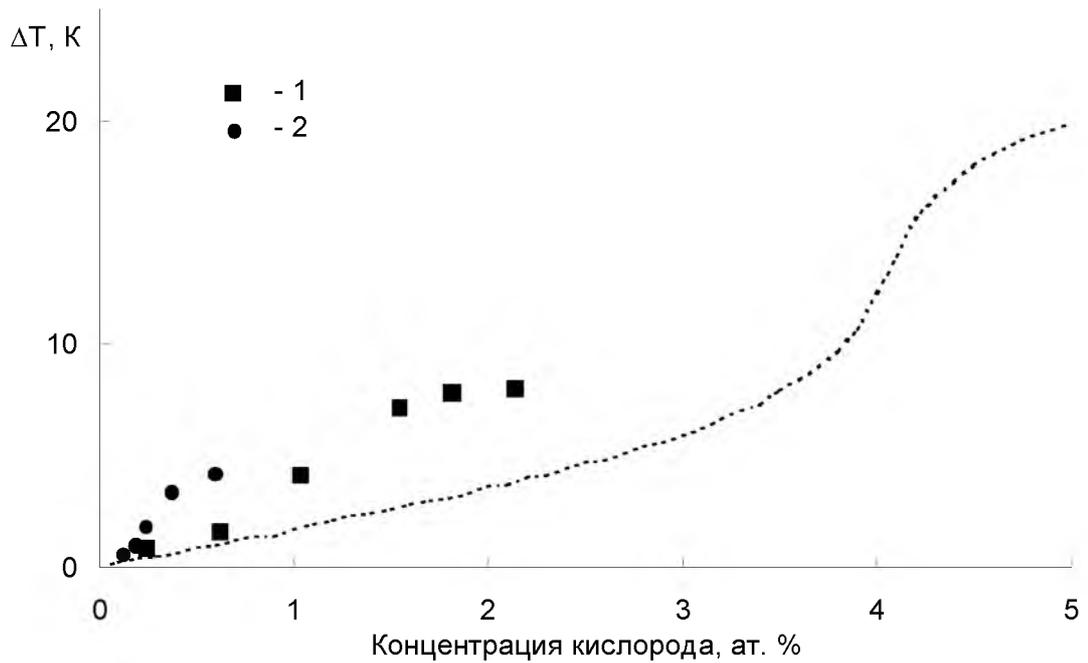


Рис. 3.10. Концентрационная зависимость сдвига пика внутреннего трения в сплавах ниобий-кислород. Экспериментальные точки приведены для систем: 1 - Nb-O [233], 2 - Ta-O [231].

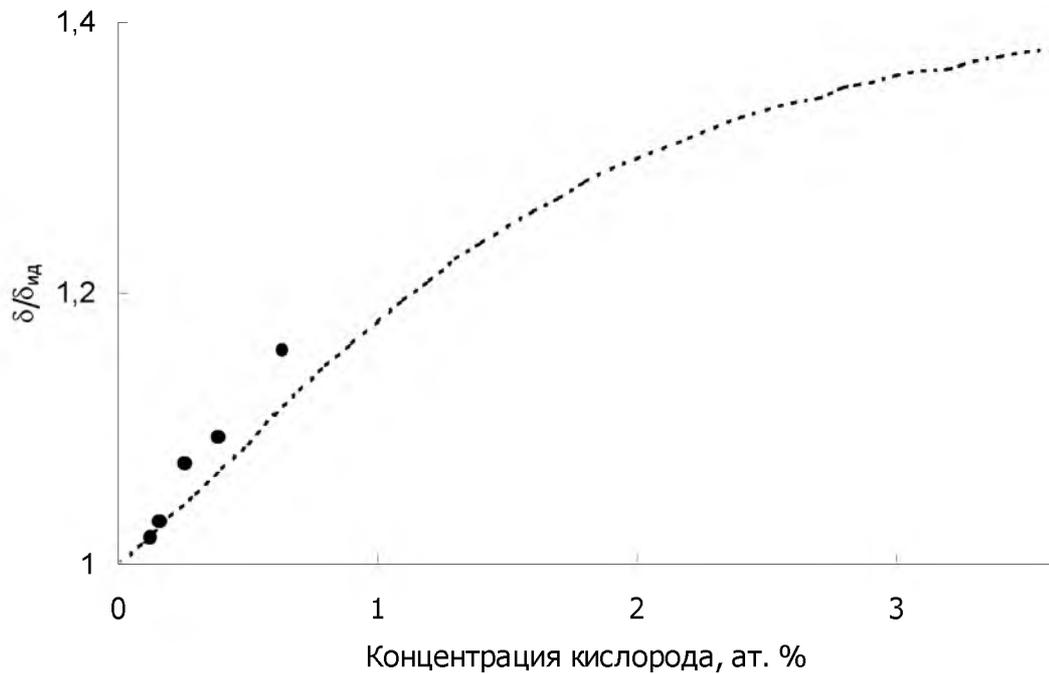


Рис. 3.11. Зависимость уширения сноковского пика в твердом растворе Nb-O от концентрации кислорода (• - экспериментальные данные для системы Ta-O [231]).

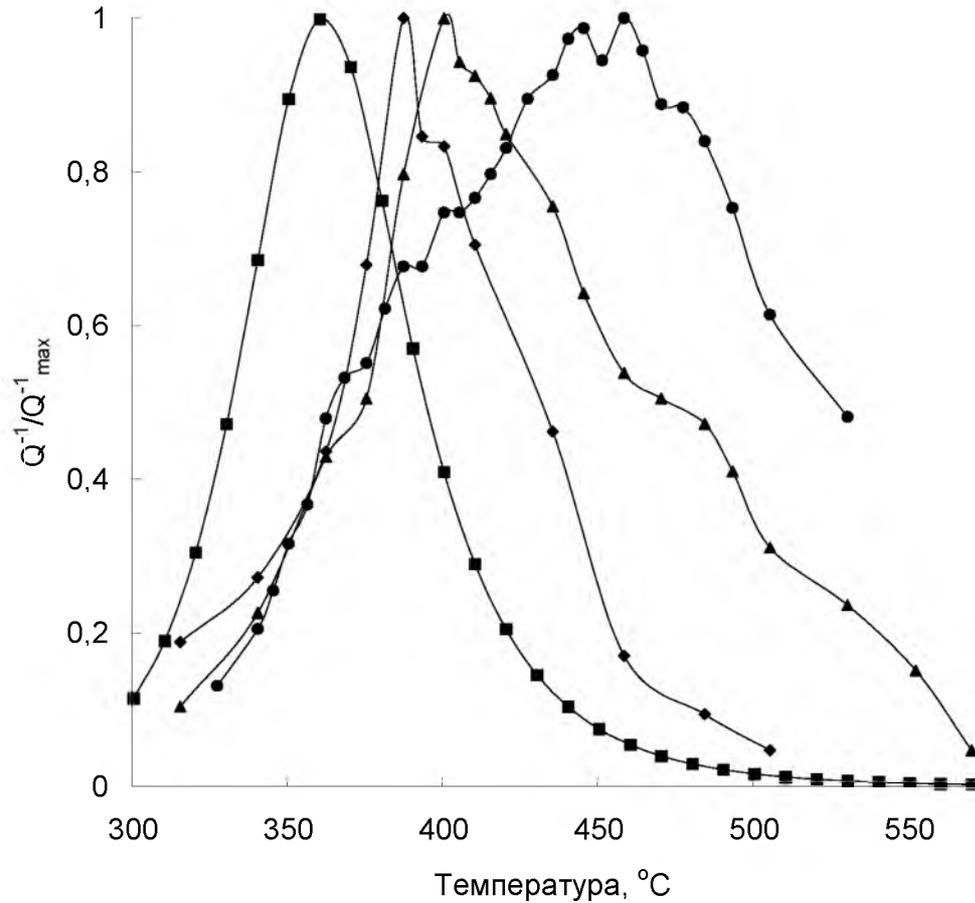


Рис. 3.12. Температурные зависимости внутреннего трения твердых растворов Nb - 0,2 ат.% N ( $\blacklozenge$ ), Nb - 12 ат.% W- 0,2 ат.% N ( $\blacktriangle$ ) и Nb – 2 ат.% Hf – 0,2 ат.% N ( $\bullet$ ).  $\blacksquare$  - расчетная температурная зависимость идеального азотного пика для той же частоты колебаний образца.

На начальном этапе дегазации образцов (первые 10 – 15 мин) наблюдается (рис. 3.13) резкое возрастание концентрации атомов внедрения (кислорода, углерода и азота) в твердом растворе, о чем свидетельствует рост пропорциональных концентрациям высот соответствующих сноковских релаксационных пиков. Коэффициент пропорциональности составляет для разных примесей  $0,02 - 0,1 \text{ ат.}\%^{-1}$  и существенно зависит от условий обработки, поэтому при анализе относительных изменений концентрации в дегазированных образцах более надежные результаты дает сопоставление высот соответствующих максимумов внутреннего трения. Наблюдаемые изменения, по-видимому, могут быть обусловлены растворением содержащихся в образце выделений оксидной, карбидной и нитридной фаз.

Максимальная концентрация кислорода после дегазации при 1970 – 2070 К примерно одинакова, а после дегазации при 2170 – 2270 К существенно выше (рис. 3.14), что может свидетельствовать о более полном удалении атомов кислорода, которые находились до дегазации в связанном состоянии. Максимальные концентрации углерода и азота, достигаемые при дегазации, возрастают с ростом температуры дегазации, но при этом они остаются более низкими, чем концентрация кислорода (рис. 3.14).

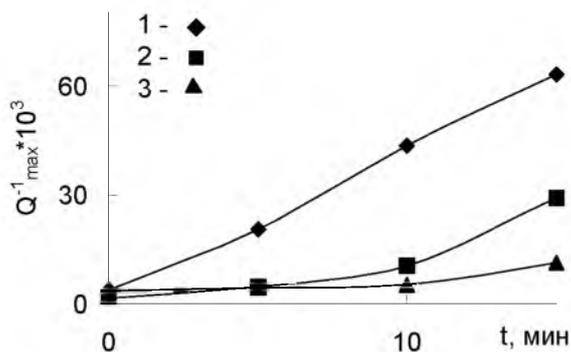


Рис.3.13. Изменение высот кислородного (1), углеродного (2) и азотного (3) сноекровских пиков после дегазации при 2270 К.

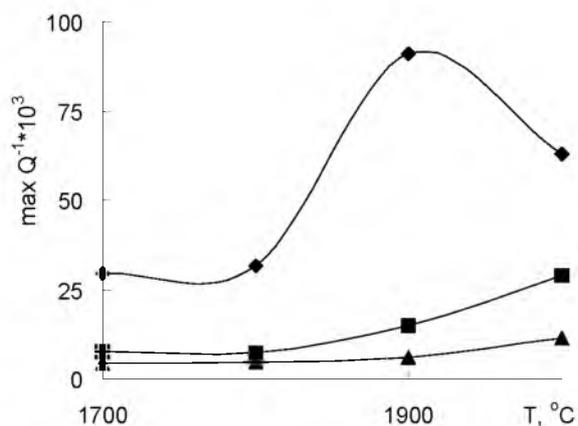


Рис. 3.14. Зависимость максимальных значений высот сноекровских пиков от температуры дегазации (обозначения соответствуют рис. 1).

На рис. 3.15 показано влияние температуры и времени дегазации на релаксационные спектры внутреннего трения ниобия. Как видно из представленных данных наиболее полная очистка происходит при температуре дегазации 2170 К. В этом случае остаточные концентрации примесей не превышают 0,02 ат. %.

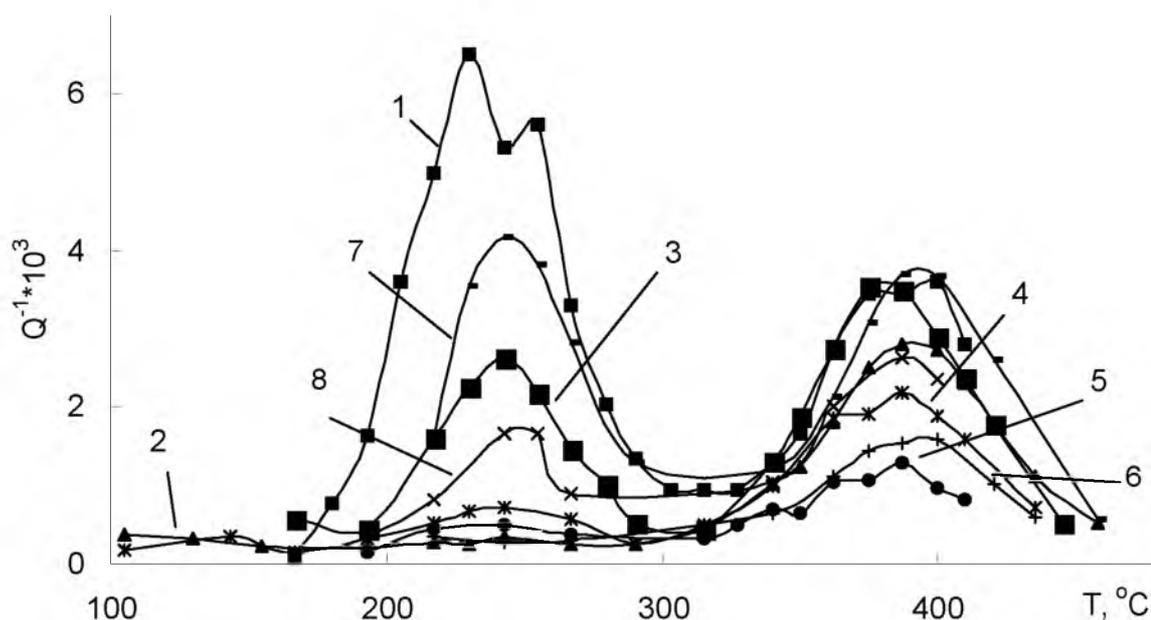


Рис. 3.15. Температурные зависимости внутреннего трения ниобия после длительной дегазации: 1 - 1970 К, 120 мин, 2 - 1970 К, 180 мин, 3 - 2070 К, 120 мин, 4 - 2070 К, 180 мин, 5 - 2170 К, 120 мин, 6 - 2170 К, 180 мин, 7 - 2270 К, 120 мин, 8 - 2270 К, 180 мин.

Металлографический анализ показал, что двойные сплавы ниобий - азот имели крупнозернистую равноосную структуру с размером зерна 50 - 100 мкм. При концентра-

циях азота менее 0,7 - 0,8 ат. % выделения частиц второй фазы металлографически не выявлялись. На поверхности образцов наблюдались ограниченные ямки, появление которых, по-видимому, было обусловлено испарением оксидов ниобия [257] или сублимацией ниобия в процессе дегазации, о протекании которой свидетельствовало образование налета на стенках реактора. Плотность образцов и модуль нормальной упругости при комнатной температуре для двойных сплавов ниобий - азот были близки к соответствующим значениям для отожженных поликристаллов.

На рис. 3.16 - 3.18 представлены температурные зависимости внутреннего трения сплавов ниобий - азот, прошедших различную предварительную обработку. Как видно из этих данных, релаксационные спектры имеют сложный вид и не могут быть описаны в рамках модели идеального релаксационного процесса. Для более детального изучения особенностей строения сплавов внедрения на основе ниобия после высокотемпературных обработок нами было проведено детальное исследование структуры релаксационных спектров разбавленных твердых растворов ниобий - азот, после различных обработок.

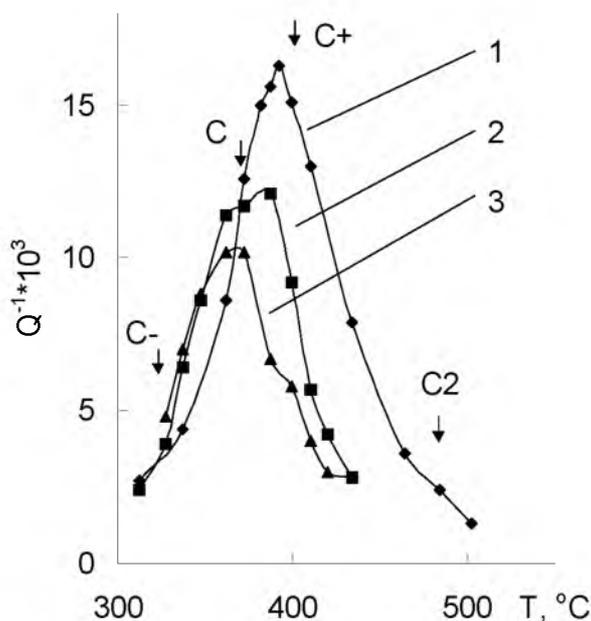


Рис. 3.16. Влияние старения закаленных образцов на температурную зависимость внутреннего трения сплава ниобий - азот: 1 - измерение после азотирования и закалки от 2150 К; 2, 3 - измерения через 4 года после азотирования (2 - при нагреве, 3 - при охлаждении).

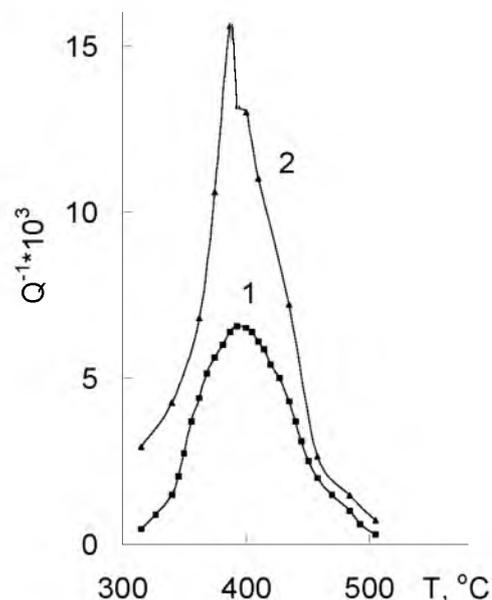


Рис. 3.17. Влияние температуры закалки на температурную зависимость внутреннего трения сплавов ниобий - азот: 1 - 0,25 ат. % N, температура закалки 1000 К, 2 - 0,18 ат. % N, температура закалки 2150 К.

На температурной зависимости внутреннего трения сплавов ниобий - азот имеется сложный максимум в области сноекоской релаксации, представляющий собой в зависимости от характера предварительной обработки образцов суперпозицию ряда элементарных пиков из числа описанных ниже. Все элементарные пики имеют релаксационный характер и при повышении частоты колебаний образца смещаются в область высоких температур.

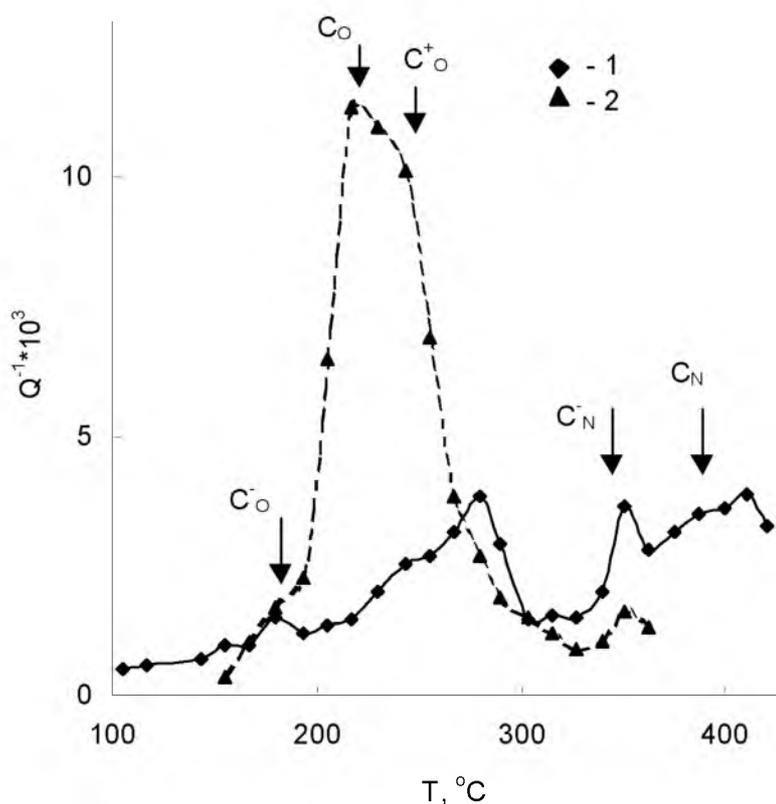


Рис. 3.18. Температурная зависимость внутреннего трения: 1 - исходных (после прокатки) образцов; 2 - образцов, прошедших низкотемпературный вакуумный отжиг (1070 К, 1 час).

C - пик. Наблюдается в большинстве образцов. Основным максимумом он является: а) после низкотемпературного (700 - 1000 К) насыщения образцов с последующим медленным охлаждением; б) после старения при 700 - 1000 К образцов закаленных от более высоких температур. Высота C - пика в свежезакаленных от 2150 К образцах пропорциональна концентрации азота в твердом растворе. Энергия активации пика, определенная по формуле Верта-Маркса, составила  $1,55 \pm 0,02$  эВ, что совпадает с литературными данными об энергии активации сноекоской релаксации азота в ниобии [209]. Это позволяет считать данный максимум азотным сноекоским пиком.

C<sup>+</sup> - пик. Присутствует в большинстве образцов и является основным во всех свежезакаленных образцах. Высота C<sup>+</sup> - пика в свежезакаленных от 2150 К образцах также пропорциональна концентрации азота, а его энергия активации равна  $1,61 \pm 0,02$  эВ.

C<sup>-</sup> - пик. Присутствует в исходных (после прокатки) образцах, а также в образцах, прошедших низкотемпературный (1070 К) отжиг или закаленных от предплавленных температур. Энергия активации этого пика равна  $1,50 \pm 0,02$  эВ. Аналогичный пик наблюдали в сплавах Nb-O, закаленных от предплавленных температур [208]. Его энергия активации  $1,09 \pm 0,02$  эВ совпадает с полученной в [208] энергией активации релаксации комплексов атом кислорода - вакансии. Высота C<sup>-</sup> пика сильно зависит от условий обработки образцов и измерения внутреннего трения, поэтому исследовать ее зависимость от концентрации азота не удалось.

C<sub>2</sub> - пик. Появляется при концентрации примесей внедрения выше 0,2 - 0,3 ат.% в виде уширения на высокотемпературной ветви C или C<sup>+</sup> - пика. Высота пика в образцах, свежезакаленных от 2150 К пропорциональна квадрату концентрации азота. Это указывает на то, что процесс обусловлен релаксацией N-N пар. Однако энергия активации пика

1,74 ± 0,02 эВ существенно выше приводимого в литературе [209] значения 1,62 эВ. Можно предположить, что этот максимум аналогичен  $C^+$  - пику.

Кроме указанных пиков на отдельных образцах наблюдали также ряд максимумов, которые на основании литературных данных были идентифицированы как сноек – кестеровский пик (1,87 ± 0,02 эВ) и  $\gamma$  - полоса релаксационного спектра ниобия (0,88-1,05 эВ).

Старение при 300 - 1000 К образцов, закаленных от 2150 К, приводит к смещению суммарного пика в область низких температур и повышению его асимметрии (рис. 3.16), что связано с уменьшением отношения высот пиков  $C^+$  и  $C$ . Одновременно уменьшаются абсолютные значения высот всех элементарных пиков. Аналогичное влияние на форму максимума оказывает отжиг при тех же температурах деформированных образцов, однако абсолютные значения высот пиков в этом случае увеличиваются. Уменьшение температуры закалки от 2150 до 1000 К приводит к уменьшению высоты суммарного пика (рис. 3.17) и повышению отношения высот  $C^+$  и  $C$  пиков примерно в 2,5 раза [35].

В работах [247, 258] сделано предположение о возможности появления максимумов, связанных с торможением дислокаций атмосферами различного типа и атмосферами различной степени насыщенности. В частности, если  $C^+$  пик обусловлен торможением атмосферами Сноека, а сноек – кестеровский – атмосферами Коттрелла, то старение при 700 - 1000 К, трансформируя сноекоские атмосферы в коттрелловские будет сопровождаться отжигом  $C^+$  пика. Напротив, снижение температуры закалки по энергетическим соображениям должно приводить к росту относительной высоты  $C^+$  пика. Такое объяснение возникновения  $C^+$  пика полностью удовлетворяют полученным экспериментальным данным. Дислокационная природа  $C^+$  пика подтверждается результатами исследования деформированных образцов, а также присутствием сноек – кестеровского пика и максимумов  $\gamma$  - полосы. Для более точного указания механизма релаксации необходимо детальное исследование распределения внедренных атомов около дислокаций.

Введение вольфрама и гафния приводит [198, 199, 205] к дополнительному усложнению релаксационных спектров по сравнению с двойными твердыми растворами, а также к сдвигу максимума внутреннего трения в область высоких температур (рис. 3.12, 3.19), причем влияние гафния является более существенным. Исследование температурных зависимостей динамических модулей нормальной упругости показало (рис. 3.20), что для них также наблюдается сдвиг в сторону высоких температур области, в которой наблюдается аномальное уменьшение величины модуля, обусловленное релаксацией внедренных атомов. Как было установлено в многочисленных работах [26, 34, 188, 190, 191, 196 - 198, 202, 204], такое влияние примесей замещения на температурную зависимость внутреннего трения твердых растворов внедрения на основе ниобия обусловлено формированием комплексов типа s-i, s-i-s, i-s-i и других. Энергия активации релаксации атомов, входящих в состав таких комплексов, как правило, выше энергии активации релаксации изолированного внедренного атома, что и приводит к усложнению релаксационного спектра и сдвигу его в область высоких температур. Согласно [197], элементы замещения в Nb в количестве ~ 1 ат. % или уменьшают высоты кислородного и азотного пиков Снука (Ta, Cu, W, Re, Mo, Ni, Al, Fe), или дают дополнительные максимумы (Ti, V, Cr), или подавляют пики Снука и дают новые максимумы (Zr, Hf). Полученные в этой работе данные позволяют расставить элементы замещения в ряд по мере усиления их взаимодействия с атомами кислорода: Ta → Cu → W → Re → Mo → Ni → Al → Fe → (Ti, V, Cr) → (Zr, Hf), причем с азотом взаимодействие сильнее, чем с кислородом. Кроме того, для азота меняются местами Mo и Re, Ni и Al. Теоретическое моделирование релаксационных спектров внутреннего трения тройных Nb-s-O твердых растворов [259] дало несколько иные результаты. При повышенных (> 0,3 ат. %) концентрациях атомов замещения на релаксационных спектрах внутреннего трения тройных твердых растворов внедрения на основе ОЦК металлов должны наблюдаться два основных эффекта: уменьшение величины пика

Снука и появление дополнительного пика с более высокой, чем у пика Снука, температурой. Однако, такие элементы, как цирконий и гафний согласно результатам [259], вообще устраняют пик Снука и в широком интервале температур не дают дополнительного пика. Это не соответствует имеющимся экспериментальным данным [190, 191, 193 - 195, 198, 260], согласно которым введение циркония и гафния приводит к формированию нескольких дополнительных пиков в высокими энергиями активации. Такое различие может быть обусловлено тем, что дополнительный пик в сплавах ниобий - цирконий - кислород и ниобий - гафний - кислород должны появляться при более высоких температурах, чем те, для которых выполнены расчеты в [259].

Для исследованных нами образцов средний размер зерна уменьшался с ростом концентрации легирующего элемента. Пористость тройных сплавов была заметно выше, чем для сплавов ниобий - азот. При этом относительная плотность (отношение значений, полученных методами гидростатического взвешивания и рентгеноструктурным), а также величина модуля нормальной упругости при комнатной температуре для сплавов ниобий - гафний - азот уменьшались с ростом концентрации гафния во всем исследованном диапазоне. Для сплавов ниобий - вольфрам - азот эти величины имели минимум при концентрации вольфрама равной 2 ат. %.

Анализ полученных нами данных показывает, что распределение атомов азота по позициям различного типа в сплавах ниобий - гафний - азот зависит от концентрации атомов внедрения (рис. 3.19). С ростом концентрации азота уменьшается доля изолированных атомов и увеличивается доля атомов, связанных в комплексы с высокой энергией активации релаксации (атомы азота в окружении нескольких атомов гафния). Об этом свидетельствует относительное понижение величины внутреннего трения при температурах ниже температуры максимума и его относительное повышение при более высоких температурах.

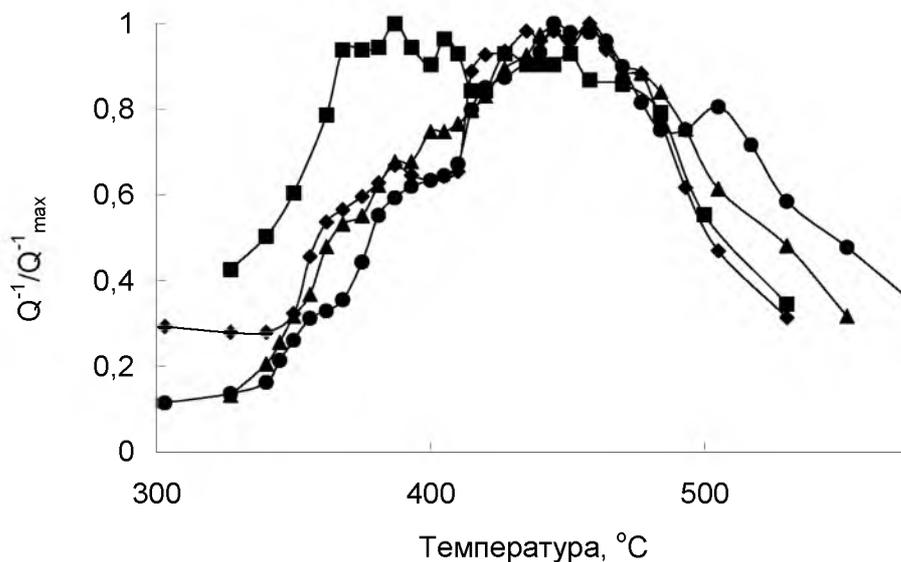


Рис. 3.19. Температурная зависимость внутреннего трения сплавов Nb - 2 ат.% Hf - N ([N]: ■ - 0,06 ат.%, ◆ - 0,14 ат.%, ▲ - 0,21 ат.%, ● - 0,32 ат.%).

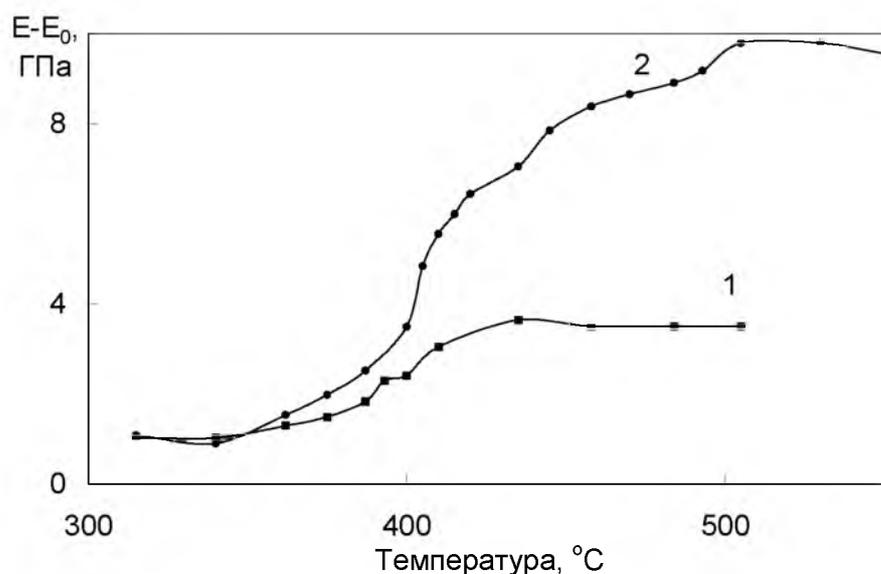


Рис. 3.20. Температурные зависимости изменения динамического модуля нормальной упругости твердых растворов Nb - 0,2 ат.% N (1) и Nb - 12 ат.% W- 0,2 ат.% N (2).  $E_0$  - величина модуля при 300 К.

Наблюдаемую зависимость распределения атомов азота между позициями различного типа от общей концентрации азота можно объяснить неравновесным состоянием сплавов, формирующимся при закалке от высоких температур.

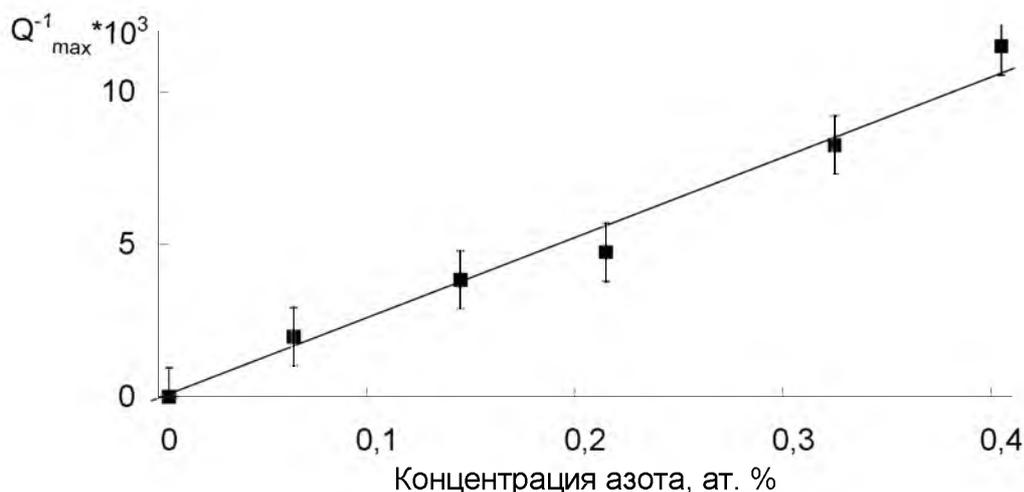


Рис. 3.21. Зависимость высоты максимума внутреннего трения в сплавах Nb – 2 ат.% Hf – N от концентрации азота.

Известно [220], что растворимость азота в сплавах ниобий - гафний существенно снижается по сравнению с чистым ниобием уже при малых концентрациях гафния. Образование комплексов атома азота с несколькими атомами гафния должно предшествовать распаду твердого раствора ниобий - гафний - азот. В исследованных нами образцах произошёл частичный распад твердого раствора. Это подтверждается данными металлографического анализа (наличие выделений второй фазы), а также уменьшением абсолютной

величины максимума внутреннего трения с ростом концентрации гафния: при одинаковых концентрациях азота ее значение для сплавов Nb – 2 ат. % Hf – N оказывается в 3 – 4 раза ниже, чем для сплавов ниобий – азот и ниобий – вольфрам - азот с теми же концентрациями азота. Высота релаксационного пика для сплавов Nb – 2 ат. % Hf – N с высокой степенью точности пропорциональна концентрации азота (рис. 3.21). Это возможно лишь на начальной стадии распада. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате закалки фиксируется нестабильное состояние, соответствующее начавшемуся распаду пересыщенного твердого раствора.

#### 4. ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНАЯ ПОДСИСТЕМА И СВОЙСТВА СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ЧОХРАЛЬСКОГО И БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

В настоящее время при получении слаболегированных и высокоомных слоев кремния и других материалов в полупроводниковых приборах и интегральных схемах различного назначения используют следующие основные методы:

- формирование приборной структуры на подложках, вырезаемых из слаболегированных монокристаллов, выращенных методом Чохральского или бестигельной зонной плавки (при этом слаболегированным слоем является сохраняющаяся в приборе часть подложки);
- эпитаксиальное осаждение слаболегированного слоя;
- формирование высокоомного слоя путем компенсации легирующих доноров или акцепторов мелкими или глубокими примесями и дефектами противоположного типа;
- "прямое сращивание" (термокомпрессионное соединение) кремниевых пластин с различным типом или уровнем легирования.

Принципиальная трудность получения слаболегированных кристаллов связана с термодинамической выгодностью растворения в них следов примесей [9, 261]. Основными источниками примесей при получении слаболегированных кристаллов и слоев кремния являются [261] исходные вещества, внешняя среда и аппаратура. Основные загрязнения атмосферы - это  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , а также пыль. Состав пыли существенно зависит от местных условий, но всегда характерно повышенное содержание наиболее распространенных в земной коре элементов - O, H, Si, Al, Na, Fe, Ca, Mg, K, Ti, S, P, Mn, N, S. Ввиду сильной коррозии при изготовлении аппаратуры для получения высокочистых веществ не целесообразно применять металлы и сплавы (кроме благородных и тантала), однако на практике нередко используют нержавеющие стали, никель, титан и другие. Из полимеров наиболее часто применяют фторопласт, а из стекол - кварцевое стекло. В качестве конструкционных и вспомогательных материалов используют также специальные марки графита и полипропилен.

Различие используемых технологических условий (атмосфера, температура, продолжительность процесса, материалы оснастки и оборудования, механические напряжения, градиенты температуры, скорости роста, нагрева и охлаждения) обуславливают различное структурное совершенство и различие наборов фоновых примесей в слоях, формируемых различными методами. Как следует из результатов анализа области идеальности твердого раствора (§ 2.2), присутствие фоновых примесей и структурных дефектов в слаболегированных кристаллах может приводить к нестабильности и невоспроизводимости их свойств, что негативно сказывается на характеристиках получаемых приборов. Этот вывод подтверждается практикой изготовления полупроводниковых приборов [262]. При изготовлении полупроводниковых приборов с предельными характеристиками повышение глубины очистки и структурного совершенства материалов может снижать качество приборов. В частности, оно приводит к "мягкости" вольтамперных характеристик, уменьшает напряжение пробоя и теплоустойчивость, повышает склонность к хрупкому разрушению, ухудшает смачиваемость поверхности электродными сплавами, травимость и другие параметры. Например, зависимость обратного тока p-n германиевых переходов от концентрации кислорода имеет минимум примерно при  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Кристаллы с концентрацией кислорода  $(3,5 - 8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  дают не только лучшие вольт-амперные характеристики, но и обладают более высокими механической прочностью и термостабильностью удельного электрического сопротивления и времени жизни вплоть до 720 - 770 К. Это можно объяснить образованием устойчивых комплексов кислород - примесь, способствующих уменьшению влияния "фона" технологического процесса. Наличие небольшого

числа дислокаций может быть необходимо для улучшения стока точечных дефектов и повышения смачиваемости поверхности электродными сплавами при получении некоторых видов диффузионных и сплавных p-n переходов.

Получение слаболегированных монокристаллов кремния методами бестигельной зонной плавки и вытягивания из расплава по Чохральскому достаточно подробно описано в литературе [1-3, 129], поэтому мы рассмотрим лишь основные свойства и различия примесно-дефектной подсистемы получаемых материалов, которые могут проявиться при формировании на их основе активных областей полупроводниковых приборов.

В методе Чохральского кристалл растет на ориентированной затравке, медленно поднимаемой из тигля с расплавом. Скорость нормального роста составляет обычно около 1 мм/мин, градиенты температуры в радиальном направлении до 1 К/мм, а в осевом - до 10 К/мм (в прилегающей к расплаву области кристалла). Процесс проводят в вакууме, либо в атмосфере аргона, гелия или азота. Состав атмосферы не только определяет набор фоновых примесей, но, в силу различных теплофизических свойств газов, влияет также на скорость охлаждения кристалла и, следовательно, на их структурное совершенство. В качестве исходных материалов используют поликристаллический кремний полупроводниковой чистоты или отходы монокристаллического кремния, а также лигатуру, представляющую собой кристаллический кремний, сильнолегированный требуемым компонентом. Источником фоновых примесей наряду с атмосферой и исходными материалами является также кварцевый тигель, растворяющийся в расплаве и обогащающий его кислородом и другими элементами. Состав выращиваемых кристаллов определяется перераспределением примесей между жидкой и твердой фазой (для большинства элементов коэффициент распределения существенно меньше 1, и их содержание в кристалле оказывается значительно более низким, чем в исходных материалах), испарением примесей из расплава и их переходом в расплав из тигля и атмосферы.

Метод Чохральского позволяет получать кристаллы кремния с удельным электросопротивлением от 0,003 до 250 Ом·см, а при проведении процесса в магнитном поле - до 1000 Ом·см, при этом радиальная неоднородность удельного сопротивления составляет 15-20 % для обычных методов выращивания и 3 - 5 % при проведении процесса в магнитном поле [3, 263]. Время жизни неравновесных носителей заряда в кристаллах с удельным электросопротивлением более 3 Ом·см, согласно стандартам, должно составлять не менее 7,5 мкс при электронном типе проводимости и не менее 2,5 мкс при дырочном [129]. Типичные его значения лежат в пределах 10 - 50 мкс [264]. Состав выращиваемых кристаллов определяется перераспределением примесей между жидкой и твердой фазой (для большинства элементов коэффициент распределения существенно меньше единицы [2], и их содержание в кристалле значительно ниже, чем в исходных материалах), испарением примесей из расплава и их переходом в расплав из тигля и атмосферы. Основными достоинствами метода Чохральского являются сравнительная простота технологии и низкая себестоимость получаемых кристаллов.

Особенностью получаемых методом Чохральского монокристаллов кремния является присутствие в них в качестве фоновых примесей кислорода и углерода, концентрации которых находятся в пределах  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [265]. Максимальная растворимость кислорода в кремнии составляет  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при 1270 К и  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при температуре плавления, а углерода -  $(4 - 6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температуре плавления и  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при 1470 К [3]. Если содержание кислорода и углерода, превышает их равновесные растворимости при температурах основных технологических операций - эпитаксии, диффузии, окисления и других, то происходит формирование различного рода примесных кластеров и преципитатов. Многие из них образуют в запрещенной зоне кремния мелкие донорные и акцепторные уровни, либо являются центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Они понижают подвижность основных носителей заряда, а также служат стопорами для дви-

жения дислокаций и повышают сопротивление кристалла пластической деформации [3]. Как упоминалось выше (§§ 2.2, 3.3) вокруг преципитатов и кластеров формируются примесные атмосферы, которые в ряде случаев используются для перевода быстродиффундирующих центров рекомбинации в неактивное состояние.

Присутствие в кремнии кислорода вызывает образование термодоноров 1-го и 2-го рода во время отжига при температурах 620 - 770 и 870 - 1070 К, соответственно [90, 265 - 267]. В кристаллах, выращиваемых методом Чохральского, присутствуют также ростовые термодоноры, идентичные термодонорам 1-го рода [267]. Их концентрация зависит от концентрации междоузельного кислорода в кристалле, температуры и продолжительности отжига и достигает  $1 \cdot 10^{14}$  -  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> [268 - 270], что на 1 - 2 порядка выше концентрации легирующей примеси в слаболегированных кристаллах. В связи с этим удельное электрическое сопротивление слаболегированных кристаллов может существенно изменяться при термических обработках. Аналогичные дефекты, связанные с кислородом возникают также при термических обработках монокристаллического германия [271]. В слаболегированных кристаллах кремния термодоноры могут также являться основным фактором, определяющим распределение времени жизни неосновных носителей заряда [126]. Согласно [272], образование термодоноров сопровождается значительным уменьшением холловской подвижности. Низкотемпературные термодоноры порождают множество пиков инфракрасного поглощения, обусловленных электронными возбуждениями нейтрального состояния ТД<sup>0</sup> (300 - 550 см<sup>-1</sup>) и однократно заряженного состояния ТД<sup>+</sup> (1200 - 1600 см<sup>-1</sup>) [267]. В работе [273] наблюдали появление при температурах ниже 180 К парамагнитной и ферромагнитной составляющих магнитной восприимчивости, коррелирующих с концентрацией термодоноров. Наблюдалось также формирование скоплений термодоноров вследствие обменного взаимодействия между ними. Радиусы скоплений не превышали 0,1 мкм, а локальные концентрации термодоноров в них достигали  $10^{18}$ - $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. О существовании микрофлуктуаций термодоноров с локальной концентрацией  $10^{17}$  -  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> сообщается также в работах [266, 274, 275].

Максимальная концентрация и начальная скорость образования термодоноров I рода пропорциональны, соответственно, 3-й и 4-й степени концентрации кислорода. Поэтому первоначально предполагали, что они представляют собой комплексы SiO<sub>4</sub> [276]. Однако выполняемые в рамках такой модели расчеты дают заниженные оценки величины максимальной концентрации термодоноров. Кроме того, согласно этим расчетам, величина коэффициента диффузии кислорода при образовании термодоноров должна быть существенно выше значений, которые получают по уравнению Аррениуса с использованием полученных при высокотемпературных экспериментах параметров диффузии. В частности, для температурного интервала 588 - 748 К такие оценки дают значения коэффициента диффузии  $10^{-18}$  -  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с. Значения же рассчитываемые для этого интервала по уравнению Аррениуса с использованием параметров, полученных при высокотемпературных измерениях, дают для коэффициента диффузии кислорода значения  $10^{-22}$  -  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с [277].

Согласно современным представлениям [267, 278 - 280], термодоноры I рода представляют собой более десяти типов близких по свойствам двухзарядных гелиеподобных центров. Они включают до тринадцати атомов кислорода и имеют энергии ионизации 0,05 - 0,07 эВ для ТД<sup>0</sup> и 0,11 - 0,16 эВ для ТД<sup>+</sup> состояний, соответственно. Величина энергии ионизации зависит от состава и уменьшается с ростом числа атомов кислорода в комплексе. На начальной стадии отжига доминируют три первых типа термодоноров с минимальным количеством атомов кислорода и энергиями E<sub>c</sub> - 0,156 эВ, E<sub>c</sub> - 0,150 эВ и E<sub>c</sub> - 0,144 эВ. Сечения захвата электронов для этих центров составляют около  $10^{-13}$  см<sup>2</sup> [279]. Они являются бистабильными дефектами с отрицательной корреляционной энергией [99, 267] и могут находиться в состояниях, которым соответствуют глубокие донорные уровни. Энергии этих уровней повышаются с ростом числа атомов кислорода в комплексе и равны

$E_c - 0,75$  эВ,  $E_c - 0,48$  эВ и  $E_c - 0,29$  эВ. Дефекты ТД1 и ТД2 перестраиваются в новую атомную конфигурацию, если уровень Ферми превышает пороговое значение  $E_c - 0,350$  эВ для ТД1 и  $E_c - 0,250$  эВ для ТД2 [267]. Современные модели образования термодоноров в кремнии [274, 275, 281] учитывают, наличие микрофлуктуаций концентрации кислорода с периодом порядка 1 - 100 нм в исходных кристаллах, а также возможность существенного влияния на величину коэффициента диффузии дальнедействующих и анизотропных полей упругих напряжений, создаваемых деформациями решетки вблизи атомов кислорода. Образование и распад термодоноров типа  $\text{SiO}_n$  могут протекать по реакции  $\text{SiO}_{n-1} + \text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_n$  [274, 275]. При этом энергия активации генерации и отжига термодоноров находится в пределах 1,6 - 1,9 эВ. Это близко к имеющимся оценкам низкотемпературной энергии активации диффузии кислорода, составляющей по данным [277] около 1,7 эВ.

Предварительный отжиг при 1170 К в течение 30 мин снижает скорость генерации термодоноров, а также повышает энергии активации генерации и отжига термодоноров до 2,3 - 2,5 эВ, что близко к энергии активации диффузии междоузельного кислорода в кремнии. По мнению авторов [274, 275], такое влияние предварительного отжига обусловлено тем, что он приводит к выравниванию концентрации кислорода по объему кристалла и уменьшению связанных с ее микрофлуктуациями упругих напряжений. Снижение скорости генерации термодоноров после предварительного отжига при 1200 - 1273 К в течение 5 - 7 час отмечается также в [282]. Однако по данным этой работы, такое снижение наблюдается только для кристаллов с высокой (более  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией кислорода. В кристаллах с меньшим содержанием кислорода скорость генерации термодоноров после предварительной термообработки повышается. Это не противоречит результатам [274], где исследовали кристаллы с концентрацией кислорода  $(8 - 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . По данным этой работы имеется обратная корреляция между скоростью генерации термодоноров и количеством атомов кислорода, находящихся в микропреципитатах. Авторы [282] считают, что эффект термообработки может быть обусловлен наложением таких факторов как устранение коррелированного расположения атомов кислорода и связанных с ним центров генерации термодоноров, захват участвующих в образовании термодоноров подвижных частиц микропреципитатами и формирование вблизи микропреципитатов полей упругих напряжений, увеличивающих энергию активации захвата подвижных частиц центрами генерации. Следует отметить, что последнее предположение представляет собой иную трактовку рассмотренного выше [274] механизма, объясняющего повышение эффективной энергии активации уменьшением упругих напряжений, связанных с микрофлуктуациями концентрации кислорода. На наш взгляд механизм, предлагаемый в работе [274], предпочтителен, так как он опирается на экспериментальные данные об энергиях активации генерации и отжига термодоноров и о наличии микрофлуктуаций концентрации кислорода в исходных кристаллах. Кроме того, все предлагаемые в [282] механизмы должны замедлять генерацию термодоноров, поэтому они не объясняют ее ускорения в кристаллах с малыми концентрациями кислорода. Такое ускорение по нашему мнению может быть вызвано тем, что в реальных кристаллах параллельно с формированием термодоноров и микропреципитатов кислорода идут процессы генерации центров зарождения термодоноров. В кристаллах с высокими концентрациями кислорода максимальная концентрация центров генерации достигается в процессе охлаждения исходных кристаллов после выращивания или на начальных стадиях термообработки. В кристаллах же с малыми концентрациями кислорода формирование центров генерации термодоноров идет медленнее и при предварительной термообработке возможно повышение их концентрации, что и приводит к повышению скорости генерации термодоноров. Аналогичной может быть и причина наблюдавшегося в [274, 275] влияния предварительной обработки на характер изменения скорости генерации термодоноров во время отжига при 720 К. В исходных (не ото-

жженных) образцах скорость генерации термодоноров уменьшается с течением времени выходя на насыщение при продолжительностях отжига более 5 - 6 час. В образцах же прошедших предварительную термообработку при 1070 К в течение 30 мин, скорость генерации термодоноров в начальный момент отжига близка к нулю, а затем она возрастает, оставаясь при этом меньше скорости их генерации в неотожженных кристаллах и выходя на насыщение при продолжительности отжига более 2 - 3 час. Такое поведение можно объяснить тем, что предварительная термообработка удаляет имевшиеся в кристалле центры зарождения термодоноров. Однако в процессе отжига при 720 К формируются новые центры зарождения и скорость генерации термодоноров постепенно возрастает до тех пор пока процессы генерации центров зарождения и их удаления в результате формирования термодоноров не уравновесят друг друга.

При повышении температуры обработки выше 870 К термодоноры 1-го рода растворяются, однако имеется ряд комплексов, например центры  $E_c - 0,04$  эВ и  $E_c - 0,09$  эВ в кремнии, легированном фосфором, которые не отжигаются вместе с ними [283] и сохраняются при более высоких температурах.

Термодоноры второго рода могут быть связаны с поверхностными состояниями на поверхности микропреципитатов  $SiO_2$  [110]. Они являются однозарядными донорами с энергией ионизации 0,015 - 0,035 эВ [269, 579] и обладают [283, 284] следующими основными свойствами:

- образуются в кристаллах, выращенных методом Чохральского во время обработок в интервале температур 820 - 1070 К;
- в кристаллах, выращенных методом бестигельной зонной плавки, термодоноры второго рода образуются только при обработках, следующих за диффузией кислорода;
- термодоноры второго рода не связаны с углеродом, но они легко появляются в кристаллах с высокой концентрацией углерода;
- их максимальная концентрация составляет около  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ;
- предварительная термообработка при 720 - 820 К ускоряет образование термодоноров второго рода, а обработка при 1070 К подавляет их формирование.

Растворение термодоноров второго рода происходит при температурах выше 1070 К.

Параллельно с образованием термодоноров 2-го рода появляются и термоакцепторы [285 - 287], природа которых и механизмы формирования пока мало изучены. Их концентрация может достигать  $(1 - 3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и увеличивается при снижении содержания углерода в кристалле. Предполагают, что они связаны с образованием дислокационных диполей, сопутствующих стержнеобразным дефектам [285, 287], или комплексов с участием атомов кислорода и азота [286] при термообработке.

Согласно [269], во время отжига кислородсодержащего кремния в интервале температур 720 - 820 К происходит образование двух наборов мелких термодоноров. Первые являются двухзарядными, имеют энергии ионизации 35 - 38 мэВ и g-фактор 1,9988. В состав этих центров, по мнению авторов [269] могут входить атомы азота. Они полностью распадаются при температурах выше 920 К. Второй набор дефектов образуют однозарядные доноры с энергиями ионизации 24 - 34 мэВ и g-фактором 1,9993. Они стабильны при 920 К термообработке и аналогичны по своим свойствам (энергия ионизации, g- фактор, термостабильность) термодонорам 2-го рода. Одновременно с указанными выше центрами в кристаллах, легированных бором формируются [272] однозарядные глубокие термодоноры с энергией ионизации около 200 мэВ, в состав которых предположительно входит атом бора. В [276] сообщается, что с кислородом связан еще один вид термодонорных центров, которые формируются во время пластической деформации при 1170 К, однако, эти дефекты практически не исследованы.

Все термодоноры полностью отжигаются за несколько минут при 1373 К. Двадцати-

часовая выдержка при 1373-1473 К приводит к стабилизации образца, в результате которой при повторной низкотемпературной обработке термодоноры практически не образуются. Выдержка в течение 1 часа при 1573-1623 К не приводит к стабилизации и при повторной низкотемпературной обработке термодоноры формируются так же, как и в исходных кристаллах [268]. Такое поведение объясняется преципитацией кислорода при 1373-1473 К и растворением его преципитатов при более высоких температурах.

Существенное влияние на генерацию термодоноров могут оказывать изовалентные примеси (германий, олово, углерод), редкоземельные металлы и вводимые облучением собственные точечные дефекты [136, 288 - 293], в присутствии которых возможно формирование их стабильных или метастабильных электрически пассивных комплексов с кислородом. Влияние германия на закономерности формирования термодоноров в кремнии было описано выше (§ 3.2). Введение углерода при высоких (более  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) концентрациях подавляет образование низкотемпературных термодоноров. Это может быть связано с образованием межатомных комплексов типа CO и CO<sub>2</sub> [136]. Согласно [294], в кристаллах с близкими концентрациями кислорода и углерода процесс образования C-O пар с энергией связи около 0,7 эВ может конкурировать с образованием термодоноров и приводить к снижению их концентрации. Влияние углерода объясняют также уменьшением концентрации вакансий при распаде пересыщенного твердого раствора углерода в кремнии [295]. Однако такое объяснение находится в противоречии с выводом [277, 293] о том, что вакансии и междоузельные атомы кремния не влияют на скорость образования термодоноров. Следует отметить, что последнее заключение основывается на косвенных данных и требует дополнительной проверки. Образование ростовых термодоноров подавляется также при выращивании кристаллов в атмосфере азота [296]. В тоже время эффективность формирования термодоноров в таких кристаллах во время отжига при 720 К и 920 К значительно выше, чем в промышленных кристаллах [297]. Скорость формирования термодоноров заметно повышается при насыщении кристаллов водородом путем высокотемпературной (1270 - 1470 К) диффузии или низкотемпературной (570 - 720 К) обработки в водородной плазме [298].

Введение в кремний европия при концентрации  $2,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  приводит к снижению исходной концентрации термодоноров в кристаллах p-Si, выращенных методом Чохральского от  $10^{13}$  до  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  и снижению максимально достижимой во время отжига при 720 К их концентрации от  $2 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  [288]. Введение европия приводит также к некоторому ускорению снижения концентрации оптически активного кислорода при больших продолжительностях отжига. По мнению авторов [288] отжиг при 720 К вызывает формирование стабильных электрически и оптически пассивных комплексов типа (PЗМ)<sub>n</sub>O<sub>m</sub>.

Имеются данные, что присутствие в кремнии быстродиффундирующих примесей, например золота, наоборот значительно повышает максимальную концентрацию сформированных термодоноров 1-го рода и скорость их образования [299, 300]. В частности, в работе [300] показано, что концентрация низкотемпературных термодоноров в кремнии снижается после геттерирования золота и меди пленкой вольфрама и повышается при дополнительном легировании кристалла золотом. Авторы связывают это с тем, что быстродиффундирующие примеси являются центрами зарождения термодоноров, либо влияют на коэффициент диффузии кислорода. В работе [301] показано, что характер влияния быстродиффундирующих примесей на генерацию низкотемпературных термодоноров существенно зависит от типа примеси и температуры отжига; это может быть связано с тем, что их атомы входят в состав термодоноров, причем, тип термодонора зависит от типа и количества атомов металла в нем. В частности, авторы [302] делают вывод, что атомы золота в кислородсодержащем кремнии находятся в виде кластеров Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, которые образуются при взаимодействии золота с мелкими кислородными комплексами, которыми могут быть термодоноры.

В работах [303 - 305] исследовано влияние магния на процесс формирования термодоноров в кремнии. Монокристаллы Si<Mg> считаются [304] перспективными для использования в оптоэлектронных приборах спектрального диапазона 8 - 14 мкм. Введение магния диффузией приводит к подавлению образования термодоноров [303]. При введении магния из расплава в процессе выращивания кристалла концентрации термодоноров в Si и Si<Mg> существенно не различаются [304]. В кристаллах, выращенных методом Чохральского и содержащих  $4 \cdot 10^{16}$  -  $8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> магния,  $(7 - 11) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> кислорода и менее  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> углерода, электрически активных центров, которые бы включали атомы магния, не обнаружено [304]. Концентрация термодоноров в них коррелирует только с концентрацией кислорода. Согласно [304] в монокристаллах Si<Mg> имеются крупные кластеры с концентрацией магния до  $5 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>. По мнению авторов, они могут быть включениями MgO или Mg<sub>2</sub>Si и практически все атомы магния находятся в составе таких кластеров. Авторы [304] считают, что наблюдавшийся в [303] эффект подавления формирования термодоноров при диффузионном легировании магнием может быть связан с взаимодействием атомов магния и кислорода. В кристаллах Si<Mg> с концентрацией кислорода  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, полученных методом нейтронно трансмутационного легирования, после отжига при 970 К наряду с уровнями термодоноров 2-го рода  $E_c - 0,09$  эВ наблюдаются [305] дополнительные донорные уровни  $E_c - 0,022$  эВ,  $E_c - 0,032$  эВ и  $E_c - 0,042$  эВ, которые могут быть вызваны вхождением атомов магния в состав термодоноров. Все термодоноры отжигаются при 1170 К с образованием новых донорных уровней  $E_c - (0,050 - 0,070)$  эВ и  $E_c - 0,14$  эВ.

Нами было исследовано [43, 306] влияние циркония и никеля на процесс образования термодоноров в кремнии. В качестве исходных образцов были взяты монокристаллы кремния с электронным типом проводимости, выращенные методом Чохральского в потоке аргона при давлении 10 мм рт.ст. и легированные цирконием и никелем. Концентрации оптически активных кислорода и углерода в исследованных кристаллах составляли, соответственно,  $5 \cdot 10^{17}$  и  $7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> и мало изменялись при отжиге. Вырезанные из кристаллов образцы толщиной 2 мм были подвергнуты полировке для удаления нарушенного слоя, а затем отжигались в течение 2 час при температуре 720 К. Удельное электросопротивление измеряли четырехзондовым методом с относительной погрешностью  $\pm 5$  %. Концентрацию носителей заряда рассчитывали по величине удельного электросопротивления, учитывая, что при использованных условиях отжига их подвижность изменяется незначительно [170]. Время жизни неосновных носителей заряда определяли методом модуляции проводимости с относительной погрешностью  $\pm 25$  %. Результаты измерения параметров образцов до и после термообработки приведены в таблице 4.1. Концентрации легирующих элементов приводятся для расплава и определены по массе навески. Для сравнения в таблице даны также результаты измерения удельного электросопротивления и времени жизни неравновесных носителей заряда для нелегированных кристаллов, полученных в аналогичных условиях и имевших до термообработки близкие параметры. Как видно из приведенных в таблице данных, введение в кристаллы примесей переходных металлов приводит к заметному увеличению скорости образования термодоноров.

Из таблицы видно также, что время жизни неравновесных носителей заряда в легированных и нелегированных переходными металлами кристаллах близко по величине и при отжиге изменяется одинаково. Это может быть следствием утраты атомами никеля и циркония рекомбинационной активности за счет их вхождения в состав термодоноров и преципитатов. Полученные нами результаты отличаются от данных [307, 583]. Следует отметить, что, учитывая малые значения коэффициентов распределения переходных металлов в кремнии [3, 264] концентрации циркония и никеля в наших кристаллах, по-видимому, были существенно ниже, чем в [307, 583]. Авторы [583] наблюдали замедление скорости формирования низкотемпературных термодоноров при введении  $10^{16}$  -  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> никеля. Согласно [307] введение в кремний  $(1-2) \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> титана приводит к заметному

уменьшению концентрации оптически активного кислорода после термических обработок при 723-1553 К и повышению термостабильности удельного электросопротивления. Авторы наблюдали также рост подвижности свободных электронов после термообработки, что, по их мнению, могло быть обусловлено повышением однородности распределения титана в кристалле. По нашему мнению такое различие результатов может быть обусловлено тем, что в нашем случае концентрация примеси переходного металла в кристалле была значительно ниже. Поэтому при отжиге не происходило заметной преципитации кислорода. В этих условиях атомы переходного металла могут являться центрами зарождения термодоноров [288, 291] и будут повышать их концентрацию в кристалле при малых продолжительностях отжига. Повышение их концентрации приводит к преципитации кислорода во время термообработки. При этом концентрация междоузельного кислорода снижается, и скорость образования термодоноров уменьшается.

Табл. 4.1.

Электрофизические параметры образцов Si<Me, P> до и после термической обработки

Концентрация легирующего элемента в расплаве	Измерения	УЭС, Ом·см	$N_d, \text{см}^{-3}$	$\tau_{\text{ннз}}, \text{мкс}$
-	до отжига	103	$0,4 \cdot 10^{14}$	10
	после отжига	62	$0,7 \cdot 10^{14}$	15
0,007 мас.% Zr	до отжига	33	$1,3 \cdot 10^{14}$	17
	после отжига	2,4	$17 \cdot 10^{14}$	26
0,0004 мас.% Ni	до отжига	43	$1,0 \cdot 10^{14}$	10
	после отжига	2,8	$15 \cdot 10^{14}$	15

Данные о влиянии облучения на скорость образования термодоноров в кремнии противоречивы. В работе [308] отмечается существенное значение однородности распределения вводимых дефектов. Ускорение формирования термодоноров наблюдается при наличии пространственного разделения дефектов. Если же вводимые при облучении дефекты распределены по объему кристалла однородно, то облучение не влияет на генерацию термодоноров, либо приводит к ее замедлению. Согласно [277, 293] облучение кремния электронами с энергией 4 МэВ при 300 и 670 - 720 К приводит к замедлению формирования термодоноров. Это может свидетельствовать о том, что междоузельные атомы кремния и вакансии не участвуют в их формировании. Это противоречит данным [308], согласно которым повышение концентрации вакансий, в частности, вследствие приложения высокого гидростатического давления (0,01 - 1 Гпа) при прочих равных условиях повышает концентрации низкотемпературных термодоноров в кремнии.

Присутствие кислорода, углерода, переходных металлов и других примесей может приводить к выделению в кристалле мелкодисперсных частиц второй фазы при нагреве. Преципитация сопровождается образованием вокруг включений мелких дислокационных петель и других структурных дефектов [261]. Так в кристаллах, выращенных методом Чохральского, основными дефектами являются [309] дискообразные преципитаты диаметром 200 нм и толщиной 6,7 нм с концентрациями  $(7 - 9) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , а также дислокационные петли радиусом 0,02 - 20 мкм с концентрациями  $10^8 - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Распределение преципитатов, формирующихся при длительных термических обработках монокристаллов кремния, коррелирует с распределением в них кислорода, что было показано в [305] путем сопоставления распределения преципитатов с распределением термодоноров, генерированных как в низкотемпературном (670 - 770 К), так и в высокотемпературном (920 - 1270

К) интервале. Первоначальная температура появления микродефектов зависит от скорости нагрева и четко коррелирует с концентрацией кислорода в каждой конкретной области. Выделение преципитатов начинается в местах с максимальной концентрацией кислорода, а затем, по мере повышения температуры, захватываются новые области с более низким содержанием кислорода. Это явление наблюдается как в дислокационных, так и в бездислокационных образцах. При 1370 К формирование преципитатов приостанавливается, а при 1420 - 1520 К начинается их исчезновение.

Согласно [310], преципитация в кристаллах с высокими (порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) концентрациями кислорода при температурах 1120 - 1370 К лимитируется диффузией кислорода к центрам зарождения. Изучение процесса формирования кислородных преципитатов при 870 - 1230 К показало [311], что на начальной стадии возникают локальные области, обогащенные междоузельным кислородом и имеющие структуру разветвленных цепочек, характеризующихся большим отношением площади поверхности к объему. С увеличением времени отжига размеры этих областей уменьшаются, а концентрация кислорода в них увеличивается. Начиная с некоторой критической концентрации, образуется фаза  $\text{SiO}_2$ . Процесс распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии существенно зависит от присутствия других примесей, в частности, германия [312].

Атомные радиусы кислорода и углерода существенно отличаются от атомного радиуса кремния [10, 18]. Учитывая, что их концентрации нередко превышают концентрации остальных примесей, а кислород является к тому же элементом внедрения, можно ожидать, что они могут вносить существенный вклад в искажение кристаллической решетки. Это необходимо учитывать при оценке величины параметра несоответствия на границах раздела с другими слоями. Величина этого параметра определяет условия генерации и конечную плотность дислокаций несоответствия, которые оказывают заметное влияние на свойства получаемого прибора [90, 313, 314].

В настоящее время предложен ряд методов, которые позволяют снизить концентрацию кислорода в кремнии, выращиваемом методом Чохральского, до уровня  $(1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Это обеспечивает возможность повышения величины и однородности удельного сопротивления кристаллов, а также их термостабильности за счет снижения концентрации термодоноров. К их числу относятся выращивание кристаллов в магнитном поле [276, 315], а также использование дополнительного легирования кристалла или расплава. В качестве легирующих примесей при этом могут быть использованы щелочноземельные металлы, переходные металлы IV А подгруппы, а также другие элементы, переводящие кислород из расплава в летучие соединения, понижающие коэффициент его распределения или пассивирующие кислород в кристалле за счет образования термодинамически стабильных межатомных комплексов [316, 317]. Вместе с тем, отмечается [318], что в магнитном кремнии с концентрацией кислорода менее  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , в процессе термообработки при 920 - 1170 К происходит рост концентрации междоузельного кислорода, обусловленный распадом примесно-дефектных комплексов.

Содержание углерода в кристаллах, выращиваемых методами Чохральского и бестигельной зонной плавки, обычно составляет  $5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , что близко к предельной растворимости при температуре плавления [319, 320]. При этом углерод располагается в виде полос, совпадающих по форме с формой фронта кристаллизации [320]. Согласно [284], существующие технологии позволяют поддерживать концентрацию углерода - на уровне, не выше  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Отжиг кристаллов с концентрацией углерода  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и кислорода  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 1170 и 1370 К не вызывает изменения концентрации оптически активного углерода при продолжительности отжига 1 - 70 час [294]. При температуре отжига 1020 К концентрация оптически активного углерода плавно снижается до  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  примерно за 25 - 30 час, а затем остается постоянной. Кинетика изменения концентрации углерода согласуется с предположением об образовании комплексов кислорода и углерода

с энергией связи около 0,7 эВ. В этом случае процесс образования С-О пар в образцах с близкими концентрациями кислорода и углерода может конкурировать с образованием термодоноров. Такое предположение подтверждается данными [321], согласно которым повышение концентрации углерода от  $2 \cdot 10^{16}$  до  $6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> приводит к уменьшению изменения удельного электросопротивления кристаллов после последовательных термообработок при 720, 920 и 1120 К.

В некоторых случаях кислород и углерод могут улучшать свойства кремния. Обе примеси повышают микротвердость, предел текучести, сопротивление изгибу [3]. Кислород может также повышать время жизни неравновесных носителей заряда и играет существенную роль в процессах внутреннего геттерирования [3, 276]. В [322] отмечается возможность использования целенаправленного легирования кремния кислородом для управления временем жизни неосновных носителей заряда при различных технологических режимах обработки кристалла. Изготовлены приборы с р-п переходами, полученными путем формирования термодоноров в высокоомном кремнии р- типа [276]. Присутствие углерода позволяет скомпенсировать деформацию решетки, создаваемую примесями с большим атомным радиусом (Sb, Al, Ga, In, Tl), и получить малонапряженные кристаллы [3].

Наряду с кислородом и углеродом выращенные методом Чохральского кристаллы содержат также другие фоновые примеси, в том числе мелкие доноры и акцепторы (В, Al, Ga, Р, Bi, Na), глубокоуровневые примеси (Mg, Fe, Cr, Ag, ...) с концентрациями  $10^{10}$  -  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Они также могут оказывать существенное влияние на свойства кремния и получаемых на его основе полупроводниковых приборов и интегральных схем [2, 3, 323, 324].

В методе бестигельной зонной плавки [1 - 3, 264] рост кристалла происходит при движении узкой расплавленной зоны от затравки вдоль исходного поликристаллического стержня. Процесс проводят в вакууме или атмосфере аргона. Скорость роста составляет 1 - 10 мм/мин, осевой и радиальный градиенты температуры, как правило, выше, чем при выращивании методом Чохральского, что приводит к повышению остаточных напряжений в готовых кристаллах. В процессе перекристаллизации происходит оттеснение содержащихся в исходном поликристалле примесей в затравочную или хвостовую часть кристалла, если эффективный коэффициент их распределения между кристаллом и расплавом существенно отличается от 1. Эффективная кристаллизационная очистка возможна практически для всех примесей, кроме бора. Отсутствие контейнера позволяет устранить один из основных источников фоновых примесей, что обеспечивает возможность существенного снижения концентраций кислорода и переходных металлов в готовых кристаллах.

Метод бестигельной зонной плавки позволяет получать монокристаллы кремния с удельным электрическим сопротивлением от 0,1 до 100000 Ом·см и временем жизни неравновесных носителей заряда более 50 - 2000 мкс [3], в том числе кристаллы с контролируемым отдельным содержанием мелких доноров и акцепторов с удельным электрическим сопротивлением до 10000 Ом·см для р-Si и до 3000 Ом·см для n-Si [325]. Концентрации бора и фосфора в наиболее чистых кристаллах кремния составляют  $10^{10}$  -  $10^{11}$  см<sup>-3</sup> [3]. Типичная концентрация кислорода в бестигельном кремнии -  $1 \cdot 10^{14}$  -  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> при выращивании в вакууме и  $5 \cdot 10^{15}$  -  $5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> при выращивании в аргоне. Концентрация углерода в обоих случаях может колебаться от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> [320]. Концентрации тяжелых металлов, щелочных металлов и лантаноидов не превышают  $5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> [325], а в особо чистых кристаллах концентрация тяжелых металлов находится на уровне  $5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> [319]. Более низким, чем в кристаллах, выращенных по Чохральскому, является и содержание других фоновых примесей [157, 158, 161]. Это способствует повышению времени жизни неравновесных носителей заряда, их низкотемпературной подвижности и термостабильности материала, а также может существенно влиять на радиационную стойкость кремния [90, 285, 326]. Вместе с тем, концентрация неравновесных междоузельных атомов и вакансий в бестигельном кремнии выше, чем в кристаллах, выращенных методом

Чохральского [327], а неоднородность распределения примесей и удельного электрического сопротивления достигает в легированных кристаллах 50 % и более [2, 3, 265].

Легирование кристаллов в процессе роста не позволяет получить объемный разброс удельного электросопротивления менее 10 - 20 %, и разброс по поперечному сечению менее 5 - 7 % [106, 246]. Поэтому для некоторых видов приборов используют трансмутационное легирование фосфором, образующимся при облучении высокочистого кремния потоком тепловых нейтронов по реакции [328]:



В этом случае для кристаллов диаметром до 80 мм и длиной до 600 мм объемный и поперечный разбросы могут быть уменьшены соответственно до 3 - 10 % и менее 1 % [102, 328, 329]. Другим преимуществом нейтронно-трансмутационного легирования кремния является высокая точность введения примеси. Ее концентрация в широком интервале пропорциональна дозе облучения, которую легко контролировать [328]. Максимальная концентрация вводимого фосфора для современных реакторов составляет примерно  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  [328]. Результаты такого легирования существенно зависят от степени чистоты и структурного совершенства исходных монокристаллов. Наибольший эффект нейтронное трансмутационное легирование дает при получении высокоомных кристаллов.

К монокристаллам, направляемым на нейтронно-трансмутационное легирование, предъявляют [102] следующие требования. Во-первых, они должны иметь низкий уровень остаточных примесей. Удельное электросопротивление заготовок определяют исходя из требований к величине и однородности удельного электросопротивления в конечном материале. Содержание кислорода должно быть не более  $(2 - 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а углерода - не более  $(4 - 5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Кроме того, в кристалле должны отсутствовать дислокации и свирл-дефекты.

Водород и азот остаются относительно малоизученными примесями в кремнии, несмотря на их большое значение в технологии кремниевых приборов. Данные об их содержании, растворимости, положении в решетке и влиянии на свойства монокристаллического кремния противоречивы. Согласно [319], остаточная концентрация азота в кристаллах, полученных методами Чохральского и БЗП, не превышает  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , а его предельная растворимость в кремнии при температуре плавления составляет около  $4,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Предполагается, что, являясь донором, азот должен повышать критические напряжения образования дислокаций в кремнии. Однако согласно [90], основная часть атомов азота находится не в узлах решетки, а в междоузлиях или в составе примесно-дефектных комплексов. Уровни, соответствующие атомам азота, расположенным в узлах решетки, выявлены только в ионно-легированных слоях. При проведении перекристаллизации кремния в атмосфере азота его концентрация может достигать  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  [330, 331]. В БЗП кремнии, выращенном в атмосфере водорода, концентрация азота, определяемая методом изотопного разбавления, составляет около  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В [331] отмечается, что азот не оказывает влияния на структуру кристаллов, а также температурную зависимость концентрации носителей заряда как в выращенных кристаллах, так и в прошедших двухчасовой отжиг при 723 К. Спектры ИК поглощения аналогичны соответствующим спектрам не содержащих азот кристаллов.

Общее содержание водорода в кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского составляет около  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , а в кристаллах, выращенных методом бестигельной зонной плавки в протоке водорода, -  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [331, 332]. Атомарный водород создает в запрещенной зоне кремния глубокие донорный  $E_c - 0,16 \text{ эВ}$  и акцепторный  $E_c - 0,56 \text{ эВ}$  уровни [99]. Основная часть содержащегося в кристалле водорода сконцентрирована в молекулярном виде у дефектов и примесных центров [45, 90, 332]. Отношение числа свя-

занных в молекулы атомов водорода к числу изолированных при комнатной температуре составляет  $10^9 - 10^{10}$  и растет с ростом концентрации водорода, концентрация атомарного водорода по данным ЭПР не более  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , а растворимость при 1473 К -  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [90]. Поэтому водород, как правило, не влияет на ИК спектр поглощения, не оказывает влияния на подвижность электронов и дырок в интервале 77 - 293 К и другие свойства монокристаллов кремния. Вместе с тем, водород может пассивировать электрически активные примеси и дефекты в кремнии, что при определенных соотношениях концентраций этих дефектов и водорода приводит к существенному изменению удельного электросопротивления монокристаллов кремния. Водород, вводимый в кристаллы имплантацией, обработкой в водородной плазме или отжигом в атмосфере водорода с последующей закалкой, может также приводить к существенному (на несколько порядков) повышению коэффициентов диффузии кислорода, алюминия и других примесей [333].

Нейтронно - легированные кристаллы кремния, выращенные методом бестигельной зонной плавки, могут содержать следующие основные фоновые примеси [162]: Cr -  $(0,4 - 2,6) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , Fe -  $(0,7 - 4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , Sc -  $(3 - 12) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , Au -  $(2 - 6) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Отжиг кристаллов при температурах около 1070 К, а также в диапазоне 620 - 670 К переводит атомы золота, цинка и железа в неактивное состояние и позволяет существенно повысить время жизни неравновесных носителей заряда [3]. Для нейтронно легированных кристаллов необходимо учитывать возможность образования серы, как продукта распада изотопа  $^{32}\text{P}$ , [334], которая является глубоководным центром и понижает время жизни неравновесных носителей заряда [335].

Основными недостатками монокристаллического кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки являются высокая себестоимость, особенно при использовании нейтронно - трансмутационного легирования, а также повышенные внутренние напряжения, релаксация которых при последующих обработках приводит к растрескиванию пластин и генерации структурных дефектов [2, 3, 265]. Монокристаллы, получаемые методом БЗП, составляют около 10 % от общего объема производства и идут, в основном, на изготовление дискретных приборов, в частности, тиристоров большой мощности [319].

Неоднородность распределения примесей в кристаллах, выращиваемых методами Чохральского и бестигельной зонной плавки, обусловлена, в первую очередь, фундаментальными закономерностями физических и физико-химических процессов, протекающих при кристаллизации. К их числу относятся [2] неравномерность распределения примеси между жидкой и твердой фазой, возможность испарения примесей из расплава и их попадания в расплав из аппаратуры и атмосферы, а также эффект грани. Последний заключается [3] в различии скоростей кристаллизации в областях выхода на фронт кристаллизации различных кристаллографических плоскостей и связанной с этим неоднородностью распределения примеси вблизи фронта кристаллизации.

Для примесей с эффективным коэффициентом распределения меньшим единицы атомная доля примесных атомов в жидкой фазе больше, чем в твердой. Поэтому в процессе кристаллизации расплав обогащается примесью, что приводит (при отсутствии сильного испарения) к повышению концентрации примеси в кристалле в направлении его роста [2, 3]. Если коэффициент распределения больше единицы (из основных примесей это условие может выполняться только для кислорода при определенных условиях процесса), в том же направлении концентрация примеси в кристалле будет уменьшаться. Распределение примеси будет при прочих равных условиях тем более неравномерным, чем сильнее отличие эффективного коэффициента распределения от единицы. В реальных кристаллах распределение примесных атомов не всегда подчиняется указанной закономерности. Это обусловлено взаимодействием расплава с деталями аппаратуры и атмосферой. В частности, концентрация кислорода, имеющего эффективный коэффициент распределения от 0,5 [18] до 1,40 [2], может оставаться практически неизменной вдоль всего кристалла, либо

изменяться немонотонно. Ее величина в нижней части слитка нередко оказывается более высокой, чем в верхней. Это вызвано тем, что концентрация кислорода в расплаве по мере роста кристалла увеличивается за счет растворения кварцевого тигля, в котором помещается расплав [3]. Для ряда других примесей существенное влияние на их распределение вдоль кристалла оказывает возможность испарения примеси из расплава.

Эффект грани приводит к возникновению так называемой канальной неоднородности, при которой примеси располагаются в виде полос, совпадающих по форме с формой фронта кристаллизации [2, 3, 320]. Наиболее часто каналы наблюдаются в кристаллах, выращенных в направлении [111]. Содержание донорной примеси в области канала больше, чем вне канала, причем для сурьмы различие больше, чем для фосфора. Плотность дислокаций в канале обычно ниже, чем в остальной части кристалла. Изменение удельного сопротивления в области канала для кристаллов, выращенных методом Чохральского и легированных фосфором до удельного электросопротивления 150 Ом·см, составляет 30 - 40%.

В ряде случаев однородность распределения примесей в кристалле может быть повышена путем дополнительного легирования. В частности, введение в расплав циркония в количестве  $(1 - 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  позволяет при выращивании монокристаллов кремния методом Чохральского снизить неоднородность удельного электросопротивления в поперечном сечении с 5-10 до 2-5 %, а отношение  $\rho_{\text{верх}}/\rho_{\text{низ}}$  от 0,82-0,87 до 0,67 [336]. Современный уровень развития технологии позволяет выращивать методами Чохральского и бестигельной зонной плавки кристаллы кремния практически свободные от дислокаций, малоугловых границ и других обычных дефектов [2, 3, 265]. Вместе с тем, избыточные междоузельные атомы и вакансии из-за отсутствия стоков внутри кристалла не успевают при охлаждении достичь поверхности или рекомбинировать, поэтому происходит их конденсация с образованием различного рода микродефектов. Принято считать, что именно междоузельные атомы кремния и вакансии играют основную роль в зарождении микродефектов, так как при высоких температурах, соответствующих началу охлаждения кристалла, наибольшее пересыщение достигается именно для собственных точечных дефектов. Их роль в формировании микродефектов подтверждается тем, что микродефекты обычно не наблюдаются вблизи дислокаций и у поверхности кристалла. Тип преобладающих дефектов (вакансионные или междоузельные) определяется отношением скорости роста к осевому температурному градиенту [337]. Чем выше скорость роста, тем больше доля микродефектов вакансионного типа. Картина распределения микродефектов в поперечном сечении кристалла обычно имеет вид спирали, поэтому ее обычно называют свирл-картиной [175]. По этой же причине микродефекты в кремнии раньше часто называли свирл-дефектами. Одной из особенностей микродефектов является то, что при селективном травлении они проявляются в виде так называемых "некристаллографических" или "пустых" ямок травления [175]. Эти ямки не имеют определенной кристаллографической ориентации и могут быть разориентированы друг относительно друга. Кроме того, ямки травления имеют плоское дно. Это позволяет предположить, что они появляются в результате вытравливания локализованных дефектов.

В настоящее время выделяют три основных группы микродефектов в бестигельном кремнии - А, В и D. Дефекты А-типа - это декорированные примесями призматические дислокационные петли внедрения и их скопления в плоскостях  $\{111\}$  или  $\{110\}$ , имеющие вектор Бюргерса  $a/2\langle 110 \rangle$  и располагающиеся в областях, удаленных от поверхности кристалла [3, 175, 338]. Обычно они имеют размеры 1 - 20 мкм, а их концентрация может составлять  $10^5 - 10^9 \text{ см}^{-3}$  [3, 163]. В [339] отмечаются возможность декорирования А-дефектов дислокационными петлями внедренного типа размером до 30 нм, существование петель, содержащих дефекты упаковки с вектором Бюргерса  $a/3\langle 111 \rangle$  и сложных систем запутанных петель. Микродефекты В-типа - дефекты междоузельного типа, которые яв-

ляются скоплениями точечных дефектов, возможно, преципитатами, состоящими из собственных междоузельных атомов кремния, кислорода и углерода [3, 340, 341]. Они равномерно распределены по объему кристалла, имеют размер 0,01 - 0,1 мкм и концентрацию  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Характер травления микродефектов в области свирл-дефектов весьма схож с травлением дислокаций, декорированных быстродиффундирующими примесями [340]. Согласно [175] микродефекты В-типа могут представлять собой мелкие дислокационные петли, декорированные примесными атомами. С другой стороны, в [338] отмечается недислокационная природа дефектов В-типа.

По данным [340, 341] формирование микродефектов А-типа протекает, как минимум, в две стадии: 1) образование трехмерных скоплений из междоузельных атомов кремния и их рост (В-кластеры); 2) переход трехмерных скоплений в дислокационные петли междоузельного типа и их рост за счет коалесценции более мелких петель. Образование А-кластеров может инициироваться осаждением на дислокационных петлях быстродиффундирующих примесей, вероятнее всего меди и железа. Согласно [175] микродефекты В-типа зарождаются гетерогенно, например, на скоплениях атомов углерода. С понижением температуры они растут и, достигая критического размера, коллапсируют с образованием дефекта упаковки, окруженного сидячей дислокацией типа  $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ . В дальнейшем пет-

ли с дефектами упаковки по реакции  $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle + \frac{1}{6} \langle 11\bar{2} \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$  превращаются в призматические петли, образуя микродефект А-типа.

Данные о влиянии легирования на образование микродефектов противоречивы. Согласно [3] введение сурьмы, фосфора и мышьяка при концентрациях более  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  подавляет формирование микродефектов А-типа, а введение бора и галлия - микродефектов В-типа. Легирование бездислокационных кристаллов кремния бором, мышьяком, сурьмой и германием при концентрациях  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  позволяет [342] на порядок снизить концентрацию микродефектов и в 2-3 раза уменьшить их размеры по сравнению с нелегированными кристаллами. С другой стороны, по данным [343] нет видимых различий концентраций микродефектов между кристаллами, выращенными различными методами и имевшими разные уровни легирования ( $1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Согласно [340], формирование макрокартины свирл-дефектов, наблюдающихся в бездислокационных кристаллах кремния, может быть объяснено в рамках следующей модели. Примеси, коэффициенты распределения которых отличаются от единицы, образуют примесные неоднородности, воспроизводящие форму фронта кристаллизации. Равновесные концентрации собственных точечных дефектов при понижении температуры экспоненциально снижаются. В бездислокационных кристаллах большого диаметра неравновесные точечные дефекты не успевают диффундировать к поверхности и формируют равномерно распределенные по объему кристалла кластеры. Выделение примесных преципитатов происходит при более низких температурах, поскольку для большинства примесей растворимость в кремнии имеет ретроградный характер. Преципитаты в первую очередь выделяются в области примесных неоднородностей, где пересыщение твердого раствора максимально. конденсация неравновесных собственных точечных дефектов происходит в однородном кристалле. В рамках такой модели наблюдаемые в свирловой картине неоднородности объясняются тем, что видны только декорированные примесями микродефекты. По нашему мнению необходимо учитывать также роль кислорода и углерода, которые, во-первых, имеют отличные от единицы коэффициенты распределения и, следовательно, могут образовывать примесные неоднородности; во-вторых, имеют неретроградный характер растворимости и, следовательно, должны выпадать из твердого раствора по тем же закономерностям, что и собственные дефекты. Присутствие кислорода и углерода, кроме

того, должно понижать равновесные концентрации собственных дефектов, так как эти атомы эффективно взаимодействуют с ними и являются центрами их конденсации. Поэтому существует вероятность того, что А-кластеры распределены в кристалле неравномерно, а их плотность коррелирует с концентрациями кислорода и углерода. Это не противоречит возможности обогащения зоны свирл-дефектов быстродиффундирующими примесями, распределение которых в кристалле должно отражать не только особенности фронта кристаллизации, но и распределение медленно диффундирующих примесей и собственных точечных дефектов. Существенная роль кислорода и углерода в формировании микродефектов А- и В-типов отмечается в [175, 344, 345]. В частности, согласно [175] повышение концентрации углерода в кристаллах БЗП кремния приводит к повышению плотности микродефектов В-типа, предельной скорости роста кристалла, для которой еще наблюдается формирование В-дефектов, а также расширению пространственной области их существования. Влияния кислорода на характеристики В-дефектов в БЗП кремнии не наблюдается. Однако, есть заметные различия между кристаллами, выращиваемыми методами бестигельной зонной плавки и Чохральского.

Ввиду малых размеров микродефекты D-типа представляют наибольшие сложности для экспериментального исследования. Они имеют диаметр около 0,005 мкм и, как показывают электронно-микроскопические исследования, подразделяются на три разновидности - дефекты вакансионного типа, а также упорядоченные и аморфные дефекты внедренного типа [337]. Их считают микропреципитатами кристаллической или аморфной фаз оксида кремния [3]. По мнению В.В. Воронкова [337] эта точка зрения ошибочна, так как из-за недостаточно высокого коэффициента диффузии кислорода в кремнии преципитаты наблюдаемого размера не должны успевать формироваться за время охлаждения кристалла. Он предполагает, что в данном случае имеет место преципитация различных быстродиффундирующих примесей. Следует учитывать, вместе с тем, и то, что коэффициент диффузии кислорода в кристалле, пересыщенном собственными точечными дефектами, может быть существенно выше значений, определяемых традиционными методами в "равновесном" материале. Согласно [346], микродефекты D-типа могут представлять собой малые дислокационные петли с векторами Бюргерса  $1/2[100]$  и  $1/2[110]$ . В работе [347] на основании электронно-микроскопических исследований делается вывод о том, что микродефекты D-типа существуют в виде плоских скоплений точечных дефектов в плоскостях  $\{100\}$  и в виде малых дислокационных петель в плоскостях  $\{111\}$ . Рост плоских скоплений при термических обработках приводит к генерации дислокационных петель в плоскостях  $\{110\}$  за счет действия механизма призматического вытеснения. Авторы делают вывод о том, что микродефекты D-типа при отжигах могут трансформироваться в микродефекты В- и А типов по схеме  $D \rightarrow B \rightarrow A$ . Этот вывод согласуется с аналогичной последовательностью смены типов доминирующих микродефектов при уменьшении скорости роста кристалла [582].

В бездислокационных кристаллах кремния вблизи ростовых микродефектов могут концентрироваться примеси, что приводит к уменьшению концентраций содержащихся в твердом растворе кислорода, углерода, фосфора и других примесей после термических обработок [162]. Формирование примесных атмосфер и их состав оказывают также влияние на характер эволюции микродефектов при деформации кристалла и его термических обработках [348]. Наиболее вероятными примесями, участвующими в декорировании А-кластеров точечных дефектов, являются быстродиффундирующие примеси, так как только они обладают достаточно высокой подвижностью в области температур ниже температурного предела устойчивости кластеров, составляющего около 1070 К [340]. Отмечается некоторое различие в способности различных примесей декорировать микродефекты. В частности, по данным [343] атомы меди одновременно декорируют микродефекты А- и В-типов, а золото - только микродефекты А-типа. Согласно [344], отжиг пластин кремния

толщиной 0,5 - 6 мм при 1520 К в течение 20 мин. на воздухе, в водороде или аргоне с последующим быстрым (20 К/с) охлаждением приводит к полному (для концентраций легирующей примеси менее  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) или частичному (при больших концентрациях) растворению микродефектов А-типа. Микродефекты В-типа при такой обработке сохраняются. Вывод о растворении микродефектов авторы делают на основании данных рентгеновской топографии по Лангу и селективного травления. По нашему мнению растворение микродефектов А-типа (дислокационных петель) при любых термических обработках маловероятно. Однако отжиг может приводить к диссоциации или изменению состава примесных атмосфер на микродефектах. Это, в свою очередь, может изменять условия декорирования и травления микродефектов.

Микродефекты в кремнии могут оказывать существенное влияние на его электрические и механические свойства. Они создают напряжения в кристаллической решетке, снижают время жизни неравновесных носителей заряда, увеличивают токи утечки и изменяют вольт-амперные характеристики р-п переходов [3]. Согласно [175] в области свирл-дефектов кристаллов, которые не подвергались термической обработке, наблюдается уменьшение удельного электросопротивления и генерационного времени жизни неравновесных носителей заряда. Влияние микродефектов различного типа на рекомбинационные свойства бездислокационных монокристаллов кремния исследовано в [349 - 351]. Согласно данным [351], микродефектам А-типа соответствует, акцепторный уровень  $E_v + 0,41 \text{ эВ}$ , и концентрация соответствующих центров составляет  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Микродефектам В-типа соответствует акцепторный уровень  $E_v + 0,30 \text{ эВ}$ . Наибольшую активность проявляют микродефекты А-типа, а наименьшую - дефекты D-типа [349, 350]. Это обусловлено различием взаимодействия различных микродефектов с быстродиффундирующими примесями. В кристаллах, содержащих микродефекты А- и В-типов, при низких температурах примесные атомы находятся в неактивном состоянии (в составе примесных атмосфер на микродефектах). После отжига при 570 - 770 К с последующей закалкой на воздухе (начальная скорость охлаждения 100 К/с) они становятся рекомбинационно активными, а после такого же отжига с последующим медленным (0,1 - 0,5 К/с) они неактивны. В зависимости от скорости охлаждения время жизни неравновесных носителей заряда в термообработанных кристаллах может существенно различаться. В кристаллах с микродефектами D-типа один из видов центров рекомбинации находится в активном состоянии уже при комнатной температуре, что обуславливает более низкое время жизни неравновесных носителей заряда.

Деформация решетки вблизи микродефектов приводит к появлению в запрещенной зоне не водородоподобных мелких донорных уровней с энергией ионизации 0,08 эВ [352, 353]. Они аналогичны уровням, индуцируемым упругими полями краевых дислокаций, которые также могут влиять на электрические свойства. Такое влияние наиболее заметно в слаболегированных кристаллах с высокой дебаевской длиной экранирования, а также в случае, когда рядом с мелким уровнем располагается глубоководный дефект, например реконструированный междоузельный атом кремния.

Согласно [354] в БЗП кристаллах с относительно высокой ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) концентрацией кислорода могут присутствовать также ориентированные по направлению  $\langle 110 \rangle$  и окруженные примесно-дефектными облаками субмикронные включения  $\text{SiO}_2$ , плотность которых в плоскости (111) может достигать  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Присутствие таких включений приводит к появлению ряда локальных уровней в запрещенной зоне.

Присутствующие в монокристаллах кремния вакансионные и вакансионно-примесные кластеры вследствие градиентов напряжения, возникающих при термических обработках, могут испускать дислокационные петли, которые в дальнейшем образуют полосы и линии скольжения [355]. Микродефекты А-, В- и D- типов начинают генерировать дислокации при эффективных касательных напряжениях 2,6, 1,9 и 4,5  $\text{кГ/см}^2$  соответст-

венно (при  $T = 970 \text{ K}$ ) [338]. При этом микродефекты А-типа генерируют по механизму Франка-Рида скользящие дислокационные петли. Микродефекты В-типа являются источниками Бардина - Херинга. Они испускают геликоидальные дислокации, звенья которых в процессе скольжения могут отделяться и превращаться в отдельные призматические и скользящие петли. В процессе охлаждения монокристалла с А-кластерами при температурах 1320 - 1370 К на А-кластерах образуются дислокации [356]. Их размножение на макроскопическом уровне становится заметным, когда А-кластеры достигают размеров 100 мкм и более. Если содержание кислорода в кристалле превышает его предельную растворимость, то генерация дислокаций будет происходить на его преципитатах, а не на микродефектах.

В работе [357] методами малоуглового рассеяния света и растровой электронной микроскопии в режиме наведенного тока показано, что стандартные кремниевые подложки, легированные бором с удельным электрическим сопротивлением до  $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , концентрациями кислорода и углерода соответственно  $(6 - 10) \cdot 10^{17}$  и менее  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  содержат большое количество неоднородностей размером от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. Дефекты, в основном, имеют цилиндрическую форму, но наблюдали также дефекты с формой, близкой к сферической. Цилиндрические дефекты имеют диаметр 3 - 10 мкм и длину 15 - 40 мкм и ориентированы преимущественно вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Их концентрация находится в пределах  $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Концентрация цилиндрических дефектов может существенно изменяться в пределах одного кристалла, однако не выявлено ее зависимости от концентраций кислорода и углерода, направления роста, диаметра кристалла или положения исследуемой области на подложке. Цилиндрические дефекты являются областями, в которых концентрация основных носителей заряда выше их средней концентрации в кристалле и составляет  $(3 - 10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Они занимают не более 0,02 объема кристалла. В состав этих центров предположительно входят ионизированные точечные центры с энергиями ионизации 40 - 60 мэВ. Размеры сферических дефектов 5 - 20 мкм, их концентрация  $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Нет четкой зависимости концентрации от содержания кислорода, направления роста кристалла, положения исследуемой области на подложке. Концентрация носителей заряда в сферических дефектах -  $(3 - 9) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Они занимают не более 0,0004 объема кристалла. В их состав входят центры с энергией ионизации 120 - 160 мэВ. По мнению авторов [357], точечными центрами, входящими в цилиндрические и сферические дефекты являются соответственно "новые" термодоноры и двойные термодоноры.

Несмотря на то, что получаемые в настоящее время монокристаллы кремния, как правило, не содержат ростовых дислокаций, плотность дислокаций в рабочих слоях готовых композиций может достигать  $10^3 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Это связано с генерацией дислокаций в результате протекающей при высокотемпературных обработках пластической деформации, а также с эволюцией исходных микродефектов [358, 359]. Возможно также проникновение ростовых дислокаций из смежных слоев композиции. Процессы образования дислокаций и других дефектов в рабочих областях приборов, будут более подробно рассмотрены ниже на примере эпитаксиальных слоев кремния.

## 5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ

Одним из основных методов формирования слаболегированных слоев кремниевых композиций является их эпитаксиальное осаждение. Его сущность заключается в ориентированном росте монокристаллического слоя на монокристаллической подложке. В качестве подложек для осаждения слаболегированных слоев кремния, как правило, используют кремниевые пластины, легированные донорной или акцепторной примесью до уровня  $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Однако в некоторых случаях могут быть использованы и другие монокристаллы - германий, сапфир, шпинель, фианит, полупроводниковые соединения  $A^3B^5$  и т.п. [2, 265, 360 - 362]. Процессы эпитаксиального роста разделяют на газофазную, жидкофазную, твердофазную и молекулярно-лучевую эпитаксию. Газофазный метод является основным при получении слаболегированных слоев кремния, так как остальные не обеспечивают требуемых чистоты и структурного совершенства эпитаксиального слоя.

### 5.1. Осаждение эпитаксиальных слоев кремния из газовой фазы

Современное оборудование позволяет воспроизводимо получать эпитаксиальные слои кремния толщиной 1 - 200 мкм с удельным электросопротивлением 0,05 - 200 Ом·см на пластинах диаметром до 150 мм с неоднородностью распределения этих параметров не более 3 - 5 % для толщины и 5 - 7% для удельного электросопротивления. В фоновых процессах, проводимых без введения легирующих добавок, можно получить эпитаксиальный слой с удельным сопротивлением до 10 - 20 кОм·см. Однако, в этом случае даже при одинаковых условиях осаждения для одной партии кремнийсодержащего компонента и одной установки значения удельного электросопротивления могут различаться в 2 - 3 раза. Такие слои отличаются также высокой степенью компенсации. Однородность характеристик слоя зависит от однородности распределения кремнийсодержащего компонента в газовой фазе, скорости газового потока, градиентов температуры, выбора исходных веществ, и геометрии реактора, в котором проводится осаждение. Подвижность электронов в слаболегированных (удельное электросопротивление 6 - 7 Ом·см) эпитаксиальных слоях кремния при комнатной температуре составляет 1300 - 1500  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [363], что практически не отличается от подвижности в объемных монокристаллах. Эффективное время жизни неосновных носителей заряда в эпитаксиальном слое составляет обычно 0,5 - 60 мкс [363].

Процесс газофазного осаждения кремния заключается в следующем. Подложки, на которых будет проводиться осаждение слаболегированного слоя, устанавливаются в реактор (рис. 5.1) и нагревают до заданной температуры в потоке водорода. После этого их выдерживают в течение 1 - 5 мин в атмосфере водорода или его смеси с хлористым водородом для удаления загрязненного приповерхностного слоя. Затем в реактор подают газовую или парогазовую смесь, состоящую из источника кремния, легирующей добавки и водорода, который может участвовать в химической реакции и выполняет также функцию газа-носителя. На поверхности подложки протекает химическая реакция, в которой выделяются атомы кремния, встраивающиеся в кристаллическую решетку подложки. В качестве источника кремния используют его тетрахлорид ( $\text{SiCl}_4$ ), трихлорсилан ( $\text{SiHCl}_3$ ), дихлорсилан ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) и силан ( $\text{SiH}_4$ ). Для получения слаболегированных слоев толщиной более 20 - 30 мкм целесообразно использовать трихлорсилан и дихлорсилан, при этом трихлорсилан позволяет получить более чистый слой. Фоновое удельное электросопротивление слоя при использовании трихлорсилана в зависимости от условий проведения процесса составляет 200 - 20000 Ом·см, а при использовании дихлорсилана оно не превышает 200 - 300 Ом·см [364]. Вместе с тем, дихлорсилановая технология позволяет пони-

зять температуру процесса на 100 - 200 К, что обеспечивает уменьшение ширины концентрационной переходной области на границе раздела сильнолегированного и слаболегированного слоев без ухудшения их структурного совершенства [2, 265, 364]. Использование в качестве источника кремния силана позволяет понизить температуру процесса до 1220 - 1320 К, но скорость осаждения эпитаксиального слоя при этом существенно ниже, а его структурное совершенство сильно зависит от чистоты поверхности подложки [265, 313]. Это ограничивает область применения силановой технологии формированием тонких (до 5 - 10 мкм) и субмикронных слоев, которые трудно получить другими методами. Согласно имеющимся в литературе данным [3, 365 - 367], гидридный метод позволяет осаждать на сильнолегированных подложках автоэпитаксиальные слои кремния с удельным сопротивлением до 1500 - 8000 Ом·см и временем жизни неравновесных носителей заряда до 200 - 1000 мкс.

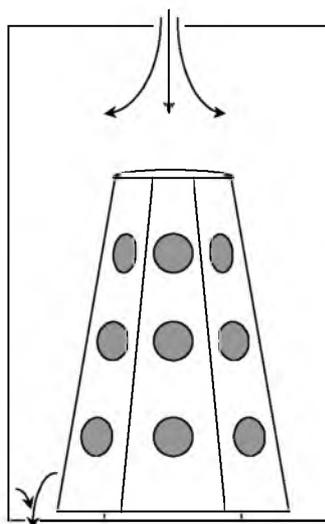


Рис. 5.1. Схема реактора для газозафазного осаждения эпитаксиальных слоев кремния.

В качестве легирующих добавок при выращивании автоэпитаксиальных слоев кремния используют обычно хлориды или гидриды элементов III и V групп:  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  и другие соединения [2, 265, 313, 368]. Влияние мелких доноров V группы и мелких акцепторов III группы на электрофизические свойства кремния в пределах каждой группы практически не зависит от легирующего элемента. Поэтому при его выборе существенное значение имеют отличие тетраэдрического ковалентного радиуса примеси от радиуса кремния, коэффициент диффузии в кремнии, растворимость, а также место конкретной операции во всей технологической цепочке изготовления прибора или интегральной схемы. Гидриды подают непосредственно в реактор. Их достоинствами по сравнению с хлоридами являются более высокая чистота и возможность более точного дозирования. При использовании хлоридов их предварительно растворяют в кремнийсодержащем веществе (трихлорсилане, тетрахлориде кремния), затем проводят барботаж водородом емкости с легирующим веществом. Проходя через нее, водород обогащается примесью и поступает в реактор. Этот метод проще гидридного, однако, при использовании жидкостного легирования воспроизводимость удельного электросопротивления хуже, чем при газом. Это обусловлено тем, что давления паров легирующего вещества и источника кремния (тетрахлорида кремния или трихлорсилана) различны. Поэтому концентрация примеси в хлориде изменяется по мере его расходования [74]. Кроме того, давления паров существенно зависят от температуры [369], которая может изменяться как за счет испарения раствора во время процесса, так и из-за колебаний температуры окружающей среды. Для

традиционно используемых в качестве легирующих компонентов хлоридов фосфора и сурьмы давление пара при комнатной температуре близко к давлению паров тетрахлорида кремния, а коэффициент перехода в твердую фазу близок к единице. Это затрудняет получение слаболегированных слоев из-за невозможности точно регулировать малые содержания лигатуры. Снижение концентрации легирующего элемента в слое достигается [369] использованием треххлористой сурьмы, так как для нее коэффициент перехода существенно меньше.

Современное технологическое оборудование позволяет существенно повысить качество кремневых эпитаксиальных композиций, а также изготавливать новые виды композиций, в том числе композиции с переменным уровнем легирования эпитаксиального слоя и многослойные композиции. Перспективным является использование нагрева подложек импульсными галогенными лампами, что позволяет при толщине эпитаксиального слоя 3 - 5 мкм обеспечить толщину переходной области не более 50 -100 нм, а также снизить среднюю мощность установки в 20 - 40 раз без ухудшения других качественных и технико-экономических характеристик [370].

Нами была исследована [371] возможность изготовления двуслойных эпитаксиальных композиций  $n^+-n-p$  и  $n^{++}-n^+-n$  типов, а также композиций с заданным профилем легирования эпитаксиального слоя. Осаждение проводили из газовой смеси водорода с трихлорсиланом или дихлорсиланом. Температура процесса составляла 1410 - 1440 К в первом случае и 1340 - 1370 К во втором. Для легирования использовали фосфин и арсин при получении слоев  $n$ - типа и диборан при получении слоев  $p$ - типа. Осаждение проводили на установке Т-82. Профиль удельного электросопротивления определяли методом сопротивления растекания на косом шлифе с углом наклона около  $1^\circ$ . На рис. 5.2, 5.3 приведены типичные профили распределения удельного электросопротивления в таких композициях. Реальные профили находятся в хорошем соответствии с заданными. Неоднородность толщины и удельного электросопротивления, а также структурное совершенство таких композиций не уступают указанным выше характеристикам обычных однослойных композиций. Металлографическое исследование показало [372], что для композиций с переменным уровнем легирования на поверхности эпитаксиального слоя отсутствуют дислокации и дефекты упаковки. Методом послойного стравливания установлено, что вблизи границы раздела эпитаксиальный слой содержит сетку дислокаций несоответствия, состоящую из наклонных дислокаций и петель, которые распространяются от границы раздела на высоту 5-10 мкм. Плотность дислокаций на высоте 5 мкм от подложки составляет  $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ .

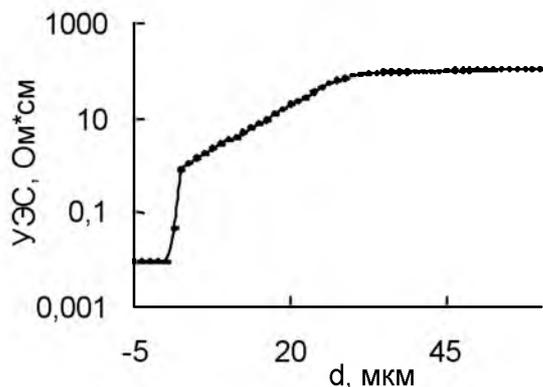


Рис. 5.2. Профиль удельного электросопротивления кремниевой композиции с переменным уровнем легирования эпитаксиального слоя.

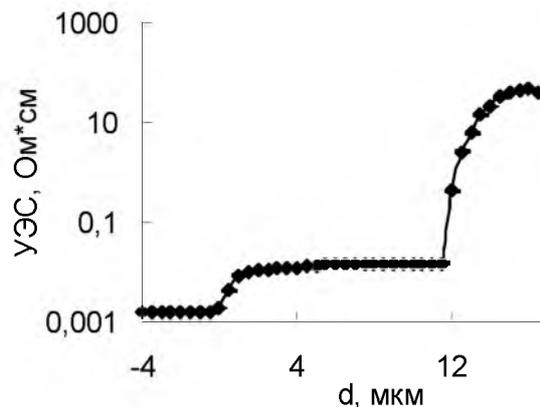


Рис. 5.3. Профиль удельного электросопротивления двухслойной кремниевой композиции.

Полученные двухслойные эпитаксиальные композиции были использованы в НПО “Орион” для разработки принципиально нового типа фотоприемников [373]. Полученные в этой работе данные показали, что для композиций, показанных на рисунке 5.3, эффективная концентрация ионизированных доноров в высокоомном блокирующем слое составляла около  $\approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , в активной области ( $n^+$ -слой) концентрации ионизированных доноров и акцепторов составили соответственно  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Сообщаемые данные о концентрациях основных примесей в блокирующем слое и активной области находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными нами пересчетом из данных по удельному электросопротивлению этих слоев.

Увеличение ширины переходного слоя  $n^+ - n$  кремниевой композиции, на которой формируется фотопреобразователь, увеличивает тянущее поле и повышает коэффициент собирания носителей заряда [374]. Поэтому в работе [374] предложено проведение дополнительного отжига эпитаксиальных композиций при 1270 К в течение 60 мин. для создания более широкой переходной области. Формирование заданного профиля легирования непосредственно в процессе эпитаксиального осаждения дает возможность не только сократить число технологических операций при изготовлении такого фотопреобразователя, но и получить любой требуемый профиль распределения легирующего элемента. Это позволяет считать разработанные композиции с переменным уровнем легирования эпитаксиального слоя перспективными для изготовления фотопреобразователей для солнечных батарей.

В последнее время ведется разработка методов, позволяющих снизить температуру осаждения эпитаксиального слоя. Это позволит существенно уменьшить ширину концентрационной переходной области кремниевых композиций. Наиболее разработанным и нашедшим применение в промышленности является процесс осаждения эпитаксиального слоя при пониженном давлении, позволяющий понизить температуру на 100 - 300 К [2, 313, 364]. Этот способ эффективен для дихлорсилановой и силановой технологий. Улучшение структурного совершенства и чистоты поверхности подложек дает возможность дополнительно понизить температуру осаждения на 50 - 100 К [364]. Ведется также разработка методов, позволяющих вести осаждение эпитаксиальных слоев кремния в условиях, далеких от термодинамического равновесия за счет фото - или плазмохимического стимулирования [264, 375, 376]. Наиболее перспективными представляются фотохимические

технологии [376 - 378], которые позволяют не только резко снизить температуру роста, но и проводить селективное локальное осаждение различных слоев в различных областях подложки с использованием одной газовой фазы, последовательно получать различные слои в одном реакторе без перезагрузки и контролировать основные параметры формируемых областей прибора непосредственно в процессе их роста [376].

## **5.2. Кинетика и механизм роста при газофазном осаждении эпитаксиального слоя**

При использовании в качестве исходного вещества тетрахлорида кремния в системе в равновесии с твердым кремнием присутствуют 14 различных соединений и протекают следующие основные реакции [265]:



Трихлорсилан и дихлорсилан в суммарной реакции являются промежуточными соединениями. Если использовать их в качестве исходных, то энергию активации процесса можно уменьшить от 1,6 - 1,7 эВ до 0,8 - 1,0 эВ и 0,3 - 0,6 эВ, соответственно [265], следовательно, можно понизить и температуру осаждения. Для трихлорсилана величина энергии активации существенно ниже соответствующего значения для процессов производства поликристаллических кремниевых (1,5 эВ) [380], что свидетельствует о сдвиге лимитирующей стадии роста от химической реакции на поверхности к массопереносу в газовой фазе. Эффективная энергия активации роста эпитаксиального слоя при водородном восстановлении тетрахлорида кремния при 1120-1420 К существенно зависит от условий роста [381]. Если перед осаждением эпитаксиального слоя подложки отжигают в водороде, то энергия активации составляет 1,6-1,7 эВ, а после травления в смеси водорода и хлористого водорода - 1,1 эВ. При индукционном нагреве подложек энергия активации составляет 1,0 эВ, а при предварительном прогреве газа - 2,6 эВ. Энергия активации зависит также от концентрации хлорида кремния в газовой фазе. Все реакции (5.1) являются обратимыми, поэтому при определенных условиях процесс роста может смениться травлением.

В [382] исследована зависимость состава газовой смеси трихлорсилана и водорода от температуры в диапазоне 970 - 1420 К при концентрациях трихлорсилана 6 - 20 мол. %. До 1070 К наблюдаются только полосы инфракрасного поглощения при 1295, 1085, 1055, 806 и 2272 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связей Si-H и Si-Cl молекулы трихлорсилана. Начиная с температуры 1120 К, интенсивность 2272 см<sup>-1</sup> полосы (Si-H связь трихлорсилана) уменьшается, и появляются полосы 1040 см<sup>-1</sup> (валентные колебания Si-Cl связей молекулы SiCl<sub>4</sub>), 882 и 955 см<sup>-1</sup> (валентные колебания молекулы SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 2925 см<sup>-1</sup> (валентные колебания молекулы HCl). Линии поглощения других молекул не были обнаружены за исключением слабой полосы молекулы SiH<sub>4</sub> при 1220 К и мольном отношении трихлорсилана к водороду 1:15. С ростом температуры снижается интенсивность полос трихлорсилана и растет интенсивность полос поглощения HCl и SiCl<sub>4</sub>, концентрация которого становится соизмеримой с концентрацией непрореагировавшего трихлорсилана при T > 1320 К. Концентрация дихлорсилана растет до 1220 К, а затем снижается. Добавление в систему твердого кремния усложняет фазовый состав системы, однако, и в этом случае независимо от выбора кремнийсодержащего вещества процесс выделения кремния

оказывается более сложным, чем сумма реакций (5.1).

Процесс роста автоэпитаксиального слоя кремния из газовой фазы включает следующие основные элементарные стадии: массоперенос в газовой фазе и подвод исходных веществ к подложке; химические реакции на поверхности подложки; десорбцию продуктов химического взаимодействия с поверхности подложки; диффузию атомов кремния по поверхности подложки; встраивание атомов кремния в кристаллическую решетку растущего слоя. В зависимости от того, какая из перечисленных стадий является лимитирующей, кинетика процесса и структура осажденного слоя будут существенно различаться. Выделяют диффузионный и кинетический режимы роста. В первом случае лимитирующей стадией процесса является массоперенос в газовой фазе, и скорость роста слабо изменяется при изменении температуры.

Термин "диффузионный" в данном случае не является вполне корректным с точки зрения механизма процесса, так как массоперенос в газовой фазе осуществляется движением газа-носителя и конвективными потоками. Его использование основано на представлении о возникающем вблизи поверхности подложкодержателя в газовой фазе неподвижном пограничном слое, через который исходные вещества диффундируют к поверхности подложки, а продукты реакции в противоположном направлении.

Толщина пограничного слоя [265]:

$$Y = \sqrt{2Rx / Re} , \quad (5.2)$$

где  $R$  - радиус реактора,  $x$  - расстояние вдоль оси реактора,  $Re$  - число Рейнольдса. Скорость переноса молекул исходных веществ и продуктов реакции через пограничный слой определяется его толщиной, давлением в системе, концентрацией реагентов и температурой, причем температурная зависимость является относительно слабой и зависит от конкретных процессов переноса.

При кинетическом контроле роста слоя наиболее медленной элементарной стадией может быть химическая реакция или поверхностная диффузия и встраивание выделяющихся атомов кремния в кристаллическую решетку. В отличие от массопереноса в газовой фазе, скорости этих процессов имеют резко выраженную экспоненциальную зависимость от температуры. Различный характер температурных зависимостей элементарных процессов приводит к тому, что при низких температурах обычно преобладает кинетический контроль, а при высоких - диффузионный (рис. 5.4). Температура, при которой происходит смена основного механизма роста, зависит от используемого кремнийсодержащего вещества, давления в реакторе и других условий.

Для получения эпитаксиального слоя с высокой степенью структурного совершенства его осаждение целесообразно проводить в области диффузионного контроля. При этом в единицу времени к поверхности подходит такое количество молекул кремнийсодержащего соединения, что все образующиеся атомы кремния успевают встроиться в кристаллическую решетку, достигнув на поверхности растущего слоя позиций, где они будут обладать минимальной энергией. При проведении процесса в области кинетического контроля не все атомы кремния достигают таких положений. В связи с этим, в растущем слое формируются разнообразные структурные дефекты. При значительном превышении числа подводимых атомов кремния над количеством атомов, которые могут встроиться в решетку за то же время, происходит рост поликристаллического или аморфного слоя. Как правило, это имеет место при низких температурах или при высоком содержании кремнийсодержащего соединения в газовой фазе. Согласно [383] при температурах ниже 1070 К для всех типов процессов эпитаксиального осаждения (газовая эпитаксия, молекулярно-лучевая эпитаксия, эпитаксия при низком давлении и др.) наблюдается катастрофический рост концентрации дефектов.

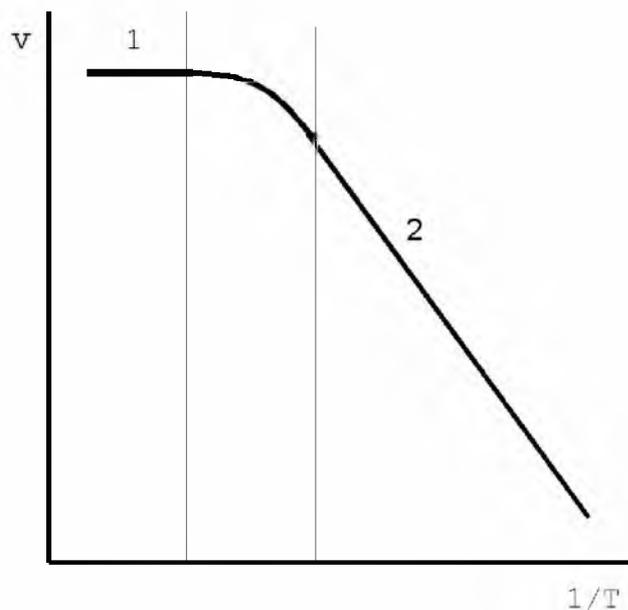


Рис. 5.4. Общий вид температурной зависимости скорости роста эпитаксиального слоя при газофазном осаждении: 1- область диффузионного контроля, 2- область кинетического контроля.

С другой стороны, высокая температура процесса способствует развитию пластической деформации, уменьшая критическое напряжение сдвига [16]. При этом может происходить генерация в растущем слое и подложке дислокаций и собственных точечных дефектов [16, 167], что значительно ухудшает характеристики получаемых приборов [384, 385]. В связи с этим целесообразно выбирать в качестве исходного соединения вещество, для которого переход от кинетической области контроля к диффузионной происходит при более низкой температуре. Однако, как указывалось выше, это не всегда возможно из-за ограничений, связанных со скоростью роста и требованиями к чистоте поверхности. Оптимальные условия осаждения эпитаксиальных слоев кремния при использовании различных источников приведены в таблице 5.1.

Табл. 5.1.

Оптимальные условия эпитаксиального осаждения кремния [265, 364].

Источник кремния	Скорость роста, мкм/мин	Температура, К	Концентрация окислителя, $10^{-4}$ %
$\text{SiCl}_4$	0,4 - 1,5	1420 - 1520	5 - 10
$\text{SiHCl}_3$	0,4 - 2,0	1370 - 1470	5 - 10
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	0,2 - 3,0	1270 - 1420	< 5
$\text{SiH}_4$	0,2 - 0,3	1220 - 1320	< 2

Скорость роста эпитаксиального слоя определяется главным образом температурой процесса, концентрацией кремнийсодержащего вещества и скоростью газового потока. Зависимость скорости роста от скорости газового потока является в широком диапазоне линейной [2], однако регулировать условия осаждения изменением скорости потока можно лишь в ограниченном интервале в связи с необходимостью обеспечения высокой однородности толщины растущего слоя и малого разброса ее значений между различными

структурами, получаемыми в едином технологическом процессе. Вместе с тем, зависимость скорости роста от скорости газового потока оказывается полезной, позволяя при оптимальном выборе угла наклона боковой грани подложкодержателя к его основанию (рис. 5.1) скомпенсировать изменение скорости роста, связанное с уменьшением концентрации источника кремния в газовом потоке при его движении вдоль подложкодержателя. Оптимальные температура и концентрация выбираются с учетом необходимости обеспечения требуемого уровня структурного совершенства слоя и максимальной производительности процесса.

Максимальная скорость роста эпитаксиального слоя кремния зависит от ориентации подложки, а ее соотношение для различных поверхностей составляет [2]:  $v_{(111)} : v_{(100)} : v_{(110)} = 1 : 1,7 : 2,0$ . Максимальная скорость роста зависит также от разориентации поверхности. Например, для идеально ориентированной плоскости (111) при хлоридном процессе она составляет 1,0 мкм/мин; при разориентировке 0,5 град - 1,5 мкм/мин, а при отклонении на 2 град. - 3,5 мкм/мин. Такие зависимости получены для больших содержаний  $\text{SiCl}_4$  в парогазовой смеси, при которых рост переходит в область кинетического контроля, и обусловлены изменением условий протекания поверхностных процессов. Понижение температуры процесса в этом случае должно было бы приводить к снижению максимальной скорости роста. Существенно иной характер температурной зависимости скорости роста наблюдается при проведении процесса в области диффузионного контроля. По данным [2, 265] (табл. 5.1) оптимальная температура роста эпитаксиального слоя при использовании различных источников кремния снижается в ряду тетрахлорид кремния - трихлорсилан - дихлорсилан. При этом максимальная скорость роста эпитаксиального слоя повышается при переходе от тетрахлорида кремния к трихлорсилану и от трихлорсилана к дихлорсилану.

На рис. 5.5 показана зависимость скорости роста эпитаксиального слоя от температуры осаждения и концентрации дихлорсилана в газовой фазе. Скорость роста определяли как отношение толщины эпитаксиального слоя к продолжительности осаждения. Толщину слоя определяли методом интерференции инфракрасного отражения. Продолжительность процесса составляла 10 - 30 мин. Видно, что для выбранных условий скорость роста практически не зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что процесс идет в области диффузионного контроля и наиболее медленной стадией является подвод молекул дихлорсилана к поверхности подложки.

В работе [364] нами было показано, что при осаждении слабелегированных эпитаксиальных слоев кремния водородным восстановлением трихлорсилана при температурах 1393 - 1453 К и дихлорсилана при температурах 1293 - 1373 К скорость роста линейно зависит от концентрации кремнийсодержащего компонента в парогазовой фазе (рис. 5.6). Кроме того, в интервале от 0,3 до 1 атм скорость роста эпитаксиального слоя для дихлорсиланового метода не зависит от давления в реакторе. Эти результаты находятся в соответствии с известными данными [2, 74, 265] и свидетельствуют о том, что процесс роста эпитаксиального слоя при выбранных условиях осаждения контролируется подводом кремнийсодержащего компонента к фронту кристаллизации. Вместе с тем, известно, что при высоком содержании кремнийсодержащего вещества в парогазовой фазе зависимость скорости роста от его концентрации становится немонотонной. В частности, для тетрахлорида кремния при концентрациях более 4 - 5 мол. % скорость роста эпитаксиального слоя начинает уменьшаться, а при более высоких концентрациях рост слоя сменяется его травлением [264].

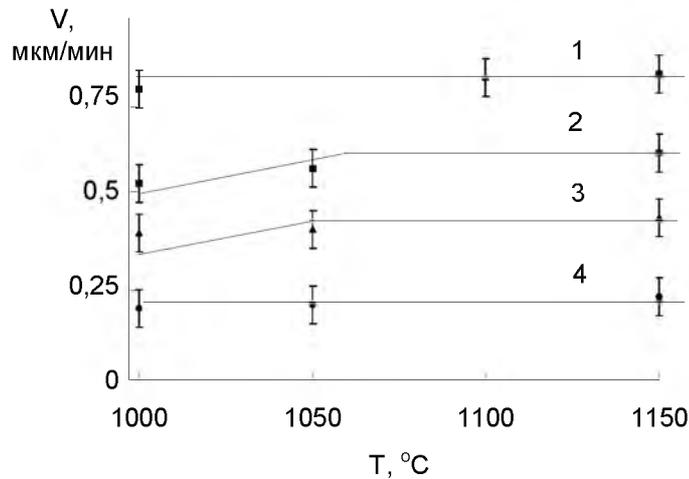


Рис.5.5. Зависимость скорости роста эпитаксиального слоя для дихлорсиланового процесса. Концентрация дихлорсилана: 1- 0,4 мол. %, 2 - 0,25 мол. %, 3- 0,15 мол. %, 4- 0,1 мол. %.

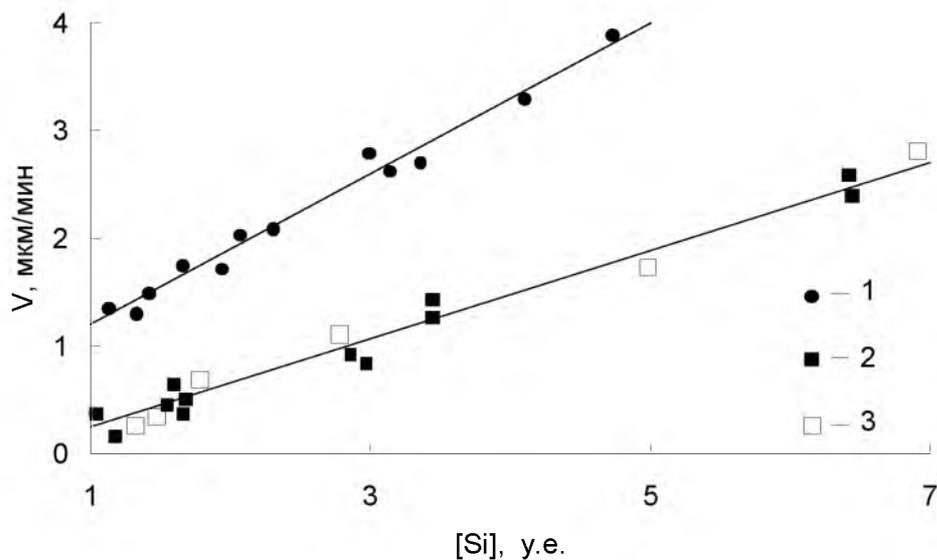


Рис. 5.6. Зависимость скорости роста эпитаксиального слоя от концентрации кремнийсодержащего вещества (1 -  $\text{SiHCl}_3$ ; 2,3 -  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) в газовой фазе при давлении в реакторе 1 атм (1, 2) и 0,3 атм (3).

При условиях, соответствующих данным таблицы 5.1, скорость роста эпитаксиального слоя, согласно полученным нами данным, не зависит от ориентации подложки (исследовали процессы роста эпитаксиальных слоев на подложках с ориентациями поверхности (100), (110) и (111)), а также от температуры процесса в интервалах 1390 - 1450 К для трихлорсиланового и 1290 - 1370 К для дихлорсиланового методов осаждения [364], что подтверждает вывод о протекании процесса в области диффузионного контроля. Выполненные нами исследования процессов роста эпитаксиальных слоев кремния показали также [364], что улучшение качества обработки рабочей и боковой поверхностей подложки сдвигает точку перехода процесса роста в область диффузионного контроля и позволяет дополнительно уменьшить температуру осаждения эпитаксиального слоя в трихлорсила-

новом и дихлорсилановом процессах на 50 - 100 К при одновременном снижении плотности дислокаций и дефектов упаковки в слое.

В [386] исследовано влияние легирования фосфором на скорость роста эпитаксиального слоя кремния в хлоридном процессе. Введение фосфора повышает энергию активации процесса по сравнению с ростом нелегированного слоя от 37,5 до 52,6 ккал/моль, и уменьшает при прочих равных условиях скорость роста при температурах ниже 1500 К. Температурная зависимость логарифма скорости роста для нелегированного кремния линейна в диапазоне 1270 - 1370 К, а затем постепенно выходит на насыщение. Для легированного зависимость линейна во всем исследованном диапазоне (1270 - 1500 К). Для легированного кремния скорость роста ниже во всем исследованном диапазоне концентраций хлорида кремния и рост слоя сменяется травлением при значительно более низких концентрациях (12 - 13 об.% для легированного и более 20 об.% для нелегированного слоя). Поскольку восстановление треххлористого фосфора водородом протекает значительно легче, чем восстановление тетрахлорида кремния, авторы предполагают, что в газовой фазе вблизи поверхности подложек будет находиться фосфорный пар и концентрация фосфора на поверхности будет определяться законами адсорбции. Имеющиеся оценки показывают, что фосфор поверхностно инактивен, то есть его поверхностная концентрация в адсорбированном слое должна быть невелика. Однако уменьшение в присутствии фосфора скорости роста указывает на то, что он замедляет некоторые поверхностные процессы при кинетическом контроле роста. Это может быть связано с ухудшением каталитической активности поверхности по отношению к процессам восстановления хлоридов и хлорсиланов, либо с адсорбцией атомов фосфора на ступеньках и в изломах ступенек поверхности. При высоких концентрациях фосфора снижение скорости роста в области диффузионного контроля процесса может быть обусловлено затруднением подвода реагентов к поверхности и отвода продуктов реакции. Вместе с тем, как следует из полученных данных, температура перехода в область диффузионного контроля при высоких концентрациях фосфора оказывается более высокой. Последний вывод подтверждается также данными [74], согласно которым, при осаждении сильнолегированных фосфором слоев кремния наблюдаются такие же изменения морфологии, как и при снижении температуры осаждения нелегированных слоев кремния.

Существенный прогресс в повышении однородности толщины и электрофизических параметров достигается за счет перехода к реакторам большого диаметра с усовершенствованной системой подачи парогазовой смеси. Как показывают полученные нами результаты [364], это позволяет примерно в 2 раза снизить средние значения разбросов толщины и удельного сопротивления. При проведении процессов в оптимальных условиях, соответствующих таблице 5.1, неоднородность толщины эпитаксиального слоя составляет 1 - 5 % (для диапазона толщин 7 - 100 мкм), а неоднородность удельного электрического сопротивления - 2 - 7 % (для диапазона 0,5 - 200 Ом·см). Нами была исследована однородность толщины эпитаксиальных слоев кремния, осаждаемых в трихлорсилановом процессе [43, 387]. Осаждение автоэпитаксиальных слоев толщиной 8 - 32 мкм с удельным электрическим сопротивлением 1 - 1000 Ом·см проводили описанным выше трихлорсилановым методом на подложках КЭС-0,01 (111) толщиной 350 - 500 мкм и диаметром 60 - 76 мм. Были исследованы горизонтальная и вертикальная неоднородности толщины по результатам измерений на 220 композициях, полученных в двух сериях из 26 и 29 процессов. В каждом процессе для осаждения эпитаксиального слоя использовали по четыре подложки, которые устанавливали друг под другом в одном вертикальном ряду. В каждой серии процессы выполнялись поочередно на двух реакторах типа Т-82. Измерения толщины выполняли методом спектроскопии инфракрасного отражения [388]. Для каждого образца выполняли замеры в 5 точках. Одна из них совпадала с центром образца, а остальные находились на вертикальном и горизонтальном диаметрах на расстоянии  $r/2$  от центра

( $r$  - диаметр подложки). Горизонтальную и вертикальную неоднородность определяли по формуле  $D = (d_{\max} - d_{\min})/2d_{\text{cp}}$ , где  $d_{\max}$ ,  $d_{\min}$  и  $d_{\text{cp}}$  - соответственно максимальное, минимальное и среднее значение толщины для соответствующего горизонтального или вертикального ряда.

В таблице 5.2 приведены результаты исследования вертикальной и горизонтальной неоднородности толщины эпитаксиального слоя. Как видно из представленных в ней данных, вертикальная неоднородность толщины эпитаксиальных слоев, полученных газофазным осаждением на реакторах Т-82, оказывается существенно более низкой, чем горизонтальная. Кроме того, вертикальная неоднородность на двух средних ярусах существенно ниже, чем на крайних.

На рисунке 5.7 показано распределение усредненных по всем образцам величин  $d/d_{\text{cp}}$  ( $d_{\text{cp}}$  - среднее значение толщины по пластине) для каждой из пяти точек, в которых проводились измерения. Как видно из данных, представленных в таблице и на рисунке, минимальные значения толщины осаждаемого слоя получаются в точках, которые расположены на вертикальном диаметре подложки. При этом разброс толщины вдоль вертикального диаметра относительно невелик. По мере удаления от него наблюдается резкое возрастание толщины слоя.

Табл.5.2.

Вертикальная и горизонтальная неоднородность толщины эпитаксиальных слоев кремния (нумерация ярусов идет сверху вниз)

Номер яруса	Вертикальная неоднородность	Горизонтальная неоднородность
1	$0,016 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,001$
2	$0,011 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,001$
3	$0,012 \pm 0,001$	$0,024 \pm 0,002$
4	$0,019 \pm 0,003$	$0,023 \pm 0,002$
Суммарная	$0,014 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,001$

Как указывалось выше, основными факторами, которые могут влиять на скорость роста и, следовательно, толщину эпитаксиального слоя, являются концентрация кремнийсодержащего вещества в парогазовой смеси, скорость ее перемещения относительно подложек, температура и структурное состояние поверхности. В реакторе типа Т-82 движение парогазовой смеси происходит сверху вниз, при этом уменьшение концентрации трихлорсилана вследствие кристаллизации кремния на подложках и подложкодержателе компенсируется увеличением в том же направлении скорости движения парогазовой смеси, вследствие уменьшения эффективного сечения реактора. Таким образом, первые два фактора должны приводить к появлению вертикальной неоднородности толщины эпитаксиального слоя. На рис. 5.8 показано, что для исследованных процессов действительно наблюдается зависимость средней толщины слоя от номера яруса подложкодержателя, на котором была установлена подложка. Однако, значительная горизонтальная неоднородность слоя на подложке должна иметь другое объяснение. Закономерное изменение структурного состояния подложки в определенном направлении представляется маловероятным.

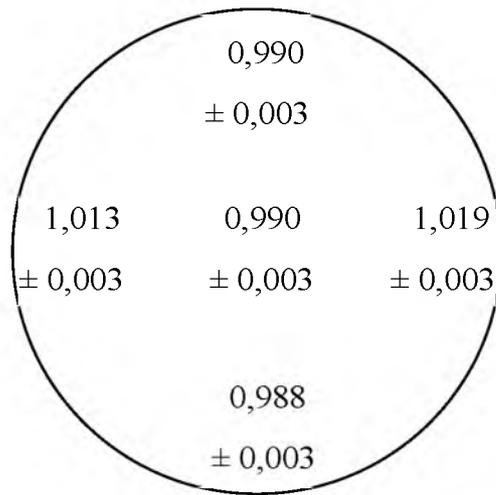


Рис. 5.7. Средняя неоднородность толщины эпитаксиального слоя

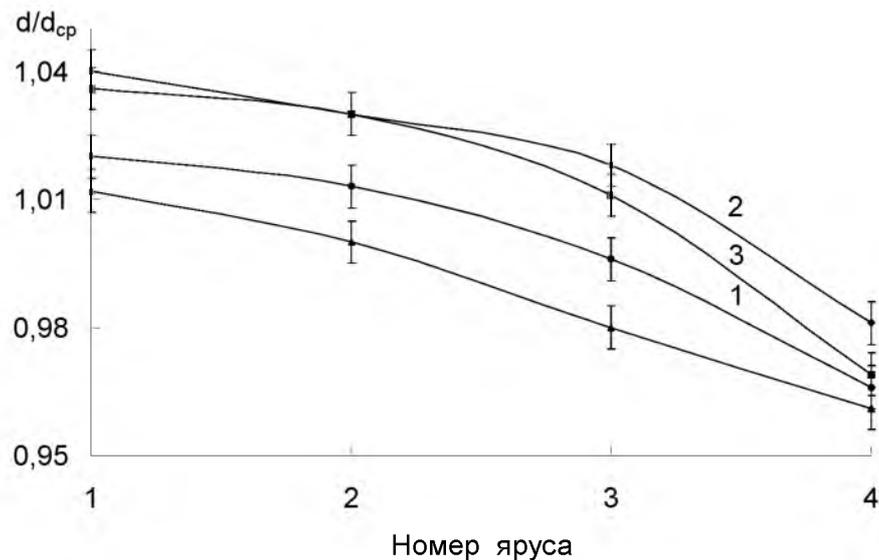


Рис. 5.8. Зависимость средней толщины эпитаксиального слоя от номера яруса подложкодержателя: 1 - все точки, 2- правые точки<sup>1</sup>, 3- левые точки, 4- центральные точки.

Основную роль в формировании горизонтальной неоднородности играет, по-видимому, искривление подложек под действием термоупругих напряжений [175]. Эти напряжения могут возникать как за счет неоднородности температуры поверхности подложкодержателя, так и за счет неплоскостности поверхности подложек, приводящей к локальным нарушениям их контакта с подложкодержателем и, следовательно, локальным изменениям температуры. Закономерный изгиб исходных подложек относительно вертикального диаметра маловероятен. С другой стороны, геометрия подложкодержателя (правильная вертикальная усеченная пирамида с малым углом наклона боковых граней) такова, что распределение температуры на боковой грани должно быть симметричным относительно ее оси симметрии, которая практически совпадает с вертикальным диамет-

<sup>1</sup> На рис. 5.8. "центральными" названы точки, расположенные на вертикальном диаметре, "правыми" и "левыми" - точки, лежащие на горизонтальном диаметре, соответственно, справа и слева от вертикального, как показано на рис. 5.7.

ром подложки. Таким образом, можно сделать вывод, что наиболее вероятной причиной возникновения горизонтальной неоднородности является неоднородное распределение температуры по поверхности подложкодержателя, приводящее к изгибу подложки относительно ее вертикального диаметра.

По мнению ряда специалистов [381, 389 - 391], рост автоэпитаксиального слоя кремния при хлоридном процессе протекает с участием жидкой фазы. Жидкая фаза может формироваться при конденсации пересыщенного пара кремния вблизи поверхности подложки, либо при расплавлении тройной эвтектики кремний - кислород - легирующий элемент, образование которой связано с присутствием на поверхности адсорбированной пленки окиси кремния, обогащенной другими примесями. В последнем случае выделяющийся в химической реакции кремний растворяется в жидкой фазе, а затем кристаллизуется на подложке из пересыщенного раствора. В соответствии с такой точкой зрения получение высококачественного эпитаксиального слоя оказывается возможным, если температура процесса превышает температуру образования жидкой эвтектики. В таблице 5.3 приведены температуры эвтектического превращения для некоторых двойных систем на основе кремния. Для некоторых систем (например, Si-Zn [16]) эвтектическое превращение может протекать уже при концентрациях примеси порядка  $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Учитывая, что для многокомпонентных систем температуры эвтектических превращений будут более низкими, чем для двойных, а также присутствие на поверхности подложек обогащенного различными примесями адсорбированного слоя, предположение о возможности наличия жидкой фазы следует считать вполне обоснованным. Это предположение подтверждается и некоторыми экспериментальными данными. Одной из особенностей кристаллизации кремния при хлоридной технологии является малое (порядка нескольких процентов) пересыщение [390]. В этих условиях гладкая грань совершенного кристалла может расти, если имеет место двумерное зарождение при малом значении краевой энергии зародыша. Снижение энергии может быть обусловлено наличием на поверхности плотного адсорбционного (квазижидкого) слоя. Согласно [391], как островковые, так и сплошные пленки кремния, осаждаемые в хлоридном процессе на окисленную или неокисленную поверхность кремния, на начальной стадии не имеют текстуры. В работе [392] отмечается наличие перегибов на зависимости скорости роста от температуры для слоев, легированных фосфором и мышьяком при температурах плавления соответствующих эвтектик.

Рассматриваемая модель не объясняет, однако, почему оказывается возможным существование оксидной пленки после высокотемпературного прогрева в атмосфере водорода или его смеси с хлористым водородом, который предшествует осаждению эпитаксиального слоя. Согласно [391], имеется различие в механизме начальных стадий роста поликристаллического кремния на окисленных и неокисленных подложках: при осаждении на окисленную поверхность при толщине осажденного слоя менее 3 мкм получают островковые пленки, а при осаждении на неокисленную поверхность сразу растет сплошная пленка. Существенное влияние жидкой эвтектики на эпитаксиальный рост маловероятно также и по той причине, что до настоящего времени не выявлено качественных различий в кинетике и механизмах роста эпитаксиального слоя при использовании в качестве исходных веществ тетрахлорида кремния, трихлорсилана и дихлорсилана, хотя температуры при этих процессах могут быть как выше, так и ниже температуры появления жидкой эвтектики. Вместе с тем, нельзя исключить возможность образования включений жидкой фазы в объеме подложки за счет локальных скоплений примесей со сравнительно малыми коэффициентами диффузии. Такое предположение подтверждается имеющимися данными о существовании капель жидкой фазы в монокристаллах кремния при температурах ниже температуры плавления [175]. В этом случае должны наблюдаться повышенные концентрации структурных дефектов как в подложке, так и в выросшем на ней эпитаксиальном слое. Согласно существующим представлениям, включения жидкой фазы, существующие

при предплавильных температурах, являются одним из наиболее вероятных источников образования микродефектов в бездислокационном кремнии [175, 261].

Табл. 5.3.

Температуры эвтектического превращения в двойных системах на основе кремния.

Примесь	Температура превращения, К	Источник
Al	850	34, 161
In	429	8, 397
Sb	903	397
P	1404	16
As	1346	16
O	1523	16
Au	638 - 643	16, 398
Cu	1075	16
Zn	693	16
Ni	1266	16
Fe	1480	399

Высокое морфологическое и структурное совершенство эпитаксиального слоя при газофазной эпитаксии можно получить лишь в случае устойчивого роста регулярной ступенчатой структуры на вицинальной ростовой поверхности [393]. Устойчивость роста достигается в очень узких диапазонах составов парогазовой смеси при наличии регулярных атомных ступеней на поверхности подложки. Такие ступени можно получить травлением в смеси водорода и хлористого водорода подложек, поверхность которых отклонена от плоскостей типа (111) на угол около  $3^\circ$  по азимутам [112], [112], [110], [123] и [132]. Однако для двух последних типов разориентации поверхности реализовать механизм устойчивого роста при осаждении из тетрахлорида кремния авторам [393] не удалось.

На рис. 5.9 показана полученная нами зависимость скорости травления от концентрации хлористого водорода в газовой фазе для подложек с различной ориентацией поверхности. Исследование процессов роста и легирования слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния проводили на установке Т-82. Перед осаждением эпитаксиального слоя проводилось травление кремниевых подложек газовой смесью водорода и хлористого водорода для удаления приповерхностных окисла и нарушенного слоя. Скорость травления принимали равной отношению изменения толщины пластины к времени травления. Продолжительность травления составляла 1500 - 2000 с. Толщину пластины определяли в пяти точках механическим индикатором с погрешностью  $\pm 1$  мкм, а затем усредняли полученные значения. Как видно из приведенных на рис. 5.9 данных, скорость травления для исследованного диапазона пропорциональна концентрации хлористого водорода и не зависит от ориентации поверхности подложки. Это свидетельствует о том, что процесс травления протекает в области диффузионного контроля.

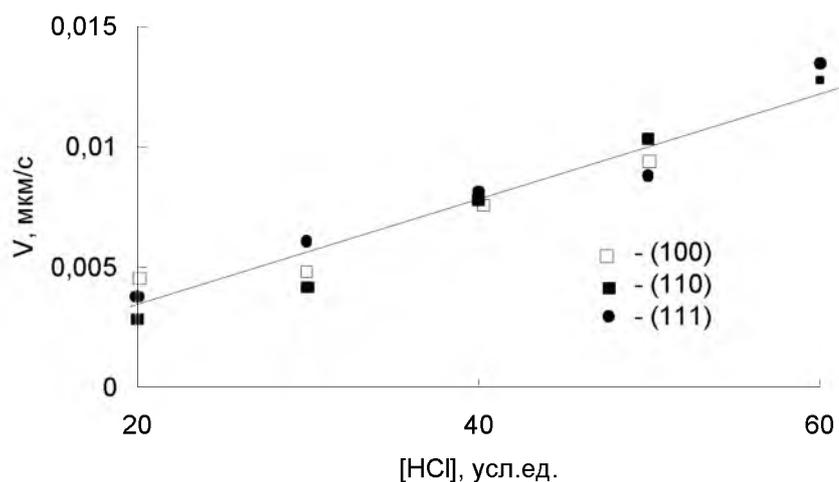


Рис. 5.9. Зависимость скорости газового травления кремниевых подложек от ориентации их поверхности и концентрации хлористого водорода

Механизм легирования эпитаксиального слоя мышьяком из арсина в процессе газофазного осаждения включает [265] следующие элементарные процессы: принудительный массоперенос молекул арсина от входа в реактор к области роста; массоперенос молекул арсина из основного газового потока через пограничный слой к поверхности, на которой происходит эпитаксиальный рост; образование из молекул арсина при газофазных химических реакциях нескольких различных мышьяксодержащих частиц; адсорбцию мышьяксодержащих частиц на террасах растущей поверхности; химическую диссоциацию мышьяксодержащих частиц на As и H в адсорбированном слое, при этом частицы  $AsH^3$ , As и H занимают адсорбционные места на поверхности террас и способны двигаться по ней; диффузию адсорбированных атомов мышьяка по поверхности и их встраивание в растущий слой на ступеньках и узлах моноатомных слоев; зарастание встроженных в решетку атомов мышьяка за счет последующего подхода атомов кремния в процессе эпитаксиального роста; десорбцию водорода и других частиц с поверхности. Аналогичные элементарные процессы протекают и при использовании для легирования эпитаксиального слоя других соединений.

Как указывалось выше типичные значения неоднородности удельного электросопротивления эпитаксиального слоя обычно несколько выше, чем неоднородность его толщины. Это можно было бы объяснить флуктуациями концентрации легирующего компонента в газовой фазе. Однако есть ряд фактов, позволяющих предположить, что имеются и другие причины повышенной неоднородности удельного сопротивления. Согласно [365], коэффициент распределения фосфора при силановом процессе существенно изменяется при повышении температуры от 1300 до 1400 К, что объясняется заметным повышением скорости испарения фосфора с поверхности. Можно предположить, что при одинаковых значениях внешних параметров условия протекания процесса легирования эпитаксиального слоя более далеки от области диффузионного контроля, чем условия процесса роста слоя.

Нами были исследованы [364] зависимости удельного электрического сопротивления эпитаксиальных слоев, осаждаемых в трихлорсилановом и дихлорсилановом процессах на подложках КДБ-10 от содержания фосфина в газовой фазе. Величину удельного сопротивления определяли четырехзондовым методом. Было показано, что удельное электросопротивление эпитаксиального слоя нелинейно уменьшается с ростом концентрации фосфина в газовой фазе (рис. 5.10). При одних и тех же концентрациях удельное сопротивление слоя, осаждаемого из трихлорсилана, оказывается, как правило, выше, чем для слоя, осаждаемого из дихлорсилана. В последнем случае, кроме того, удельное электросо-

противление слоя при прочих равных условиях оказывается более низким, если процесс проводится при пониженном давлении. Это противоречит данным приводимым в [265], согласно которым понижение давления в реакторе приводит к уменьшению вертикального и бокового автолегирования и повышению удельного сопротивления эпитаксиального слоя. Однако следует отметить, что результаты [265] для другой легирующей примеси и существенно меньших толщин (до 2 мкм) и, вероятно, других условий проведения процесса.

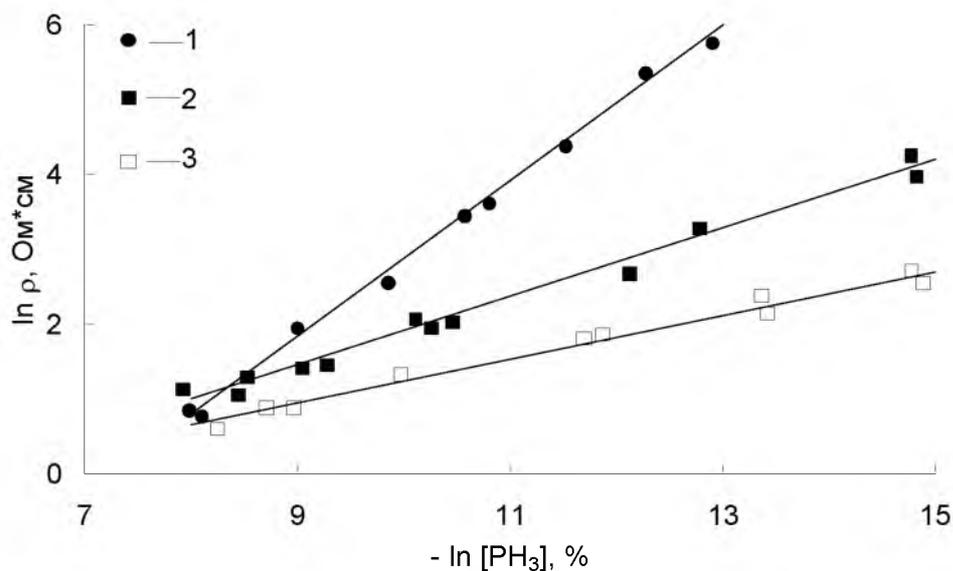


Рис. 5.10. Зависимость удельного электросопротивления эпитаксиальных слоев, полученных газозафазным осаждением, от концентрации фосфина. Обозначения соответствуют рис. 5.6.

На рис. 5.11 показана связь между концентрациями фосфора в газовой и твердой фазах. Как видно из представленных данных, коэффициент распределения фосфора при малых концентрациях ниже единицы, причем величина отклонения увеличивается с уменьшением уровня легирования слоя. Аналогичный результат получили авторы [580] при исследовании процессов осаждения эпитаксиальных слоев германия, из смеси тетрахлорида германия и бромид бора. В нашем случае наиболее вероятной причиной малых значений коэффициента распределения может быть большая вероятность испарения фосфора с поверхности при высоких температурах подложек. Это согласуется с данными [365] о малой величине и существенной зависимости коэффициента распределения фосфора от температуры при осаждении эпитаксиальных слоев кремния силановым методом, данными [394] о зависимости коэффициентов распределения примесей от температуры и результатами [398], где показано, что при низкотемпературной (820 К) газозафазной эпитаксии, когда испарение примеси с поверхности незначительно, концентрация бора в слое линейно связана с его концентрацией в газовой фазе. В то же время при осаждении слоев  $Si<Ge>$  из газовой смеси  $SiH_4$  и  $GeH_4$  концентрации германия в твердой фазе и в газе совпадают [220].

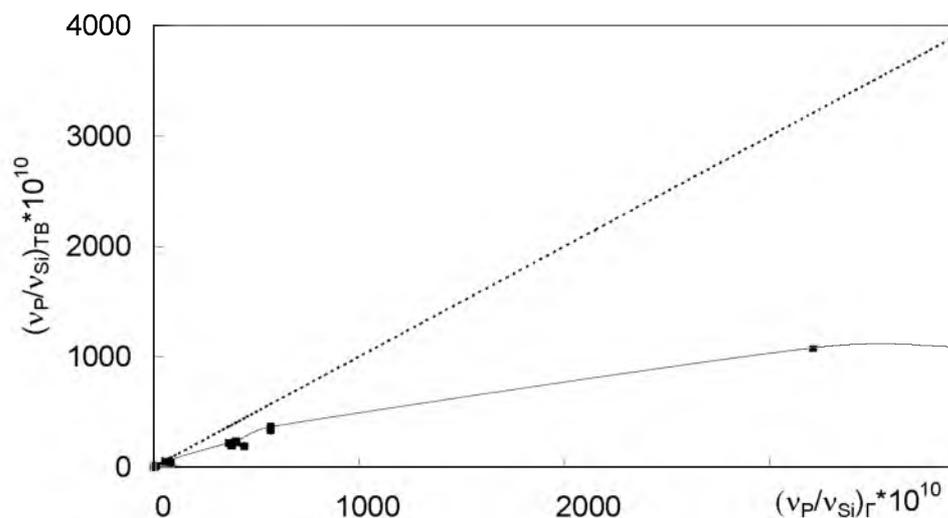


Рис. 5.11. Взаимосвязь концентраций фосфора в газовой и твердой фазе для процесса осаждения эпитаксиальных слоев кремния трихлорсилановым методом.

Приведенные данные позволяют предположить, что используемые для легирования слоя реакции протекают не в области диффузионного контроля, а в кинетической или переходной (диффузионно-кинетической) области, что может приводить к существенному влиянию неоднородности распределения температур по подложке на однородность электрофизических параметров [43]. Этот вывод подтверждается результатами работы [395], в которой при газофазном осаждении эпитаксиальных слоев кремния, легированных одновременно титаном и германием, обнаружена зависимость содержания титана в слое от концентрации германия при постоянном содержании  $TiCl_4$  в газовой фазе, а также многочисленными данными [360, 363, 381], свидетельствующими о том, что неоднородность удельного электросопротивления слаболегированного эпитаксиального слоя обычно бывает выше неоднородности его толщины. Повышение температуры процесса в данном случае не может быть использовано для перевода процесса роста слоя в область диффузионного контроля, так как оно приведет к существенному уширению концентрационной переходной области и развитию процессов генерации и скольжения дислокаций. Наиболее перспективным путем решения проблемы представляется использование фотохимических технологий, позволяющих путем подбора соответствующей длины волны излучения селективно ускорить наиболее медленные из элементарных процессов, происходящих при легировании, и перевести легирование в область диффузионного контроля.

Неоднородность удельного электросопротивления по поверхности эпитаксиального слоя и разброс его значений между слоями, осаждавшимися в одном процессе немонотонно зависят от соответствующих средних значений (рис. 5.12, 5.13). Это может объясняться, в первую очередь, трудностью регулирования концентрации легирующего вещества в области высоких и низких концентраций. В области высоких концентраций дополнительной причиной возрастания неоднородности и разброса удельного электросопротивления может быть возрастание роли поверхностных процессов, в результате смещения реакции легирования в область кинетического контроля.

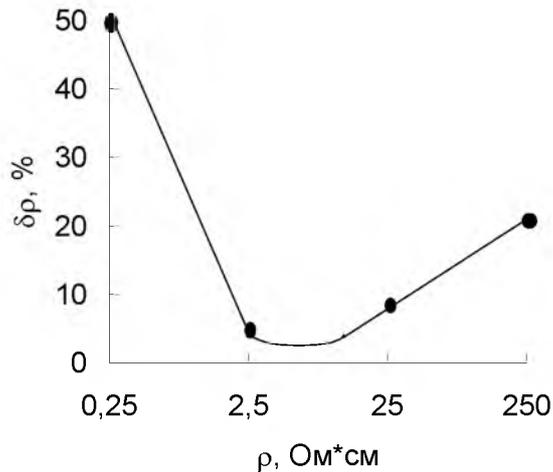


Рис. 5.12. Взаимосвязь неоднородности величины удельного сопротивления эпитаксиального слоя со средней величиной УЭС слоя.

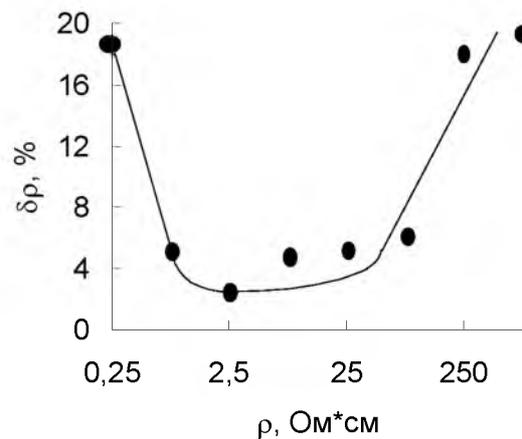


Рис. 5.13. Взаимосвязь разброса УЭС эпитаксиальных слоев, осажденных в одном процессе на различных ярусах подложкодержателя со средней величиной УЭС в процессе.

Существенную роль в процессе легирования эпитаксиальных слоев кремния, осаждаемых на сильнолегированных подложках, играет процесс автолегирования, приводящий к загрязнению слоя примесями, поступающими из подложки, и уширению концентрационной переходной области между эпитаксиальным слоем и подложкой [313]. Существуют [394] три основных механизма автолегирования - твердофазная диффузия примесей из подложки, перенос примесей с обратной стороны подложки к растущему слою через газовую фазу и перенос от наружной поверхности подложки (или пленки) в газовую фазу с последующим попаданием примеси в растущий слой. В двух последних случаях автолегирование происходит в результате трех последовательных процессов: травления подложки, смешения продуктов травления с газовой фазой и последующего роста из газовой фазы. Для уменьшения автолегирования рекомендуется покрытие обратной стороны подложки слоем монокристаллического кремния, что дает лучшие результаты, чем ее маскировка поликремнием или оксидом кремния [375], а также проведение процесса при низком ( $3 \cdot 10^3 - 10^4$  Па) давлении [284]. Влияние температуры на процесс автолегирования неоднозначно из-за конкуренции процессов адсорбции и десорбции примесей на поверхности. В частности, автолегирование бором уменьшается при понижении температуры осаждения слоя, а автолегирование мышьяком - при ее повышении [265].

В [396] показано, что на структурное совершенство и однородность свойств автоэпитаксиальных слоев кремния существенное влияние может оказывать также характер массопереноса в газовой фазе. Проведение процесса в условиях микрогравитации позволяет при прочих равных условиях значительно повысить однородность толщины и удельного сопротивления осажденного слоя, а также уменьшить концентрацию структурных дефектов за счет преобладания диффузионного механизма массопереноса в газовой фазе.

### 5.3. Особенности автолегирования при росте слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния

Осаждение слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния имеет ряд особенностей по сравнению с процессами роста более легированных кристаллов и предъявляет дополнительные требования к используемым материалам и оборудованию. Полученные нами в работе [400] результаты свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях удельное электросопротивление осаждаемого слоя зависит от его толщины и типа реактора. Значения удельного электросопротивления автоэпитаксиальных слоев кремния толщиной 15 - 30 мкм, полученных в реакторах Т-82, Слой-202 и УНЭС-2ПК-А при фоновых (без введения легирующей добавки) процессах, представлены в табл. 5.4. Основное (с точки зрения возможности неконтролируемого загрязнения слоя) различие указанных установок состоит в том, что в УНЭС-2ПК-А используется металлический реактор, а в Т-82 и Слой-202 - кварцевый. Междоузельные атомы железа в кремнии являются глубоководными донорами [401]. Для слаболегированного слоя с электронным типом проводимости введение глубоководных доноров будет не только оказывать влияние на время жизни неравновесных носителей, но может также приводить к снижению удельного электросопротивления слоя.

Табл. 5.4.

Фоновое удельное электросопротивление ( $УЭС$ ) эпитаксиального слоя при осаждении в реакторах различного типа ( $Ом \cdot см$ ) [402].

Тип реактора	Фоновое $УЭС$ , $Ом \cdot см$
Т - 82	500 - 600
Слой - 202	100 - 200
УНЭС - 2ПК - А	50 - 100

Кроме того, в установке Т-82 применяются более чистые кварц и графитовая оснастка, а используемые для подвода реагентов трубопроводы изготовлены из материала менее склонного к адсорбции проходящих через него газов, чем в установке Слой-202. Для эпитаксиальных слоев, осаждавшихся на установке Слой-202, нами было показано также [400] наличие связи между величиной фонового удельного электросопротивления и толщиной слоя. Полученные результаты представлены в таблице 5.5. Как видно из таблицы, рост толщины эпитаксиального слоя приводит к заметному росту его фонового удельного электросопротивления.

Табл. 5.5.

Величина фонового удельного электросопротивления эпитаксиальных слоев различной толщины [400].

$d$ , мкм	$УЭС$ , $Ом \cdot см$
15 - 30	100 - 200
80 - 100	200 - 250
250 - 300	400 - 500

Выполненное нами сопоставление параметров слаболегированных слоев кремния, осаждаемых на подложках с различным уровнем легирования [400], показало, что величины удельного электросопротивления слоев оказываются разными (рис. 5.14, 5.15), причем их различие может достигать 1 - 2 порядков. В отдельных случаях при высоких (более 5

кОм·см для p-n композиций) значениях удельного электросопротивления нами наблюдался рост эпитаксиальных слоев с различным типом проводимости при осаждении их в одном процессе на расположенных рядом друг с другом подложках, изготовленных из кристаллов кремния с различным типом электропроводности. На пластинах КЭС-0,01 в этом случае рос слой с проводимостью электронного типа, а эпитаксиальный слой, сформированный на пластинах КДБ-10, имел проводимость дырочного типа.

Зависимость типа и концентрации носителей в эпитаксиальном слое от типа и концентрации легирующей примеси в подложке наблюдали ранее авторы [365, 402], при этом они отмечали, что одновременно с ростом эпитаксиального слоя происходило травление обратной стороны подложки. В связи с этим авторы [365, 402] предположили, что различие удельных сопротивлений эпитаксиальных слоев, которые осаждали на подложках различного типа, обусловлена испарением легирующей примеси с обратной стороны подложки и последующим встраиванием ее в растущий слой. Такое объяснение не может быть принято для объяснения полученных в нашей работе результатов. В нашей работе пластину КДБ-10 устанавливали на одном из средних ярусов подложкодержателя (рис. 5.1). Пластины КЭС-0,01 устанавливали либо в соседней ячейке того же яруса, если такая пластина была одна, во всех оставшихся ячейках этого яруса или во всех оставшихся ячейках подложкодержателя. В двух первых случаях испаряющаяся с обратной стороны подложки примесь увлекалась газовым потоком вниз и не должна была попадать на остальные подложки. Для третьего варианта расположения подложек, можно ожидать влияния испаряющейся примеси на изменение средней величины удельного сопротивления слоя для подложек, располагавшихся на различных ярусах, но для подложек разного типа, находящихся на одном ярусе, величина удельного сопротивления слоя должна быть одинаковой.

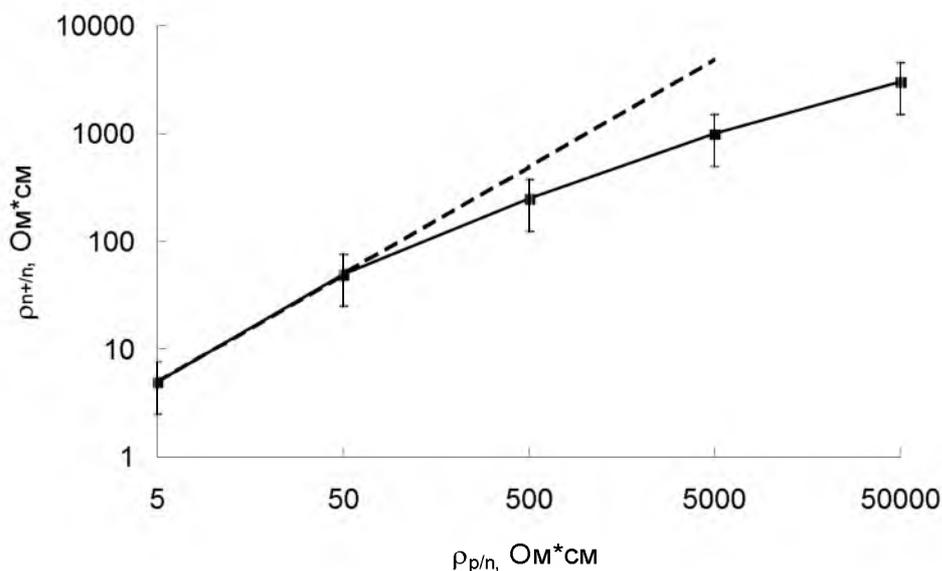


Рис. 5.14. Взаимосвязь удельного электрического сопротивления эпитаксиальных слоев, осажденных в одном процессе на подложках КДБ-10 ( $\rho_{p/n}$ ) и КЭС-0,01 ( $\rho_{n+/n}$ ).

Кроме того, в нашем случае осаждение проводилось на подложкодержателе, покрытом толстым (10 - 15 мкм) слоем нелегированного кремния, который в процессе осаждения эпитаксиального слоя переходил на обратную сторону подложки, что, согласно [403], должно подавлять испарение примеси с обратной стороны подложки. Следует отметить также, что в нашей работе взаимосвязь удельных сопротивлений подложки и слоя начинала проявляться при значительно меньших уровнях легирования эпитаксиального

слоя, чем в [365, 402]. Дополнительным подтверждением того, что автолегирование осуществляется за счет испарения примеси со стороны растущего слоя, является то, что различие удельных сопротивлений слаболегированных эпитаксиальных слоев, наблюдается даже в том случае, когда на подложкодержателе устанавливали по одной подложке КЭС-0,01 и КДБ-10, располагая их в одном горизонтальном ряду. Это исключало влияние примесей, испарявшихся с обратной стороны подложек. Различие удельных сопротивлений в этом случае наблюдалось при  $\rho \geq 15-20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

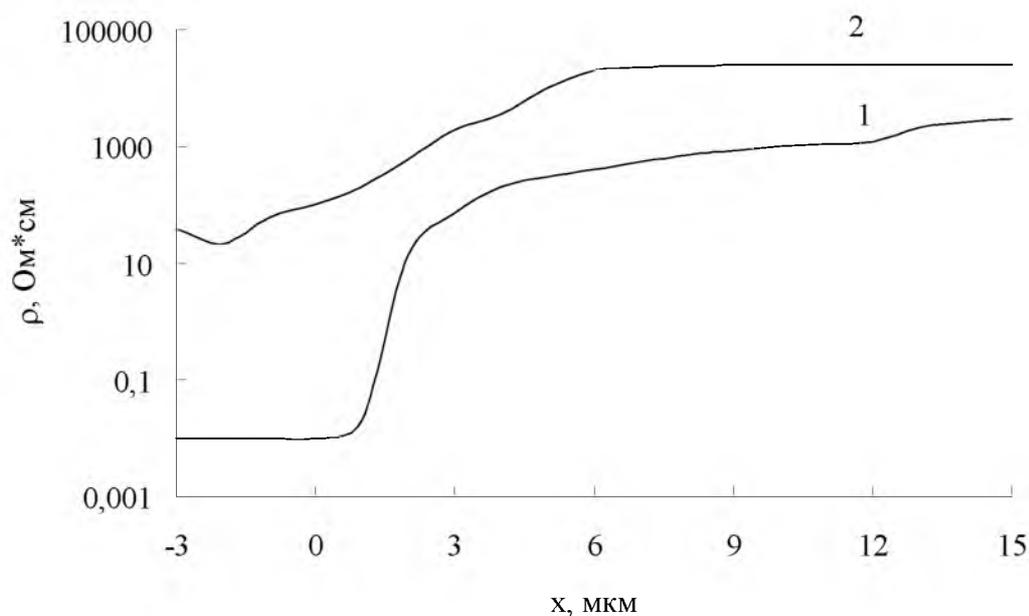


Рис. 5.15. Профили удельного электрического сопротивления композиций, полученных осаждением в одном процессе эпитаксиального слоя кремния на подложках КЭС-0,01 (1) и КДБ-10 (2).

Увеличение числа установленных на подложкодержателе пластин КЭС-0,01 приводило к повышению величины удельного сопротивления, начиная с которого его значения для слоев, сформированных на пластинах КЭС-0,01 и КДБ-10 начинали различаться. Так, приведенные на рисунках 5.14, 5.15 данные получены для случая, когда на среднем ярусе подложкодержателя устанавливалась одна пластина КДБ-10, а все остальные ячейки (49 шт.) были заняты пластинами КЭС-10.

Мы считаем, что наблюдаемое повышение величины фонового удельного электро-сопротивления с ростом толщины слоя и различие удельных сопротивлений слоев, осаждаемых на подложках различного типа, могут быть объяснены особенностями процесса автолегирования. По нашему мнению, наряду с обычными [265, 313] механизмами - диффузией примеси из сильнолегированного слоя и ее испарением с обратной стороны подложки, при осаждении слаболегированного слоя необходимо учитывать также испарение примеси со стороны осаждаемого слоя (рис. 5.16), приводящее к обогащению приповерхностной области газовой фазы. Согласно [404], реализация этого механизма возможна, если подавляется перенос примеси с обратной стороны подложки, что может быть осуществлено маскированием обратной стороны оксидом кремния, поликремнием или нелегированным монокристаллическим слоем, либо осаждением толстого нелегированного слоя на поверхности подложкодержателя [265, 403, 404].

Предположение о том, что основными механизмами автолегирования являются твердотельная диффузия примеси из сильнолегированной подложки в слаболегированный

эпитаксиальный слой и испарение примеси из подложки со стороны растущего слоя [43, 364], формирование в газовой фазе у поверхности подложки обогащенного примесью тонкого приповерхностного слоя и последующее встраивание примеси в решетку эпитаксиального слоя, позволяет объяснить наблюдаемые влияния различных факторов на величину удельного электросопротивления слаболегированных и нелегированных эпитаксиальных слоев кремния. Количество примеси, испаряющейся с поверхности подложки со стороны растущего эпитаксиального слоя, растет с ростом ее поверхностной концентрации. По мере увеличения толщины слоя концентрация примеси в нем будет снижаться.

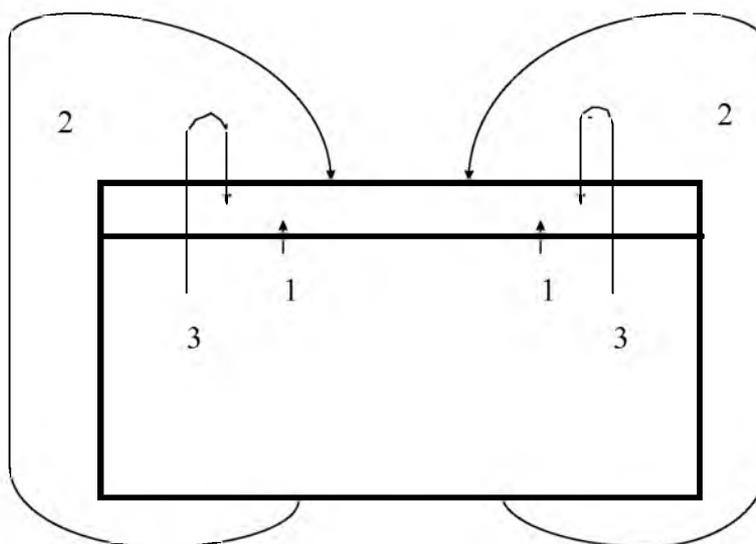


Рис. 5.16. Механизмы автолегирования при газофазном осаждении автоэпитаксиальных слоев кремния: 1- диффузия из подложки через твердую фазу, 2- перенос с обратной стороны подложки через газовую фазу, 3- перенос примеси, испаряющейся с рабочей стороны подложки через газовую фазу.

Это приведет к снижению концентрации примеси в приповерхностном слое газовой фазы и, следовательно, к дальнейшему уменьшению концентрации примеси в слое по мере увеличения его толщины. В результате более толстый слой будет иметь более высокое удельное сопротивление. Величина удельного электросопротивления эпитаксиального слоя, осаждаемого из специально не легированной газовой фазы, будет при таком механизме определяться концентрацией примеси в подложке, на которой он растет, что и имеет место в действительности.

Еще одна особенность процесса автолегирования при росте слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремниевых композиций была обнаружена нами при анализе средних значений удельного электросопротивления слоев, осаждаемых в одном процессе на пластинах, расположенных на различных ярусах подложкодержателя. Полученные результаты (рис. 5.17) свидетельствуют о том, что, начиная с величин 10 - 100 Ом·см, наблюдается систематическое уменьшение величины удельного электросопротивления, в направлении от верхнего яруса к нижнему, то есть в направлении движения газового потока в реакторе. Это может быть вызвано двумя факторами - повышением в том же направлении концентрации легирующей примеси в газовой фазе, связанном с малыми значениями коэффициента распределения, и с переносом испаряющихся из подложек (в том числе с обратной стороны) примесных атомов. Первый механизм не позволяет объяснить зависимость эффекта от величины удельного электросопротивления осаждаемого слоя, поэтому, испарение примеси из подложки является, по-видимому, основным фактором.

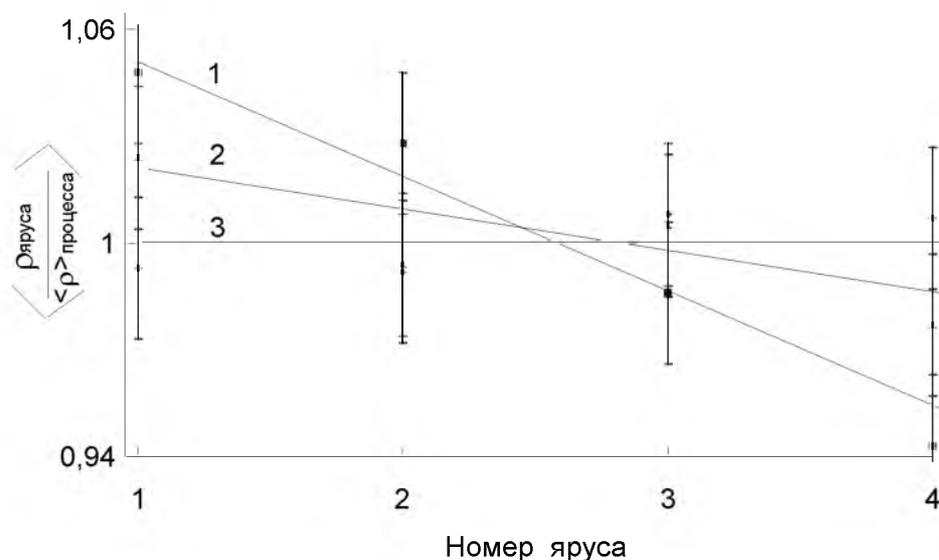


Рис. 5.17. Изменение удельного электросопротивления эпитаксиальных слоев вдоль подложкодержателя (группы композиций со средней величиной УЭС эпитаксиального слоя 90 - 900 Ом·см (1); 10-90 Ом·см (2); 0,6-10 Ом·см (3)).

Особенностью процесса автолегирования при росте слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремниевых композиций является также возможность диффузии из подложки наряду с легирующей также и фоновых примесей с более высокими коэффициентами диффузии. Необходимость учета этого механизма подтверждается формированием прослоек с проводимостью противоположного типа в  $n^+-n$  и  $p^+-p$  кремниевых и германиевых композициях, а также наблюдаемыми в ряде случаев аномально широкими переходными областями в эпитаксиальных композициях со слаболегированным слоем, осажденным на сильнолегированных подложках. Последние не могут быть объяснены только диффузионным перераспределением легирующего элемента. Более подробно этот механизм автолегирования будет рассмотрен ниже в разделе 6.

#### 5.4. Альтернативные методы эпитаксиального осаждения кремния

Метод газофазного осаждения в ряде случаев не обеспечивает достижения требуемых параметров слаболегированного слоя. Наиболее часто его ограничения проявляются при получении слоев толщиной менее 1 мкм. В связи с этим ведется разработка альтернативных методов, основанных на осаждении эпитаксиального слоя из жидкой фазы, молекулярных (атомных) пучков либо перекристаллизации первоначально поликристаллического или аморфного слоя. Их основным достоинством является проведение процесса при более низких по сравнению с газофазной эпитаксией температурах и, как следствие, сужение концентрационных переходных областей между сильнолегированным и слаболегированными слоями. Согласно [383] минимальная ширина концентрационного перехода при разнице концентраций примеси в подложке и слое в два порядка составляет: 0,3 мкм при температуре процесса 1370 К, 0,1 мкм при 1170 К и 0,05 мкм при 1020 К.

Метод жидкофазной эпитаксии является экологически более чистым по сравнению с газофазной эпитаксией. В эпитаксии кремния он пока применяется ограниченно, в основном, для получения слоев, легированных оловом, и варизонных слоев кремний - германий, однако ведется разработки технологических процессов получения кремниевых эпитаксиальных структур различного назначения. В [405] показана возможность использования

метода жидкофазной эпитаксии для получения эпитаксиальных слоев кремния толщиной 2-350 мкм в условиях серийного производства. Сущность этого метода состоит в осаждении эпитаксиального слоя на монокристаллической подложке из пересыщенного раствора полупроводникового материала в металлическом расплаве [264, 405, 406]. При этом происходит выделение полупроводника из расплава и кристаллизация его на подложке. Для получения жидкой фазы обычно используют легкоплавкие эвтектики типа Al-Si, Au-Si и другие [360]. Получаемый слой дополнительно легируется атомами растворителя и содержащихся в нем примесей [406], что, как правило, нежелательно. Выбор в качестве растворителя легкоплавких веществ, например галлия, олова, индия и других, позволяет понизить температуру процесса, повысить чистоту осаждаемого слоя и уменьшить концентрацию вакансий в нём [407, 408]. В частности, осаждение эпитаксиального слоя из расплава индия, обогащенного кремнием, может проводиться при температуре 1220 К. Исследование распределения примесей и структурного совершенства эпитаксиальных слоев осажденных из растворов-расплавов кремний-олово [576] показало, что распределение олова и кислорода в слое неравномерно. В частности, имеются области диаметром до 50 мкм с концентрацией олова до  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Средняя плотность дислокаций составляет  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . При этом они образуют вытянутые скопления шириной до 50 мкм, в которых их плотность достигает  $8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Введение в раствор-расплав иттербия при концентрациях до 0,1 мас. % позволяет понизить температуру процесса при сохранении хороших планарности границы раздела и морфологии поверхности. Одновременно повышается однородность распределения олова в эпитаксиальном слое и снижается содержание в нем кислорода и азота. При более высоких концентрациях иттербия он образует в эпитаксиальном слое преципитаты размером до 10 мкм, а морфология поверхности начинает ухудшаться. Метод жидкофазной эпитаксии позволяет получать слои, легированные эрбием, представляющие большой интерес для современной оптоэлектроники [409]. Возможно [360] сочетание методов жидкофазной и газофазной эпитаксии. В этом случае на поверхность подложки наносят тонкий слой металла, образующего в условиях газофазного осаждения жидкую фазу эвтектического состава, что позволяет снизить температуру эпитаксии. Толщина слоя расплава не превышает 1 мкм, поэтому он практически не влияет на скорость роста.

Молекулярно-лучевая эпитаксия основана на взаимодействии нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой. Процесс молекулярно-лучевой эпитаксии состоит в распылении или испарении источников компонентов эпитаксиального слоя, переносе их в условиях высокого вакуума к поверхности подложки, конденсации и последующей кристаллизации на ней [264, 360, 410]. Этот метод используется при получении субмикронных слоев кремния и полупроводниковых соединений. Осаждение эпитаксиальных слоев кремния проводят при температуре подложки 500 - 1100 К в вакууме порядка  $2 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-8}$  Па, при этом скорость роста составляет 0,002 - 0,3 мкм/мин [264, 410, 411]. Достоинствами молекулярно-лучевой эпитаксии являются возможность создания очень резких концентрационных переходов на границах раздела, многослойных композиций, а также получения заданных профилей распределения примесей по толщине [411, 412]. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках с концентрацией бора до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  могут быть сформированы слои n- и p- кремния с концентрацией легирующей примеси до  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  и шириной переходной области 0,5 - 1 мкм [412]. Получаемые слои, как правило, имеют высокое содержание фоновых примесей и структурных дефектов. Минимальные достигаемые концентрации фоновых мелких доноров и акцепторов составляют  $(2 - 4) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и возрастают с увеличением скорости осаждения слоя и уменьшением температуры подложки [413]. Концентрация структурных дефектов зависит от температуры и угла разориентации подложки [414]. Согласно [410], плотности дислокаций и дефектов упаковки при молекулярно-лучевой эпитаксии почти на порядок выше, чем при

газофазной эпитаксии кремния.

Твердофазная эпитаксия протекает при отжиге поликристаллических или аморфных слоев кремния. Проведение процесса возможно при относительно низких (720 - 1070 К) температурах [264, 415, 416], что позволяет получать очень резкие переходы на границах раздела. В частности, в работах [417, 418] показано, что эпитаксиальные слои, легированные эрбием, могут быть получены следующим методом. На первом этапе имплантацией эрбия или совместной имплантацией эрбия и кислорода формируется аморфный слой толщиной 0,15 - 0,25 мкм. После этого проводится отжиг в потоке кислорода с добавлением 1 мол. % четыреххлористого углерода при температурах 890 - 1170 К в течение 0,5 - 3 час. Ширина переходного слоя в структурах, полученных совместной имплантацией эрбия и кислорода, возрастает от 9 до 31 нм при увеличении энергии имплантируемых ионов эрбия от 0,5 до 2 МэВ. Если имплантируются только ионы эрбия, то ширина переходной области заметно выше и находится в пределах 25 - 65 нм. Характер перераспределения примесей при твердофазной эпитаксии определяется в первую очередь видом примеси [416]. Для медленно диффундирующих примесей с высокой растворимостью (бор, фосфор, мышьяк, сурьма) коэффициент сегрегации близок к единице и перераспределения примеси практически не происходит. Для быстродиффундирующих примесей с малой растворимостью (золото, серебро, медь) коэффициент сегрегации очень мал и примесь оттесняется от растущего эпитаксиального слоя, накапливаясь в аморфном слое перед фронтом кристаллизации. При высоких концентрациях таких примесей это может приводить к срыву кристаллизации. Индий и галлий в кремнии при малых концентрациях имеют коэффициент сегрегации близкий к единице. Однако при повышении их концентрации в слое коэффициент сегрегации существенно снижается. Это приводит к тому, что при повышенном содержании этих элементов в аморфном слое образуются узкие сегрегационные пики концентрации, перемещающиеся вместе с фронтом кристаллизации. При достаточно высокой концентрации возможен переход к расплавлению эвтектики и протеканию жидкофазной эпитаксии. Для примесей редкоземельных элементов (празеодим, эрбий) коэффициент сегрегации существенно зависит от дозы имплантации. При этом он может быть как больше так и меньше единицы. В первом случае вблизи поверхности наблюдается повышение концентрации примеси, а во втором - ее уменьшение.

Особенностью структур, технология изготовления которых включает имплантацию ионов, является возможность формирования в них скрытых аморфных слоев, отделенных от поверхности прослойкой неаморфизированного монокристаллического кремния [418]. В этом случае эпитаксиальная перекристаллизация происходит на обеих границах аморфного слоя, и фронты кристаллизации движутся во встречных направлениях, что существенно влияет на профили распределения легирующих элементов. В частности, при создании аморфного слоя имплантацией ионов эрбия максимум его концентрации наблюдается вблизи середины перекристаллизованного слоя. Существенным достоинством метода твердофазной эпитаксии является то, что он позволяет вырастить монокристаллический слой на подложке, покрытой слоем окисла, поликристалле или керамике [419, 420], а также проводить локальное осаждение эпитаксиального слоя [421]. Имеются данные [422], что обработка поверхности излучением рубинового лазера позволяет снизить температуру эпитаксиальной кристаллизации аморфного кремния до 470 - 570 К. Ограничения метода аналогичны ограничениям молекулярно-лучевой эпитаксии.

Принципиально новым способом получения эпитаксиальных слоев является так называемая искусственная эпитаксия [419]. В этом методе атомная решетка подложки, имеющая период около 0,2 нм, заменяется искусственной решеткой с периодом 1 мкм и более. Такие решетки могут представлять собой топографический рельеф, периодические тепловые поля, анизотропные деформационные поля и т.п. Примерами реализации искусственной эпитаксии являются формирование эпитаксиальных слоев кремния на поликри-

сталлическом вольфраме с напыленным слоем серебра толщиной 1 - 5 мкм, а также получение сплошных монокристаллических пленок кремния с плотностью дислокаций около  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  на аморфных подложках из плавленного кварца. В первом случае на подложке методом фотолитографии создавали рельеф в форме треугольных призматических выступов. Осаждение проводили из тетрахлорида кремния при 1470 К. Получены сплошные монокристаллические пленки, у которых плоскость (111), как правило, была ориентирована параллельно подложке. Во втором случае осаждение проводили из тетрахлорида кремния при температурах 1170 - 1370 К. На поверхность наносили золото. Благодаря этому кристаллизация протекала с участием жидкой фазы. Кроме того, для улучшения смачивания наносили пленку из тугоплавкого металла (Ta, W или Mo). Рельеф представлял собой ячейки с размером в плоскости подложки до 100 мкм.

Основными факторами при искусственной эпитаксии являются [419] симметрия рисунка, углы боковых граней ячеек и топология поверхностного рельефа подложки. Принципиальное положение искусственной эпитаксии заключается в том, что симметрия рисунка на подложке должна соответствовать симметрии кристаллизуемого материала. Для кристаллитов с преимущественно октаэдрической формой роста (Si, Ge, GaAs) наилучшее встраивание в микрорельеф достигается, если стенки образуют с плоскостью подложки угол  $70^\circ 32'$  или  $109^\circ 28'$ , равный углу между двумя соседними гранями {111}. Верхний предел горизонтального периода зависит от метода кристаллизации, температуры среды и других факторов. В случае кристаллизации кремния хорошие результаты получали при размерах ячеек от 3,8 до 100 мкм, причем наилучшее структурное совершенство было получено для размеров 10 - 20 мкм. Слишком глубокий микрорельеф нежелателен из-за возможного нарушения плоскостности пленок. Минимальная высота ступенек, способная обеспечить ориентированный рост, может быть тем меньше, чем меньше горизонтальный период. Например, при горизонтальном периоде 10 - 20 мкм используют ступени высотой 1 мкм, а при периоде 3,8 мкм - около 0,1 мкм.

Минимальные периоды, использовавшиеся при искусственной эпитаксии составляют 300 нм, минимальные ширины канавок - 150 нм, минимальные радиусы кривизны в двугранных углах при основании - 5 нм [419]. Для того, чтобы сказывался какой-либо эффект искусственной эпитаксии минимальные размеры кристаллитов при росте по механизму пар- кристалл должны быть сопоставимы с этими величинами. Известно [2, 74, 265], что травление подложек газовой смесью водорода и хлористого водорода позволяет существенно улучшить структурное совершенство осаждаемых затем автоэпитаксиальных слоев кремния и германия. Обычно это объясняется тем, что при травлении удаляется имеющаяся на поверхности тонкая пленка окиси кремния. Вместе с тем, как показывает проведенное нами металлографическое исследование протравленных образцов на поверхности подложки имеется рельеф, образованный поверхностями типа (111). Характерные размеры элементов этого рельефа в зависимости от продолжительности травления находятся в пределах от нескольких десятых долей микрона до нескольких микрон, что соответствует указанным выше размерам микрорельефа, необходимым для проведения процесса искусственной эпитаксии. Это позволяет предположить, что сформированный при травлении рельеф подложки может играть роль в ориентации зародышей при обычных способах эпитаксиального осаждения, позволяя понизить температуру перехода от кинетического к диффузионному режиму роста и улучшить структурное совершенство эпитаксиального слоя.

### **5.5. Метод прямого сращивания (термокомпрессионного соединения) кремниевых пластин**

В настоящее время разработан новый метод получения слаболегированных слоев кремния, основанный на использовании монокристаллических пластин с заданным уровнем удельного электросопротивления. Он состоит в приведении в контакт двух полированных монокристаллических пластин, одна из которых вырезана из слаболегированного кремния. Поверхностное взаимодействие обеспечивает хорошее сцепление пластин, позволяющее подвергнуть их отжигу, при котором в результате диффузии происходит сращивание пластин в одну двуслойную композицию [423 - 427]. Отжиг проводят при температурах 1270 - 1470 К в течение 2 - 6 час. При проведении отжига к соединяемым пластинам может прикладываться внешнее давление. Такой метод получил название прямого сращивания или термокомпрессионного соединения кремниевых пластин. При использовании пластин кремния, выращенного бестигельной зонной плавкой, метод обеспечивает неоднородность удельного электросопротивления слаболегированного слоя до 5 %, время жизни неравновесных носителей заряда в слое до 50 мкс и малое содержание в нем кислорода и углерода [423, 428]. К числу основных типов дефектов в композициях, полученных прямым сращиванием, относятся [429] окислительные дефекты упаковки, скопления дислокаций и отдельные дислокации, располагающиеся в линиях скольжения.

Имеются данные [423], о возможности получения границы раздела, не уступающей по структуре эпитаксиальной. Тем не менее, получение сплошной ненапряженной границы остается одной из основных проблем технологии прямого сращивания кремниевых пластин [430]. Предварительная обработка подложек может приводить к формированию гидрофильной или гидрофобной поверхности [427]. В первом случае качество соединения лучше. Оно определяется начальным контактом пластин и не зависит от условий термообработки. Во втором случае начальный контакт хуже, но его можно улучшить при длительном отжиге. Тем не менее, как правило, данный способ не позволяет получить структурно совершенную границу раздела. Это ограничивает область возможных применений приборами, работа которых не связана с переносом носителей через нее. Во многих случаях необходимость длительного высокотемпературного отжига приводит также к образованию широких переходных областей, связанных с диффузионным перераспределением легирующих и фоновых примесей. С другой стороны, по данным [518] граница раздела композиций, изготовленных из пластин с гидрофильной поверхностью, представляет собой двойной барьер Шотки. При приложении к границе напряжения наблюдается релаксация проводимости. Это обусловлено наличием оксидной фазы вблизи границы. Для композиций, которые изготавливаются из негидрофилированных пластин, вольт-амперные характеристики практически линейны, что свидетельствует об отсутствии зарядовых состояний и потенциального барьера для носителей в области границы.

Величина коэффициента оптического пропускания изменяется вдоль поверхности композиции от 0,25 до 0,5 [431]. Ее колебания обусловлены наличием "пузырей" - областей, в которых не произошло полного соединения сращиваемых пластин. Величина оптического зазора между пластинами в области пузыря может достигать 1 мкм. Для предотвращения образования пузырей необходимо выдерживать достаточно жесткие требования к микрошероховатости поверхности соединяемых пластин [432].

Уровень деформации в области границы существенно зависит от состояния исходной поверхности сращиваемых пластин. В частности, как отмечается в [430], уровень деформации в области интерфейса может быть снижен более, чем на порядок, если для сращивания использовать не пластины с гладкой поверхностью, а пластины, на поверхности которых сформирован регулярный рельеф. Существенное значение имеет также микрошероховатость исходных пластин. В ряде случаев, в частности при сращивании пластин с

сильнолегированными диффузионными слоями, это приводит к необходимости дополнительной предварительной обработки пластин [433].

В работе [434] показано, что метод прямого сращивания позволяет получать многослойные p-n-p-n композиции с высоким структурным совершенством интерфейса и хорошими электрическими параметрами. Для формирования многослойной композиции пластины соединяли в (0,5 - 1) % водном растворе нитрата алюминия, а затем производили отжиг при 1470 К в течение 2 час. При этом между пластинами n-типа проводимости были сформированы диффузионные слои p-типа толщиной около 30 мкм с резким диффузионным фронтом и поверхностной концентрацией на интерфейсе до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Авторами наблюдался также ярко выраженный эффект залечивания несплошностей, обусловленный присутствием атомов алюминия.

В [429, 435] показано, что вблизи поверхности раздела n-n композиций, сформированных сращиванием пластин бестигельного кремния с различным уровнем легирования, наблюдается компенсация или инверсия типа проводимости. Аналогичные дефекты наблюдали также в композициях p-p типа. Эти дефекты были идентифицированы как атомы алюминия. Их максимальная концентрация наблюдается вблизи границы раздела слоев и составляет  $10^{12}$  -  $10^{15}$  см<sup>-3</sup> в зависимости от условий сращивания. Для подавления формирования инверсионного слоя в [429] предложено на рабочую поверхность слаболегированной пластины предварительно наносить диффузионный слой, легированный фосфором. Это не позволило полностью исключить возможность формирования паразитных p-n переходов вблизи n<sup>+</sup>-n границы, однако параметры диодов n-канальных ДМОП транзисторов, в которых такие переходы отсутствовали, при использовании для формирования слаболегированного слоя нейтронно легированного кремния превосходили параметры диодов, изготовленных на стандартных эпитаксиальных композициях. Как в объеме композиций, так и у границы раздела слоев наблюдались [435] неидентифицированные глубокоуровневые центры, спектры которых существенно различались в зависимости от условий соединения. Вблизи границы эти центры локализовались в слое толщиной от одного до нескольких десятков микрон. Их концентрация в этом слое составляла около  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

Использование прямого сращивания позволяет резко повысить однородность электрофизических параметров и толщины высокоомного рабочего слоя по сравнению с диффузионной и эпитаксиальной технологиями, а также обеспечивает возможность управления профилем концентрации носителей заряда на границе раздела слоев [429, 436]. Следует, однако, отметить, что использованные авторами [429, 436] для сравнения данные о параметрах эпитаксиальных композиций получены с использованием устаревшего оборудования. Использование современного оборудования, как показано в разделе 2 позволяет существенно повысить однородность параметров эпитаксиального слоя, а также обеспечивает широкие возможности для управления распределением легирующих примесей в эпитаксиальном слое.

### **5.6. Получение высокоомных кристаллов и слоев кремния путем компенсации электрически активных примесей**

Высокие, близкие к собственному, значения удельного электросопротивления кристаллов кремния могут быть получены при компенсации легирующих доноров или акцепторов примесью противоположного типа. Компенсация обычно осуществляется с использованием методов диффузии, ионной имплантации или нейтронно-трансмутационного легирования [437, 438]. Наибольшее распространение этот метод получил при изготовлении p-i-n литий-кремниевых и литий-германиевых детекторов. В этом случае высокоомную область получают в результате электродиффузии при повышенных температурах лития в кремний или германий, легированные предварительно бором до удельного электросопротивления

тивления 100 - 1000 Ом·см. Способ позволяет получить высокоомную область толщиной до 5 мм с удельным электросопротивлением до  $3 \cdot 10^5$  Ом·см [439, 440]. Особенностью данного способа является образование широких переходных областей между слоями, что ограничивает минимальную толщину высокоомной области, которая может быть получена. Замена лития примесью с малым коэффициентом диффузии позволяет получить тонкий высокоомный слой с неоднородным распределением примесей и удельного электросопротивления.

Недостатками этих методов являются высокая концентрация структурных дефектов в рабочей области, отсутствие резкого перехода между высокоомным и сильнолегированными слоями, пониженная подвижность носителей, технологические трудности, связанные с необходимостью проведения длительных (до 100 час) высокотемпературных (1270 - 1570 К) процессов, а также обеспечения требуемой толщины высокоомного слоя при последующих механических обработках из-за неоднородности глубины диффузии. Метод компенсации акцепторов в кремнии нейтронно-трансмутационным легированием не обеспечивает требуемой локальности, поэтому применительно к проблеме получения высокоомных слоев его можно рассматривать как вариант способов, основанных на использовании пластин, изготовленных из кремния, выращенного бестигельной зонной плавкой или по Чохральскому. К недостаткам метода нейтронно-трансмутационного легирования относится невозможность получения кристаллов с однородным распределением электрофизических параметров при удельном электросопротивлении выше 100 Ом·см. Это ограничение снимается в предложенном недавно варианте метода, предполагающем легирование исходного кристалла изотопом  $^{11}\text{B}$ , имеющим малое сечение захвата нейтронов [441]. В дальнейшем кристаллы подвергают трансмутационному легированию фосфором. Достоинством такого способа является возможность получения высокоомного кремния с проводимостью как n- так и p- типа и удельным сопротивлением  $10^3 - 10^4$  Ом·см. Один из основных недостатков связан с необходимостью использовать лигатуру, содержащую 95 - 98 % изотопа  $^{11}\text{B}$ .

Известен еще один способ получения высокоомных кристаллов, в котором компенсация электрически активных примесей в полупроводниках достигается путем введения в них атомов или точечных дефектов, создающих в запрещенной зоне кремния глубокие уровни [442 - 444]. В качестве глубокоуровневых центров в кремний наиболее часто вводят марганец, никель, хром и другие элементы, которые могут добавляться в расплав при выращивании кристалла [445] или вводиться диффузионным отжигом при 1170 - 1520 К в течение 1 - 50 час [72, 446, 447]. В обоих случаях можно получить кристаллы с удельным сопротивлением  $10^3 - 10^4$  Ом·см и временем жизни неравновесных основных носителей до 1000 мкс. Время жизни неосновных носителей при этом может быть ниже более, чем на три порядка [448]. Широкому распространению метода препятствуют сложность технологии введения глубокоуровневых центров и недостаточная изученность свойств формируемых этим способом высокоомных слоев. Ограничением является также пониженная подвижность носителей. Тем не менее, ряд новых свойств изготавливаемых таким путем структур позволяет считать его перспективным для повышения быстродействия некоторых силовых приборов и чувствительности фотоприемников [444]. То обстоятельство, что при нормальных условиях глубокоуровневые центры не ионизированы, создает дополнительные степени свободы в управлении параметрами получаемых приборов.

Пассивацию мелких доноров и акцепторов можно осуществлять также водородом, однако наблюдаемый эффект устойчив лишь при температурах ниже 670 - 770 К [110, 449]. В [449] показана возможность их нейтрализации также при радиационном воздействии за счет формирования примесно-дефектных комплексов, устойчивых до 870 - 970 К. Слои p-Si, сформированные на подложках n-Si, с толщиной 0,7 мкм и концентрацией бора до  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  облучали при 1170 К ионами аргона с энергией 135 кэВ дозами  $1 \cdot 10^{16} -$

$1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Средний эффективный пробег составил 0,14 мкм. После облучения концентрация бора в приповерхностной области повышалась до  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при этом в слое толщиной до 0,2 мкм концентрация дырок не превышала  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Эффект нейтрализации бора сохранялся при отжигах (атмосфера азота, продолжительность до 1000 с) до 1370 К. Авторы [449] считают, что облучение формирует стоки для бора, преимущественно несовершенные дислокационные петли, а также ускоряет скорость диффузии к ним атомов бора. Геттерирование и нейтрализация атомов бора, а также устойчивость эффекта к последующим отжигам увеличиваются с ростом дозы облучения.

## 6. РОЛЬ ФОНОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ ПЕРЕХОДНОЙ ОБЛАСТИ СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Одной из актуальных проблем, которые возникают при формировании слаболегированных слоев многослойных композиций, в частности, слаболегированных слоев кремниевых и германиевых композиций, является необходимость получения резкого концентрационного перехода на границе раздела сильно- и слаболегированных слоев. Во многих случаях необходимо также управлять структурным совершенством переходной области. Основными причинами возникновения концентрационной и структурно несовершенной переходных областей являются процессы диффузионного перераспределения легирующих и фоновых примесей, а также различие периодов кристаллических решеток слоев. Они обусловлены различием типа и/или концентраций легирующих примесей. Особенностью слаболегированных слоев многослойных композиций является возможность существенного влияния фоновых примесей, диффундирующих из объема или с поверхности сильнолегированного смежного слоя, на формирование переходной области.

### **6.1. Влияние фоновых примесей на формирование концентрационной переходной области кремниевых композиций**

Известно, что вблизи границы раздела слоев в кремниевых  $n-p^+$  и германиевых  $p^+-p$  композициях, получаемых методами эпитаксии и термокомпрессионного соединения, могут появляться прослойки с проводимостью противоположного типа [429, 450, 451]. Для работы приборов, которые изготавливают на основе таких композиций [7] существенной является возможность инжекции электронов из подложки в эпитаксиальный слой, поэтому присутствие в нем прослойки с проводимостью противоположного типа приводит к существенному ухудшению характеристик приборов. Так, например, в биполярных высоковольтных транзисторах наличие прослойки на границе раздела подложки и служащего коллектором слаболегированного эпитаксиального слоя приводит к значительному снижению коэффициентов усиления и изменению вида выходной характеристики. Существуют два основных механизма формирования таких прослоек. Первый из них связан с присутствием в подложке фоновых акцепторных примесей с более высоким, чем у легирующей коэффициентом диффузии в кремнии [450], а второй - с возможным загрязнением поверхности подложки атомами акцепторов [451]. Необходимо отметить, что ускоренная диффузия примесей в структурно несовершенном переходном слое [168, 394] также может приводить к образованию прослойки с проводимостью противоположного типа. Однако в настоящее время не ясно, как влияют дефекты границы раздела на соотношение коэффициентов диффузии донорных и акцепторных примесей при эпитаксиальном осаждении и высокотемпературных обработках. Еще один возможный механизм формирования прослоек с проводимостью противоположного типа в  $n^+-n$  кремниевых и  $p^+-p$  германиевых композициях связан с ускоренной диффузией акцепторных примесей и замедленной диффузией доноров в сильнолегированном слое вблизи границы раздела [43]. Заметное изменение коэффициента диффузии наблюдается при объемной концентрации донорной примеси более  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [11] или при ее поверхностной концентрации более  $10^{16} \text{ см}^{-2}$  [577]. В кремниевых эпитаксиальных композициях такие концентрации имеются обычно на расстояниях не более 1 мкм от металлургической границы раздела слоев. Толщина же прослойки может достигать 8 - 10 мкм, поэтому данный механизм, по нашему мнению, не должен играть существенной роли в обычных условиях эпитаксиального осаждения. Вместе с тем, высокотемпературные технологические процессы, которые проводятся после осаждения эпитаксиального слоя, приводят к существенному уширению переходной области. Можно ожидать, что в композициях, прошедших такие обработки, ускоренная

диффузия акцепторов, может оказать влияние на профиль удельного электросопротивления в переходной области. Этот механизм может проявиться также в композициях, подвергнутых облучению. Как показано в [86], облучение кремниевых эпитаксиальных композиций  $\gamma$ -квантами источника  $^{60}\text{Co}$  в течение 24 часов вызывает смещение электрической границы раздела на 13 - 14 мкм в сторону слаболегированного слоя. Этот эффект обусловлен радиационно стимулированной диффузией примесей из сильнолегированного слоя. Очевидно, что в этих условиях соотношение коэффициентов диффузии легирующих и фоновых примесей будет отличаться от того, которое имеет место при осаждении слоя. Соответственно изменятся и закономерности формирования профиля удельного электросопротивления в переходной области. Высокоомная область вблизи границы раздела эпитаксиального слоя и подложки может возникать также в результате сегрегации на дислокациях несоответствия компенсирующих глубоководных примесей [43]. Геттерирующее действие дислокаций несоответствия показано в [452]. Можно ожидать, что в этом случае одновременно с появлением прослойки будет повышаться время жизни неравновесных носителей заряда. Однако экспериментальная проверка такого предположения пока не проводилась. Следует также отметить, что, профили распределения концентрации носителей заряда в кремниевых n-p композициях с плотностью дислокаций несоответствия  $1 \cdot 10^6 - 7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$  не имеют особенностей в переходной области и изменяются с ростом плотности дислокаций [366]. Противоречивость имеющихся в литературе данных об энергиях взаимодействия примесных атомов с дислокациями в кремнии (§ 3.3) не позволяет в настоящее время провести теоретическую оценку вклада сегрегации примесей на дислокациях несоответствия в формирование прослоек с проводимостью противоположного типа в кремниевых и германиевых композициях.

В [453] показано, что при совместной диффузии сурьмы и алюминия из поверхностного источника в кристалл n - кремния с удельным электросопротивлением  $3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  происходит формирование композиции типа n-p-n<sup>+</sup>. Это связано с тем, что коэффициент диффузии алюминия примерно на два порядка выше коэффициента диффузии сурьмы. Поэтому при равных поверхностных концентрациях примесей объемная концентрация сурьмы в приповерхностном слое после диффузионного отжига будет выше концентрации алюминия. По мере удаления от поверхности снижение концентрации сурьмы будет происходить значительно быстрее, чем снижение концентрации алюминия. Поэтому на некотором расстоянии от поверхности концентрация алюминия станет выше концентрации сурьмы, и появится область с дырочной проводимостью. При дальнейшем удалении от поверхности концентрация алюминия будет уменьшаться и в некоторой точке станет ниже концентрации доноров в исходном кристалле. Аналогичный эффект наблюдается [439, 451] и при совместной диффузии легирующей примеси сильнолегированного слоя и фоновой примеси, находящейся в объеме или на поверхности того же слоя.

### **Влияние фоновых примесей подложки на формирование концентрационной переходной области кремниевых композиций**

В работах [43, 450, 454] мы показали, что если коэффициент диффузии фоновой примеси  $D_f$  больше коэффициента диффузии легирующей  $D_l$ , то существует (рис. 6.1) критическая концентрация  $N_{of}^*$  такая, что при  $N_{of} > N_{of}^*$  вблизи границы раздела образуется область, в которой концентрация фоновой примеси выше суммарной концентрации легирующих примесей подложки и эпитаксиального слоя. То есть фоновая примесь в этой области является основной. Влияние фоновых примесей подложки на профиль распределения удельного электросопротивления в переходной области будет существенно различаться в зависимости от типа фоновой примеси. В случае, когда фоновая примесь изотипна легирующим примесям подложки и слоя n<sup>+</sup>-n и p<sup>+</sup>-p композиций, а также при наличии

фоновых примесей с высокими коэффициентами диффузии в подложках композиций p-n типа формирование прослойки будет приводить к размытию профиля распределения удельного электросопротивления (уширению концентрационной переходной области) без изменения типа композиции и, следовательно, к уменьшению эффективной толщины слаболегированного слоя. В работе [455] мы показали, что уширение переходной области, обусловленное присутствием фонового фосфора в сильнолегированной подложке, может приводить к существенному отклонению от расчетных значений характеристик кремниевых p-i-n фотоприемников [456], изготавливаемых по планарно-эпитаксиальной технологии.

Если тип фоновой и легирующих примесей различен, то образование прослойки сопровождается появлением на ее границах двух p - n переходов, то есть происходит изменение типа композиции. Это приводит к перераспределению свободных носителей в области пространственного заряда, существенному затруднению их инжекции из сильнолегированной подложки в слаболегированный эпитаксиальный слой, появлению паразитных емкостей и другим нежелательным эффектам. Как показывает сопоставление коэффициентов диффузии основных донорных и акцепторных примесей в кремнии и германии (табл. 6.1), образование прослоек с проводимостью противоположного типа наиболее вероятно для p<sup>+</sup>-n кремниевых и p<sup>+</sup>-p германиевых композиций.

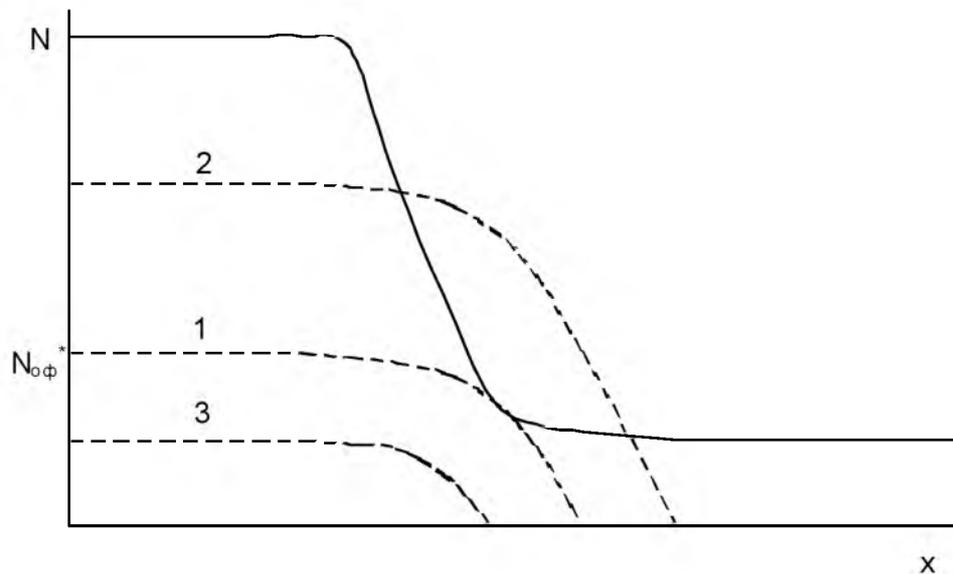


Рис. 6.1. Схема образования прослойки с проводимостью дырочного типа в p<sup>+</sup>-n кремниевой композиции: 1-  $N_{0ф} = N_{оф}^*$ ; 2-  $N_{0ф} > N_{оф}^*$ ; 3-  $N_{0ф} < N_{оф}^*$ . Сплошная линия - концентрация доноров, пунктирные - акцепторов.

Согласно [265, 313], при выполнении условия

$$v > 2\sqrt{D/t} \quad (6.1)$$

распределение примеси, диффундирующей из подложки в эпитаксиальный слой, достаточно точно описывается функцией ошибок

$$N(x,t) = \frac{N_0}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (6.2)$$

где  $v$  - скорость роста эпитаксиального слоя,  $D$  - коэффициент диффузии примеси,  $t$  -

продолжительность процесса осаждения,  $N$  - концентрация примеси на расстоянии  $x$  от границы раздела эпитаксиального слоя и подложки,  $N_0$  - концентрация примеси в подложке.

Табл. 6.1.

Коэффициенты диффузии некоторых примесей в кремнии ( $T=1400$  К) и германии ( $T = 1000$  К),  $D \cdot 10^{14}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  (рассчитано по данным [10, 18]):

Диффундирующий элемент	Si	Ge
P	60	80
Sb	5	300
As	2	400
Bi	2	-
B	60	1
Al	300	0,08
In	20	10
Ga	90	0,6
O	10000	1000

Величину  $\text{erfc}(x)$ , следуя [457], рассчитывали, используя следующую приближенную формулу:

$$\text{erfc}(x) = (a_1\lambda + a_2\lambda^2 + a_3\lambda^3 + a_4\lambda^4 + a_5\lambda^5) / e^{x^2} \quad (6.3)$$

где  $\lambda = 1 / (1 + a_6x)$ ,  $a_1 = 0,2548295$ ,  $a_2 = -0,28449673$ ,  $a_3 = 1,4214137$ ,  $a_4 = -1,453152$ ,  $a_5 = 1,0614054$ ,  $a_6 = 0,3275911$ . Погрешность определения величины  $\text{erfc}(x)$  не превышает  $1,5 \cdot 10^{-7}$  [457]. При больших  $x$ , согласно [458],

$$\text{erfc}(x) \rightarrow \frac{1}{z\sqrt{\pi}} \exp(-x^2). \quad (6.4)$$

При  $x > 4$  погрешность вычислений по формуле (6.4) не превышает 0,01.

Учитывая, что  $t = d/v$ , где  $d$  - толщина осаждаемого слоя, условие (6.1) можно записать в виде

$$d > d_0 = \frac{4D}{v}. \quad (6.5)$$

Значения  $d_0$ , рассчитанные нами [450] по формуле (6.5) для различных процессов осаждения с учетом данных [10, 18] о параметрах диффузии примесей в кремнии и данных таблицы 5.1 приведены в таблице 6.2. Из основных донорных и акцепторных примесей в кремнии фосфор и алюминий имеют наибольшие коэффициенты диффузии и, следовательно, величина  $d_0$  для них должна быть максимальной. Таким образом, из данных таблицы 6.2 следует, что выражение 6.2 может быть использовано для описания распределения примеси, диффундирующей из подложки в эпитаксиальный слой, если толщина осаждаемого слоя больше 0,5 - 2 мкм.

Табл. 6.2.

Характеристическая толщина эпитаксиального слоя  $d_o$ , для различных процессов осаждения.

Источник кремния	$D \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> /с	$d_{op}$ , мкм	$D \cdot 10^{12}$ , см <sup>2</sup> /с	$d_{oAl}$ , мкм
SiCl <sub>4</sub>	1 - 8	0,06 - 0,6	4 - 30	0,2 - 2
SiHCl <sub>3</sub>	0,4 - 3	0,02 - 0,2	1 - 12	0,06 - 0,8
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,1 - 1	0,006 - 0,06	0,5 - 4	0,03 - 0,3
SiH <sub>4</sub>	0,008 - 0,1	0,001 - 0,02	0,04 - 0,5	0,005 - 0,07

Как было показано нами в работе [450], величина критической концентрации может быть найдена из условия минимума функции:

$$N_{0\phi} = \frac{N_{0л} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_{л}t}} \right] + 2N_{лс}}{\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{\phi}t}}} \quad (6.6)$$

где  $N_{лс}$  - концентрация легирующей примеси, вводимой в эпитаксиальный слой, а  $N_{0\phi}$  - концентрация фоновой примеси в подложке. Функция  $N_{0\phi}(x)$  является убывающей при малых значениях  $x$  и возрастающей при больших  $x$  (рис. 6.2, 6.3). В связи с этим, при высоких значениях  $N_{0\phi}$  уравнение (6.6) имеет два решения, которые соответствуют положению двух границ прослойки с преобладанием фоновой примеси. При уменьшении концентрации фоновой примеси в подложке границы прослойки сближаются, и при некотором критическом значении ее концентрации они сравниваются друг с другом. Уравнение (6.6) для критического значения концентрации фоновой примеси имеет единственное значение, соответствующее точке, в которой концентрация фоновой примеси равна сумме концентраций легирующих примесей, которые диффундируют из подложки и вводятся в эпитаксиальный слой. При более низких значениях концентрации фоновой примеси в подложке уравнение (6.6) решений не имеет. Это означает, что в этом случае суммарная концентрация легирующих примесей во всех точках композиции будет выше концентрации фоновой примеси.

Результаты расчетов показывают [43, 450, 454], что минимальная концентрация фоновой примеси, при которой становится возможным образование прослойки с проводимостью дырочного типа в кремниевых  $p^+-n$  композициях, определяется, в первую очередь, концентрацией легирующего элемента в эпитаксиальном слое (рис. 6.4). Если слой осаждается на подложках с концентрацией сурьмы  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при температуре 1473 К, критическая концентрация бора повышается от  $4,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для концентрации фосфора в слое  $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (удельное электросопротивление  $60 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) до  $1,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  для концентрации  $1,65 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (удельное электросопротивление  $3,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). По мере роста уровня легирования слоя она приближается к концентрации легирующей примеси.

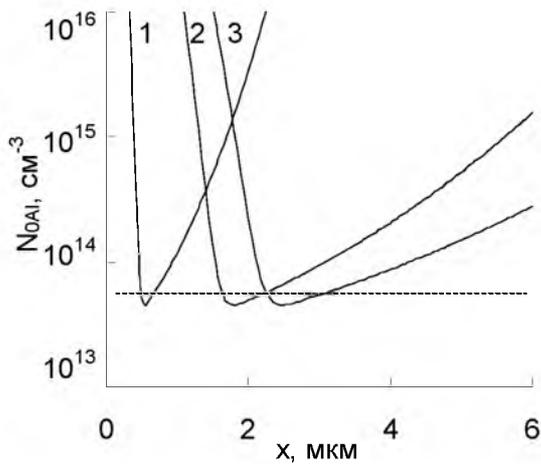


Рис. 6.2. Вид функции  $N_{0Al}(x)$ , задаваемой уравнением 6.6 для следующих значений параметров:  $N_{0Sb} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{Pcl} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 1400 \text{ К}$ ,  $t = 1000 \text{ с}$  (1),  $10000 \text{ с}$  (2),  $20000 \text{ с}$  (3). Пунктирная линия показывает изменение критической концентрации фоновой примеси с ростом продолжительности процесса.

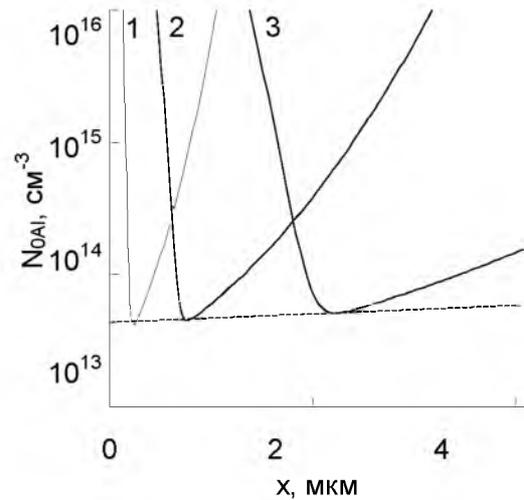


Рис.6.3. Вид функции  $N_{0Al}(x)$ , задаваемой уравнением 6.6 для следующих значений параметров:  $N_{0Sb} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{Pcl} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $t = 3000 \text{ с}$ ,  $T = 1300 \text{ К}$  (1),  $1400 \text{ К}$  (2),  $1500 \text{ К}$  (3). Пунктирная линия показывает изменение критической концентрации с ростом температуры процесса.

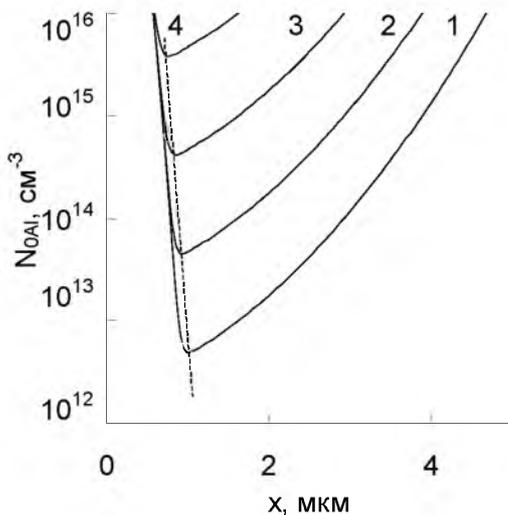


Рис. 6.4. Вид функции  $N_{0Al}(x)$ , задаваемой уравнением 6.6 для следующих значений параметров:  $N_{0Sb} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $t = 3000 \text{ с}$ ,  $T = 1400 \text{ К}$  (1),  $N_{Pcl} = 1 \cdot 10^{12}$  (1),  $1 \cdot 10^{13}$  (2),  $1 \cdot 10^{14}$  (3),  $1 \cdot 10^{15}$  (4). Пунктирная линия показывает изменение критической концентрации с ростом температуры процесса.

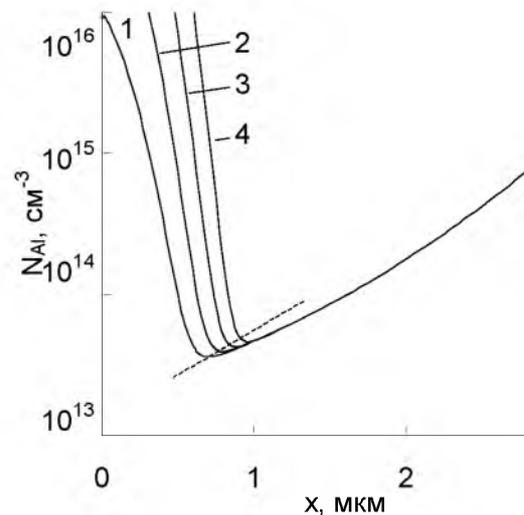


Рис. 6.5. Вид функции  $N_{0Al}(x)$ , задаваемой уравнением 6.6 для следующих значений параметров:  $N_{Pcl} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $t = 3000 \text{ с}$ ,  $T = 1400 \text{ К}$  (1),  $N_{0Sb} = 1 \cdot 10^{16}$  (1),  $1 \cdot 10^{17}$  (2),  $1 \cdot 10^{18}$  (3),  $1 \cdot 10^{19}$  (4). Пунктирная линия показывает изменение критической концентрации с ростом температуры процесса.

Зависимость критической концентрации фоновой примеси от других параметров является менее выраженной (рис. 6.2, 6.3, 6.5). Так, для композиций  $\frac{140\text{КЭФ60}}{380\text{КЭС0,01}}$  изменение

температуры осаждения от 1273 до 1573 К повышает критическую концентрацию бора от  $3,0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  до  $4,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . При изменении концентрации сурьмы в подложке от  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (удельное сопротивление  $0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) до  $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (удельное электросопротивление  $0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) критическая концентрация бора снижается с  $4,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  до  $3,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Анализ влияния различных факторов на изменение критических концентраций фоновых акцепторов численными методами позволил нам выявить [450, 454, 459] следующие основные закономерности.

1. Критическая концентрация фоновой примеси растет с ростом концентрации легирующей примеси в эпитаксиальном слое по закону:

$$\lg N_{0\phi}^* = A \lg N_{\text{лс}} + B \quad (6.7)$$

где  $A$  и  $B$  - коэффициенты порядка единицы, зависящие от рассматриваемых примесей и выбора условий осаждения (рис. 6.6, 6.7).

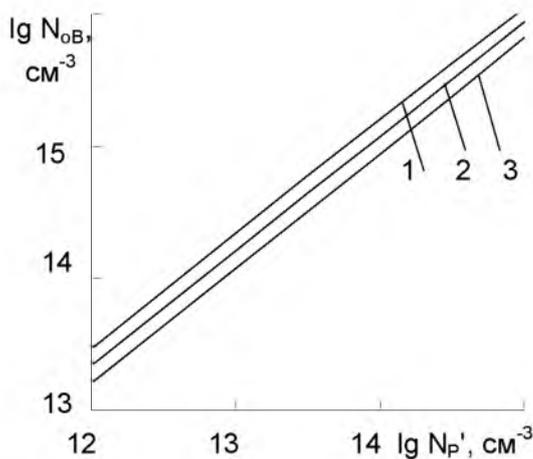


Рис. 6.6. Зависимость критической концентрации бора в подложке от концентрации легирующей примеси в эпитаксиальном слое. Температура процесса 1500 К. Концентрация сурьмы в подложке:  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (1),  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (2),  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (3).

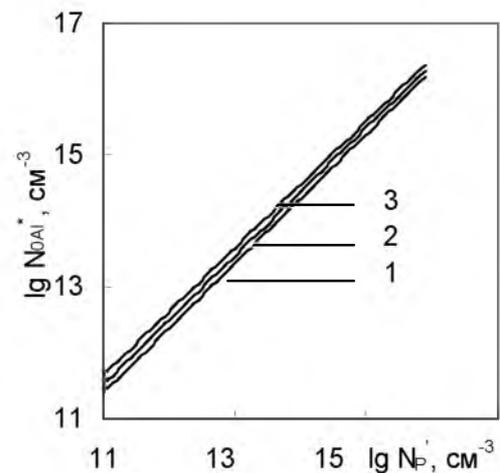


Рис. 6.7. Влияние концентрации легирующей примеси в эпитаксиальном слое на величину критической концентрации фонового алюминия в подложке. Температура процесса: 900 К (1), 1100 К (2) и 1300 К (3). Концентрация мышьяка в подложке -  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

2. Критическая концентрация растет с уменьшением отношения  $D_{\phi}/D_{\text{л}}$ , определяемого параметрами диффузии примесей и температурой (рис. 6.6 - 6.8); в меньшей степени она увеличивается также с ростом концентрации легирующей примеси в подложке; С ростом температуры процесса формирования эпитаксиальной структуры отношение коэффициентов диффузии легирующей и донорной примесей подложки изменяется в соответствии с выражением:

$$\frac{D_{\text{лп}}}{D_{\text{а}}} = \frac{D_{0\text{лп}} \exp[-E_{\text{лп}}/kT]}{D_{0\text{ф}} \exp[-E_{\text{ф}}/kT]} \quad (6.8)$$

Из выражения (6.8) получаем:

$$\lg D_{\text{лп}} - \lg D_{\text{ф}} = \lg D_{0\text{лп}} - \lg D_{0\text{ф}} + \frac{E_{\text{ф}} - E_{\text{лп}}}{kT} = A + \frac{B}{kT}, \quad (6.9)$$

где A и B - константы. Из выражения (6.9) видно, что различие коэффициентов диффузии легирующей и фоновой примесей подложки уменьшается с ростом температуры. Соответственно, уменьшается различие их диффузионных профилей, и повышается критическое значение концентрации фоновых алюминия.

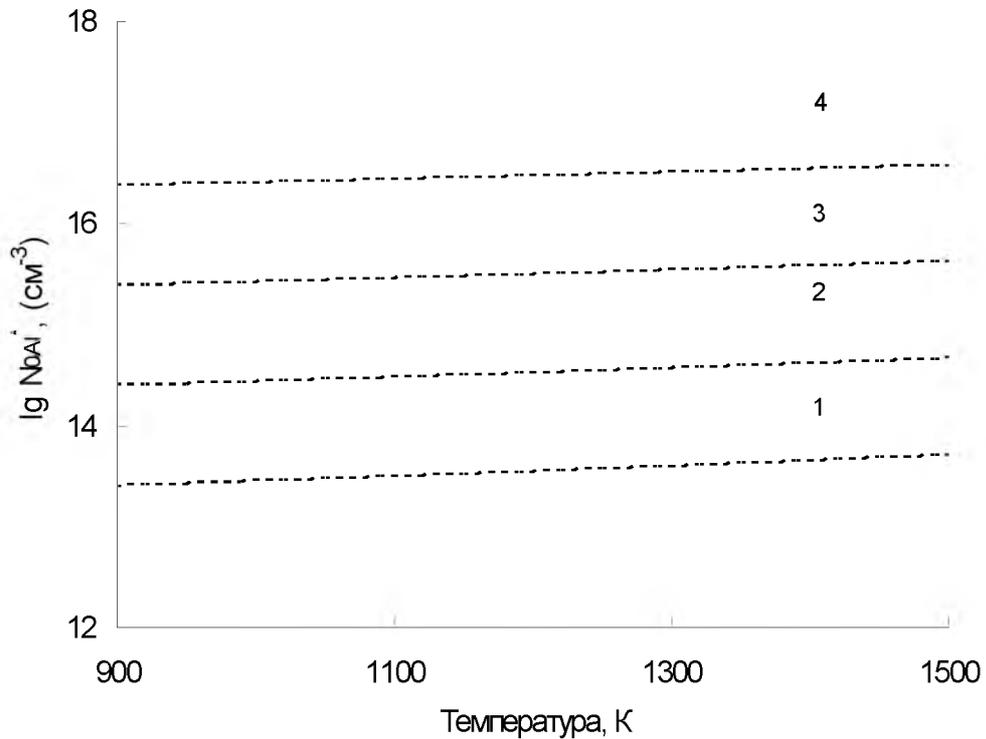


Рис. 6.8. Влияние температуры процесса осаждения эпитаксиального слоя на величину критической концентрации фоновых алюминия в подложке. Легирующая примесь подложки алюминий ( $N_{\text{Al}} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация легирующей примеси в эпитаксиальном слое:  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (1),  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (2),  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (3),  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (4).

3. Повышение концентрации легирующей примеси в эпитаксиальном слое (рис. 6.6) также приводит к повышению критической концентрации фоновых примесей в эпитаксиальном слое. Это обусловлено тем, что, как видно из схемы образования прослойки (рис. 6.1), повышение концентрации легирующей примеси в эпитаксиальном слое приведет к повышению профиля распределения суммарной концентрации доноров в эпитаксиальной структуре. Соответственно, для достижения хотя бы в одной точке структуры равенства концентраций доноров и акцепторов необходимо увеличить концентрацию фоновых акцепторов в подложке. Соответственно, повысится их критическая концентрация.

4. Критическая концентрация фоновых примесей не зависит в широком диапазоне от продолжительности осаждения эпитаксиального слоя (рис. 6.9); это связано с тем, что, как следует из вида выражения (6.6), при изменении времени  $t$  его минимум не изменяется.

Изменяется только значение координаты  $x^*$ , в которой достигается этот минимум. Координата точки минимума изменяется при этом таким образом, что отношение  $\frac{x^*}{\sqrt{t}} = \text{const}$

(рис. 6.10). В этом случае значения аргументов всех трех функций  $\text{erfc}(z)$  остаются постоянными, соответственно не изменяется и значение минимума функции (6.6).

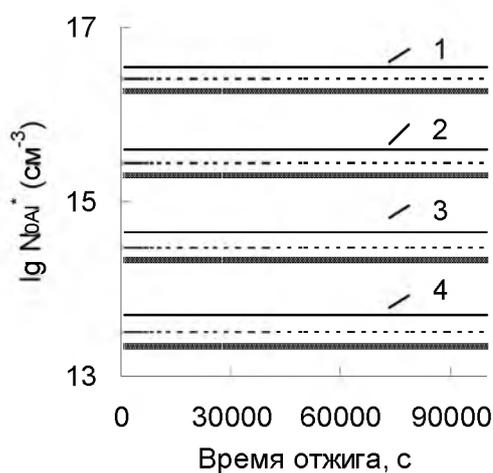


Рис. 6.9. Зависимость критической концентрации фонового алюминия в подложке от продолжительности процесса. Легирующая примесь подложки алюминий ( $N_{Al} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация легирующей примеси в эпитаксиальном слое:  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (1),  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (2),  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (3),  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (4). Температура процесса: ——— - 900 К, - - - - 1200 К, — · — · - 1500 К.

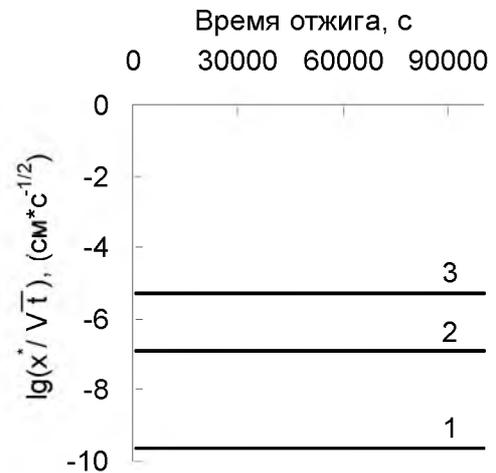


Рис. 6.10. Влияние продолжительности процесса на координату точки, в которой достигается равенство концентраций доноров и акцепторов. Легирующая примесь подложки алюминий ( $N_{Al} = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация легирующей примеси в эпитаксиальном слое  $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Температура процесса: 1 - 900 К, 2 - 1200 К, 3 - 1500 К.

5. Область, в которой фоновая примесь подложки является основной, уширяется и смещается от границы раздела в глубину эпитаксиального слоя с ростом температуры и продолжительности осаждения (рис. 6.11, 6.12). Моделирование профиля распределения концентрации основных носителей заряда в переходной области кремниевых композиций показывает (рис. 6.12), что ее максимальная величина в  $p$ - области при этом существенно не изменяется.

Для проверки корректности использованной модели проведено сравнение экспериментального профиля распределения удельного электросопротивления с расчетным (рис. 6.13) [454]. Экспериментальный профиль был измерен методом "сопротивления растекания" на установке ASR -100 на композициях, полученных при осаждении нелегированного автоэпитаксиального слоя кремния на подложках КЭС - 0,01 (111) при водородном восстановлении трихлорсилана по описанному нами ранее методу (раздел 9 [364]).

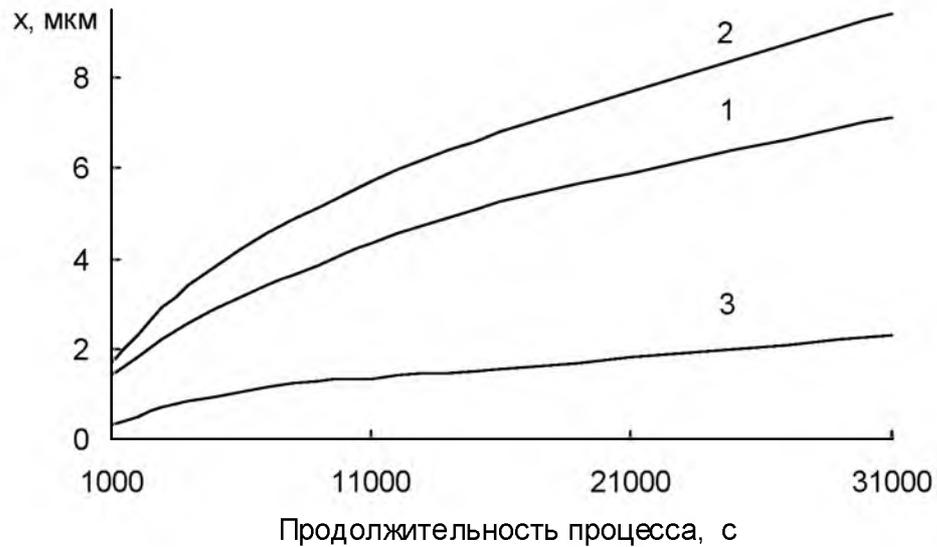


Рис. 6.11. Зависимость ширины (1) прослойки с проводимостью дырочного типа и ее расстояния от ее границ до поверхности раздела подложки и слоя (2, 3) от продолжительности осаждения (отжига) при 1400 К при диффузии фоновой примеси из объема подложки.

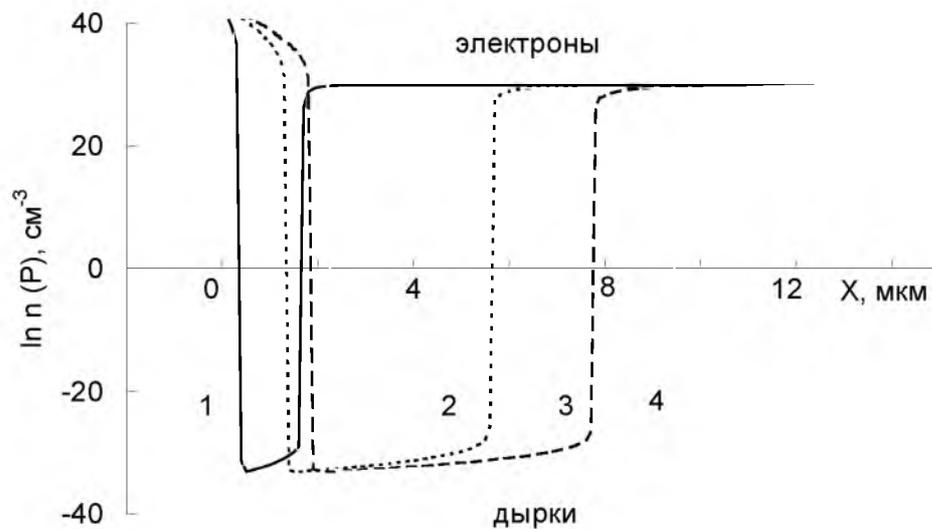


Рис. 6.12. Модельный профиль распределения свободных носителей заряда при образовании прослойки за счет диффузии фоновых примесей из объема подложки:  $T = 1400$  К;  $t = 1000$  с (1), 11000 с (2), 21000 с (3), 31000 с (4).

Расчет величины удельного электросопротивления проводился в предположении, что распределение легирующей и фоновой примесей, диффундирующих из подложки, описывается выражением (6.2), а концентрация свободных носителей заряда равна сумме (разности) концентраций примесных атомов. При этом использовали имеющуюся в литературе [3] графическую зависимость между удельным электросопротивлением и концентрацией нескомпенсированных носителей заряда. Как видно из рис. 6.13, реальный профиль удельного электросопротивления хорошо совпадает с расчетным, если предполо-

жить, что в подложке содержится фоновый фосфор с концентрацией  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В таблице 6.3 приведены рассчитанные нами [450] критические концентрации для некоторых примесей в кремниевых  $n^+-n$  композициях при осаждении эпитаксиального слоя на подложках, легированных сурьмой до концентрации  $4,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  ( $\rho = 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), при температуре 1470 К. Первая цифра для каждой пары примесей соответствует концентрации донорной примеси, вводимой в эпитаксиальный слой,  $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , а вторая -  $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Прочерки поставлены в тех случаях, когда для образования прослойки с проводимостью дырочного типа концентрация доноров в подложке должна быть меньше концентрации акцепторов.

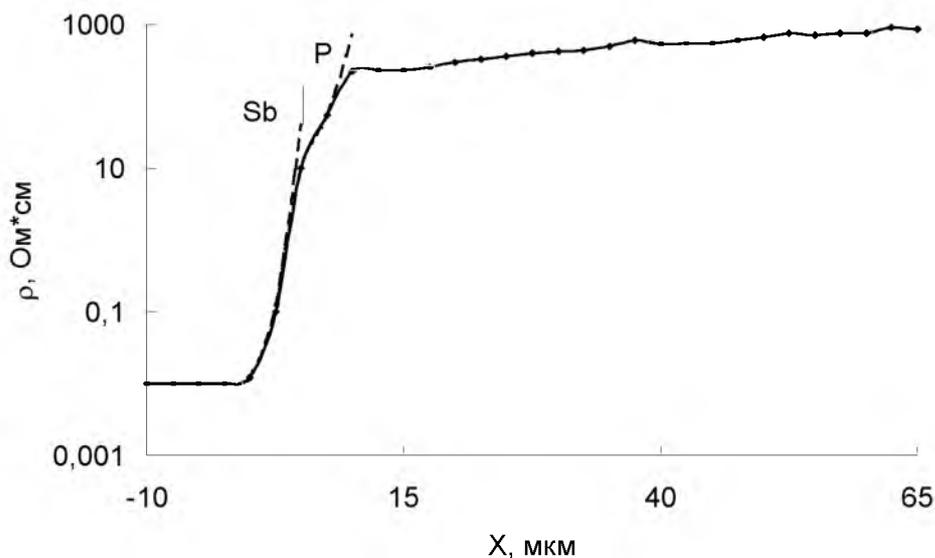


Рис. 6.13. Профиль удельного электросопротивления в переходной области  $n^+-n$  кремниевой композиции. Пунктиром показаны области, связанные с диффузией сурьмы и фосфора из подложки.

Табл. 6.3.

Критические концентрации фоновых примесей в кремниевых композициях ( $\text{см}^{-3}$ ).

Легирующая примесь	Фоновая примесь		
	B, Ga, P	Al	In
Sb, As	$4 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{15} - 4 \cdot 10^{16}$
P	$> 1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{16}$	-

При получении формулы (6.6) использовано условие равенства концентраций доноров и акцепторов на границах образующейся прослойки. Моделирование профиля распределения примесей и удельного электросопротивления в переходной области эпитаксиальной композиции показывает, что формирование прослойки с повышенным удельным электросопротивлением, но без изменения типа проводимости начинается при несколько более низких концентрациях фоновых примесей, чем следует из таблицы 6.3. Однако для большинства реальных композиций, эта поправка незначительна.

## **6.2. Влияние приповерхностного загрязненного слоя подложки на формирование концентрационной переходной области кремниевых композиций**

Второй механизм образования прослоек с преобладанием фоновой примеси на границе слаболегированных слоев многослойных композиций, в частности, на границах раздела подложки и эпитаксиального слоя в кремниевых и германиевых эпитаксиальных композициях и в области контакта пластин кремниевых композиций, формируемых методом термокомпрессионного соединения, связан с возможностью загрязнения поверхности пластин примесями, которые имеют высокие коэффициенты диффузии в материале слаболегированного слоя. Имеющиеся в литературе данные [460, 461] свидетельствуют о том, что поверхностные концентрации таких элементов как галлий, железо, золото, кадмий, калий, кобальт, натрий, никель, таллий и других в приповерхностном слое кремниевых подложек, используемых для формирования твердотельных приборов, могут достигать после финишной отмычки пластин  $10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , а концентрации алюминия, бора и фосфора -  $1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Толщина обогащенного алюминием слоя составляет 5 - 20 нм, а концентрация алюминия в нем может на 3-4 порядка превышать его среднюю концентрацию в кристалле [462]. Согласно данным [463], приповерхностный слой толщиной до  $0,4 \text{ мг/см}^2$  может содержать также до  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  углерода, который, образуя комплексы с другими дефектами и примесными атомами, существенно влияет на диффузионное перераспределение примесей и образование различного рода термодоноров и преципитатов. В [464] отмечается, что полные концентрации атомов элементов III и V групп в приповерхностном слое кремниевых пластин могут существенно превышать концентрации соответствующих ионов, а коэффициенты их диффузии в приповерхностном слое существенно выше коэффициентов объемной диффузии. По мнению авторов [464] это связано с формированием у поверхности комплексов типа примесь-вакансия. Имеются многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при обработке кремния с электронным типом проводимости на поверхности появляется инверсионный слой с дырочным типом проводимости, а на образцах с проводимостью дырочного типа после высокотемпературного нагрева наблюдается обогащение приповерхностного слоя акцепторами [465]. При увеличении времени нагрева появившаяся на поверхности акцепторная примесь диффундирует вглубь кристалла. Результаты масс-спектрального анализа показывают, что концентрация акцепторов в приповерхностной области может достигать более  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Учитывая, что энергии связи пар составляют: Si-P = 48 ккал/моль; Si-Si = 56 ккал/моль и Si-B = 68,7 ккал/моль, авторы [465] предполагают, что акцепторной примесью является бор. Малая энергия связи фосфора может приводить к его испарению из приповерхностного слоя толщиной до 5 мкм. Напротив, низкое давление паров бора и относительно высокая энергия связи его атомов с кремнием способствуют его накоплению в приповерхностной области. По данным [466], при окислении кремния в сухом кислороде или его смеси с хлористым водородом при 1023 - 1223 К вблизи границы раздела кремния и оксида концентрация алюминия может на порядок превышать предел растворимости и достигает  $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Основным источником алюминия является атмосфера, причем концентрация алюминия повышается при окислении в хлорсодержащей атмосфере. Авторы [466] считают, что причиной накопления алюминия в приграничной области является формирование малоподвижных комплексов алюминий-вакансия, обладающих высокой энергией связи. Согласно [467], адсорбированные на поверхности примеси распределены неоднородно. В частности, для радиоактивного натрия установлено, что в локальных участках его концентрация может превышать среднее значение на 2 - 3 порядка. К сожалению, во многих случаях имеющиеся методы не позволяют определить объемные концентрации фоновых примесей в сильнолегированном кремнии. Это затруд-

няет экспериментальное исследование процесса образования прослоек с проводимостью противоположного типа при росте эпитаксиальных слоев кремния.

Нами проведено моделирование процесса формирования прослоек с проводимостью противоположного типа в кремниевых  $n^+ - n$  и  $p^+ - p$  композициях в результате диффузии фоновой примеси в слаболегированный эпитаксиальный слой из приповерхностного загрязненного слоя подложки. Распределение фоновой примеси описывали в соответствии с [16] выражением:

$$N(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{D_\phi t}} \exp\left[-\frac{x_2}{4D_\phi t}\right] \quad (6.10)$$

где  $Q$  - поверхностная концентрация (общее количество атомов примеси в загрязненном приповерхностном слое, приходящееся на единицу его площади). Как видно из рисунка 6.14, в этом случае также существует критическая поверхностная концентрация фоновой примеси. При превышении критической концентрации вблизи границы раздела подложки и слаболегированного слоя образуется прослойка, в которой фоновая примесь будет основной. Однако, как показали результаты проведенного нами моделирования [459, 468], закономерности образования прослойки в этом случае имеют ряд отличий. Во-первых, максимальная концентрация примеси в прослойке при увеличении продолжительности процесса осаждения эпитаксиального слоя будет понижаться, а ее толщина - вначале расти, а затем уменьшаться. Во-вторых, критическая поверхностная концентрация имеет (рис. 6.15) выраженную зависимость от продолжительности осаждения эпитаксиального слоя. В третьих, температурная зависимость критической концентрации оказывается в этом случае более сильной (рис. 6.16).

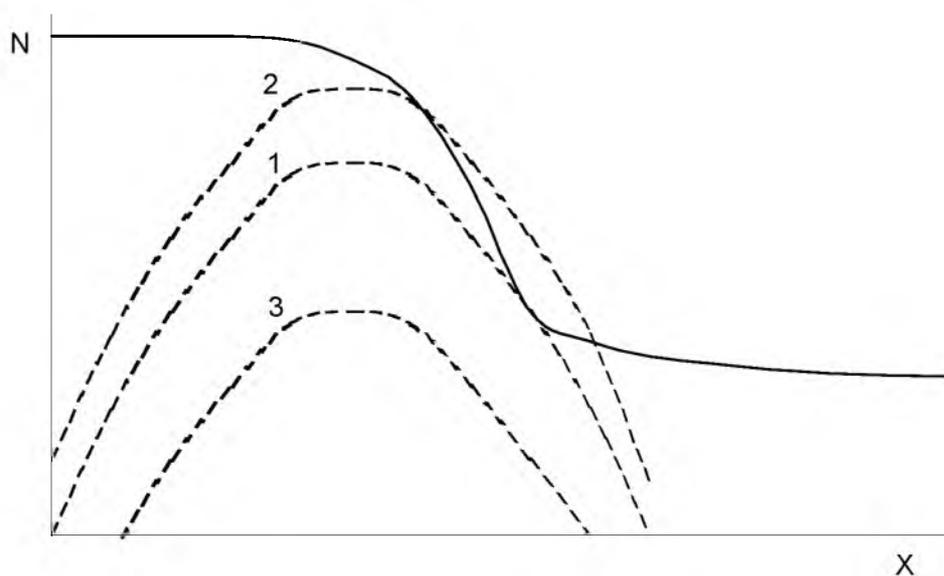


Рис. 6.14. Схема образования прослойки с проводимостью дырочного типа при диффузии фоновой примеси с поверхности подложки. 1-  $N_{\text{фп}} = N_{\text{фп}}^*$ ; 2-  $N_{\text{фп}} > N_{\text{фп}}^*$ ; 3-  $N_{\text{фп}} < N_{\text{фп}}^*$ .

На рис. 6.17, 6.18 показаны зависимость ширины и положения прослойки с проводимостью дырочного типа в  $n^+ - n$  кремниевой композиции от продолжительности осаждения для случая, когда диффузия фоновой примеси идет из приповерхностного загрязненного слоя подложки. Видно, что, в отличие от рисунка 6.11, толщина прослойки, в кото-

рой преобладает фоновая примесь, с течением времени изменяется немонотонно. Это может быть объяснено истощением источника примеси. В пределе бесконечно большой продолжительности отжига фоновая примесь для данного механизма будет равномерно распределена по всей композиции. При этом ее концентрация будет ниже концентрации основной примеси сильнолегированного слоя. Поэтому для бесконечно большого времени отжига прослойка при рассматриваемом механизме ее формирования должна отсутствовать.

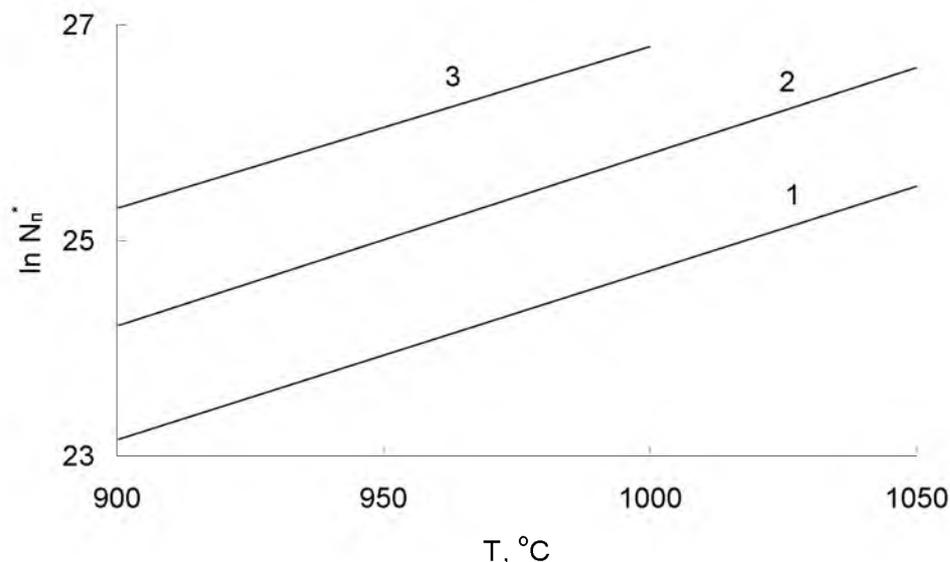


Рис. 6.15. Зависимость критической поверхностной концентрации алюминия ( $\text{см}^{-2}$ ) от температуры осаждения при  $N_{\text{осб}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{pc}} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ : 1 -  $t = 100 \text{ с}$ ; 2 -  $t = 1000 \text{ с}$ ; 3 -  $t = 10000 \text{ с}$ .

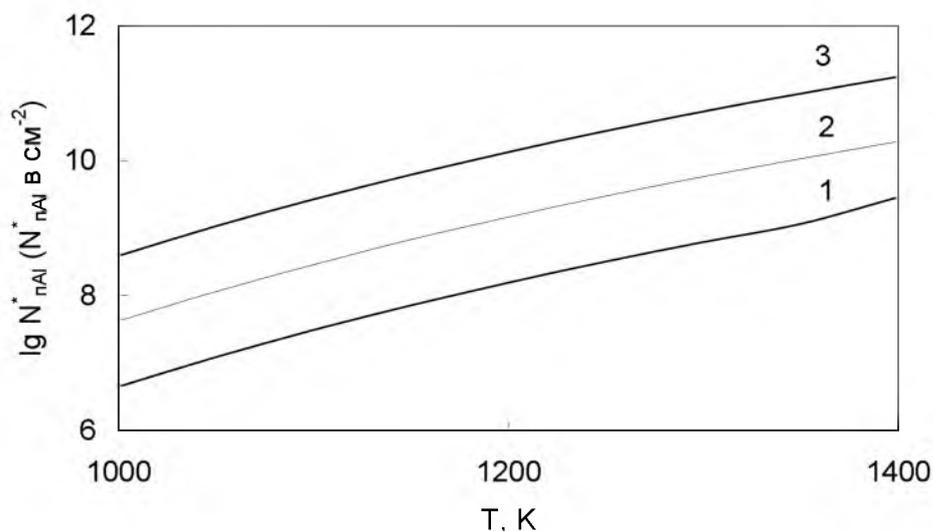


Рис. 6.16. Температурная зависимость критической поверхностной концентрации алюминия при  $N_{\text{осб}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $t = 10000 \text{ с}$ ,  $N_{\text{pc}} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (1),  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (2),  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (3).

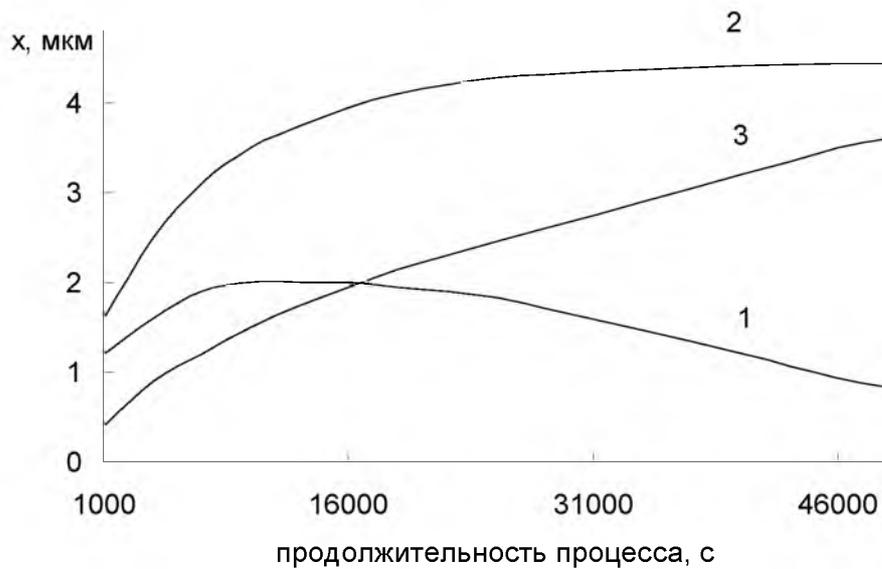


Рис. 6.17. Зависимость ширины (1) прослойки с проводимостью дырочного типа и ее расстояния от ее границ до поверхности раздела подложки и слоя (2, 3) от продолжительности осаждения (отжига) при 1400 К при диффузии фоновой примеси с поверхности подложки.

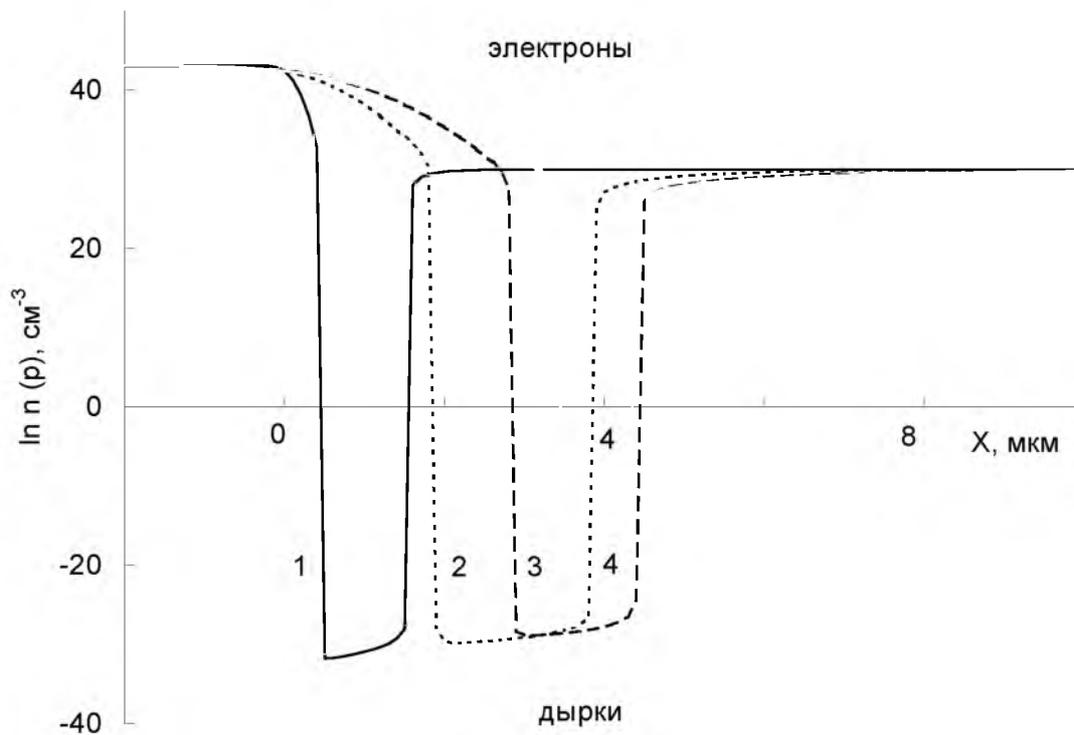


Рис. 6.18. Модельный профиль распределения свободных носителей при формировании прослойки за счет диффузии фоновой примеси из приповерхностного загрязненного слоя подложки:  $T = 1400 \text{ K}$ ;  $t = 1000 \text{ с}$  (1),  $16000 \text{ с}$  (2),  $31000 \text{ с}$  (3),  $46000 \text{ с}$  (4).

При осаждении слаболегированных слоев на слаболегированных подложках критическая поверхностная концентрация фоновой примеси в пределе будет стремиться к вели-

чине, определяемой из условия равенства концентраций легирующей примеси в подложке и слое, то есть из условия  $N(x,t) = N_0 = \text{const}$ . Учитывая, что максимум концентрации фоновой примеси достигается в точке  $x = 0$ , из уравнения (6.10) получаем:

$$Q^* = 2N_0\sqrt{D_\phi t}. \quad (6.11)$$

Отличием рассматриваемого механизма формирования прослойки является возможность ее образования не только в  $n^+$ - $n$ , но и в  $p^+$ - $p$  кремниевых композициях. Критические концентрации фоновых примесей в этом случае существенно выше, но характер их зависимостей от температуры, уровня легирования эпитаксиального слоя и продолжительности процесса не изменяется (рис. 6.19).

### **6.3. Экспериментальное исследование закономерностей формирования прослоек с проводимостью противоположного типа в кремниевых $n^+$ - $n$ и германиевых $p^+$ - $p$ эпитаксиальных композициях**

Нами были экспериментально исследованы некоторые закономерности образования прослоек с проводимостью дырочного типа при осаждении слаболегированных эпитаксиальных слоев кремния с электронным типом проводимости и слаболегированных эпитаксиальных слоев германия с проводимостью дырочного типа на изотипных подложках. Осаждение эпитаксиального слоя на подложках КЭС - 0,01, КЭМ - 0,005, БЕ-4-(30 - 90) проводили трихлорсилановым и дихлорсилановым методами (глава 5). Наличие или отсутствие прослойки с проводимостью дырочного типа определяли четырехзондовым и металлографическим методами, а также измерением профилей распределения удельного электросопротивления методом "сопротивления растекания". Минимальная толщина прослоек, выявляемых этими методами, составляла 0,5 - 2 мкм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при осаждении слаболегированных эпитаксиальных слоев на сильнолегированных подложках наиболее вероятен первый из рассмотренных механизмов. Это подтверждается следующими данными, которые были получены нами при изучении процессов формирования прослоек.

На 30 образцах кремниевых однослойных эпитаксиальных композиций (КОЭС), которые имели прослойки с проводимостью дырочного типа, был удален эпитаксиальный слой. Затем провели повторное осаждение трихлорсилановым методом эпитаксиального слоя толщиной 60 мкм с удельным электросопротивлением 30 Ом·см. На всех вновь полученных КОЭС при контроле четырехзондовым методом были выявлены высокоомные прослойки. Аналогичная операция с композициями, не имевшими прослоек, не вызывала их образования.

Нами были изготовлены 30 образцов КОЭС с толщиной эпитаксиального слоя 70 - 100 мкм и удельным электрическим сопротивлением 7,0 Ом·см (легирующая примесь - фосфор) на подложках, полученных из слитков кремния ЭКЭС-0,01, на которых была отмечена высокая вероятность формирования прослоек с проводимостью дырочного типа при изготовлении КОЭС  $n^+$ - $n$  типа. Доля КОЭС, имевших прослойки, составила 35%, что значительно выше средней вероятности возникновения прослоек (0,5 - 2 %) для соответствующих марок КОЭС.

Вероятность образования прослойки возрастала (рис. 6.20) с ростом удельного электросопротивления эпитаксиального слоя и не зависела от его толщины. Это согласуется с приведенными выше данными о характере изменения критической концентрации фоновой примеси в объеме сильнолегированного слоя и не согласуется с данными о влиянии продолжительности осаждения на критическую концентрацию примеси, находящейся в приповерхностном загрязненном слое подложки.

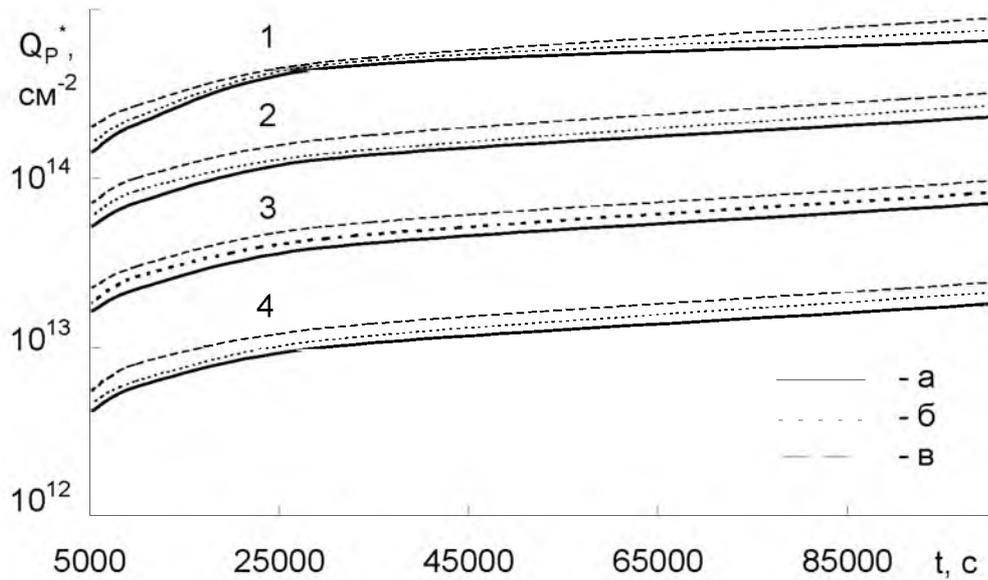


Рис. 6.19. Зависимость критической поверхностной концентрации фосфора от продолжительности процесса в композициях Si<B>/Si<Al> при  $N_{0B} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{Alc} = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (а),  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (б),  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (в) и температуре 1500 К (1), 1400 К (2), 1300 К (3), 1200 К (4)

Нами было также исследовано влияние отжига на изменение прослоек с проводимостью дырочного типа в  $p^+$ - $n$  кремниевых эпитаксиальных композициях. 100 образцов КОЭС, не имевших прослоек с проводимостью дырочного типа, отжигали в печи СДО при температуре 1220 °С в течение 10 час. Выбранный режим соответствует технологии изготовления кремниевых транзисторов КТ-940. 10 образцов КОЭС были отожжены в том же режиме на установке УНЭС-2ПК-А. На всех образцах после отжига прослойки с проводимостью дырочного типа по результатам контроля четырехзондовым методом отсутствовали. Отжиг в аналогичных условиях 15 образцов КОЭС, которые имели прослойки с проводимостью дырочного типа, привел во всех случаях к увеличению ширины прослойки (по данным металлографического анализа и измерения профилей удельного сопротивления методом сопротивления растекания). Наблюдался также рост поверхностного сопротивления эпитаксиального слоя, измеряемого четырехзондовым методом.

На рисунке 6.21 приведены профили удельного сопротивления, измеренные на транзисторных композициях КТ-940, имевших прослойки с проводимостью дырочного типа, и КОЭС, полученных удалением эпитаксиальных и диффузионных слоев с таких композиций и повторным осаждением эпитаксиального слоя. На рисунках 6.22 и 6.23 показано влияние отжига в водороде на профили удельного электросопротивления в переходной области КОЭС. Приведенные экспериментальные данные хорошо согласуются с первым механизмом формирования прослоек.

На рис. 6.24 показан экспериментальный профиль распределения удельного электросопротивления в кремниевой композиции. Здесь же представлены расчетные профили, полученные в предположении, что изменение удельного электросопротивления в переходной области обусловлено диффузией только легирующего элемента из подложки или совместной диффузией из подложки легирующей и фоновой донорных примесей. Как видно, расчетная зависимость хорошо согласуется с экспериментом в предположении, что концентрация фонового фосфора в подложке составляет около  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

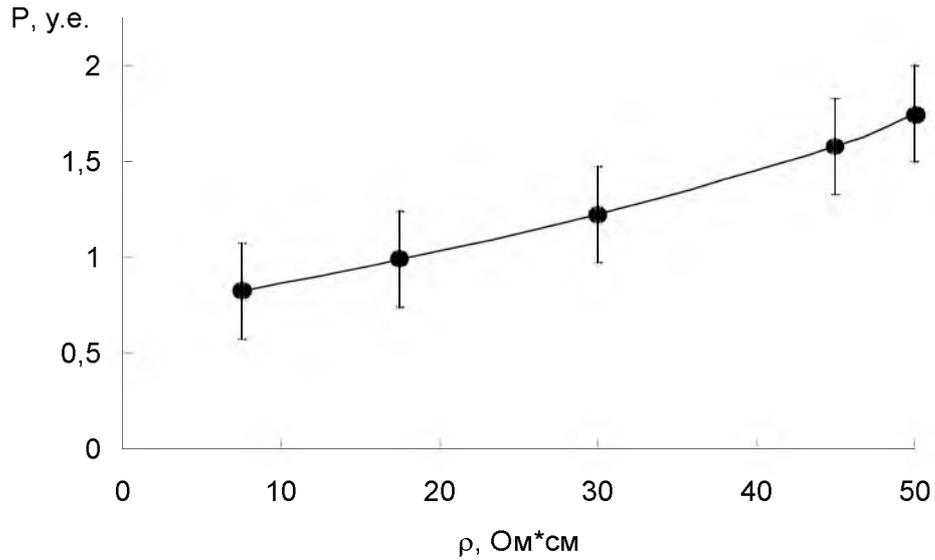


Рис. 6.20. Зависимость вероятности образования прослойки с проводимостью дырочного типа от удельного электросопротивления эпитаксиального слоя.

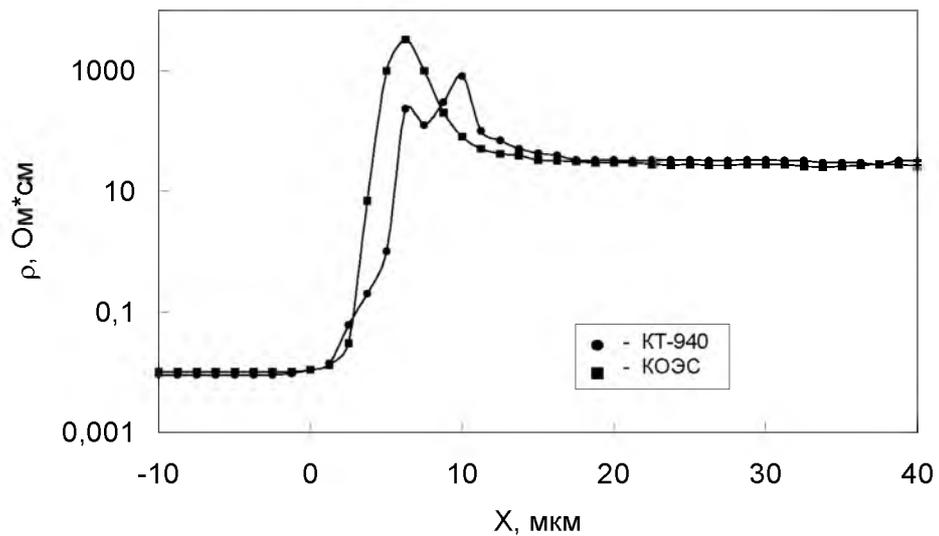


Рис. 6.21. Профили удельного электросопротивления переходной области транзисторной композиции КТ-940 и соответствующей эпитаксиальной композиции.

Вместе с тем, имеются данные, которые нельзя объяснить в рамках первого механизма. На рис. 6.25 показан полученный нами профиль распределения удельного электросопротивления эпитаксиального слоя, осажденного на подложке, изготовленной из слаболегированного кристалла кремния марки БЕ-4-30, выращенного методом бестигельной зонной плавки. Аналогичные профили распределения удельного электросопротивления были получены нами на р-р германиевых эпитаксиальных композициях (рис. 6.26). В этих случаях образование прослойки по первому механизму потребовало бы, чтобы концентрация фоновой примеси в подложке была выше концентрации легирующей. Это находится в противоречии с электронным типом проводимости подложки. Второй механизм в данном случае позволяет объяснить образование прослойки загрязненностью приповерхностного слоя, роль которой должна быть тем выше, чем ниже уровень легирования подложки. Относительный вклад этого механизма должен, судя по рассмотренным выше за-

зависимостям объемной и поверхностной критических концентраций от условий процесса, возрастать также при понижении температуры и продолжительности процесса (толщины осаждаемого слоя).

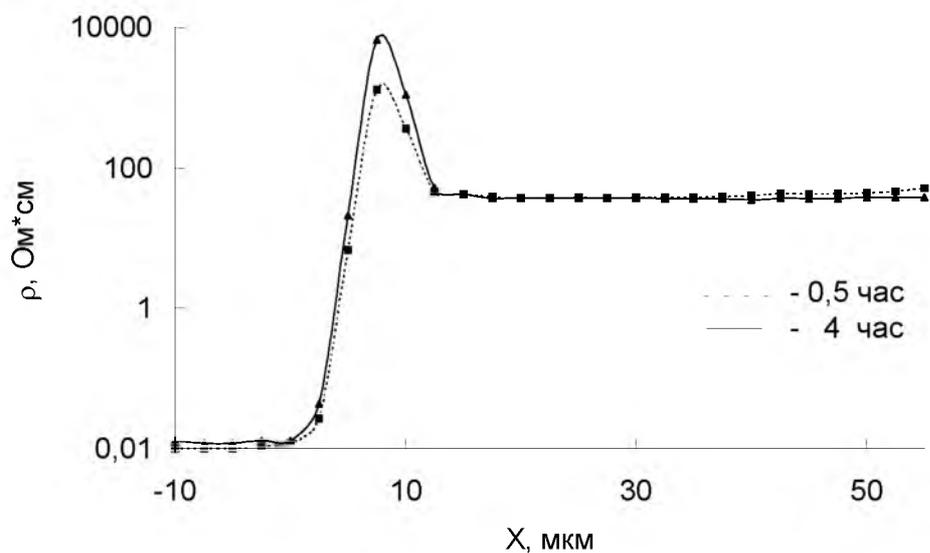


Рис. 6.22. Изменение толщины и положения прослойки с проводимостью дырочного типа при отжиге композиции  $76 \frac{60\text{K}\Phi 30}{450\text{K}\text{ЭC}0,01}$  в водороде при температуре 1473 К.

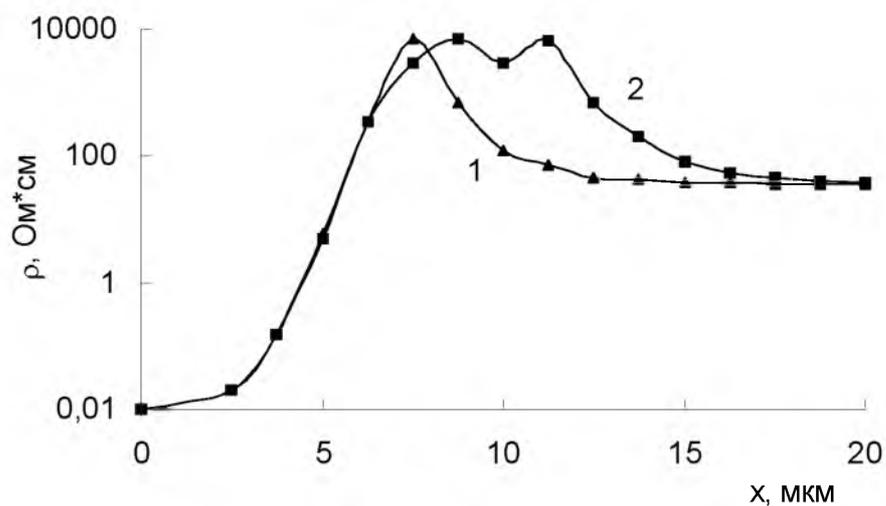


Рис. 6.23. Влияние отжига на положение и форму прослойки в кремниевой эпитаксиальной композиции. 1 - положение прослойки до отжига, 2 - положение прослойки после отжига.

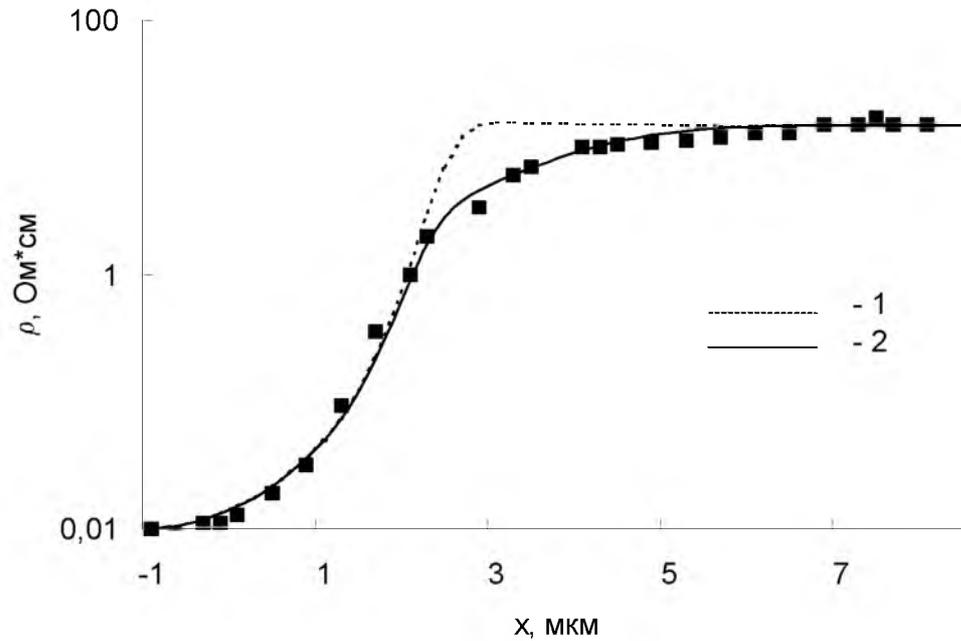


Рис. 6.24. Экспериментальный (■) и расчетные профили удельного электросопротивления в кремниевой эпитаксиальной композиции. Расчет для  $N_{Sb} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 1520 \text{ К}$  (1);  $N_{Sb} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_P = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (2),  $T = 1520 \text{ К}$ .

На рис. 6.27, 6.28 показаны профили распределения удельного электросопротивления кремниевых n-n и p-n композиций, сформированных в одном процессе эпитаксиального осаждения на подложках БЕ-4-40 (электронный тип проводимости) и КДБ-10 (дырочный тип проводимости). Из представленных данных видно, что в первом случае коэффициент диффузии фоновой примеси существенно выше, чем во втором. Профиль удельного сопротивления n-n композиции, показанный на рисунке 6.28, соответствует предположению о том, что фоновой примесью, вызвавшей образование прослойки с проводимостью дырочного типа, в данном случае являлся бор. Меньшая ширина переходной области для композиции n-n типа находится в хорошем согласии с рассмотренными выше закономерностями изменения толщины прослойки при диффузии фоновой примеси из приповерхностного загрязненного слоя. Для композиции, профиль удельного электросопротивления которой представлен на рис. 6.27, фоновая примесь имела существенно более высокий коэффициент диффузии в кремнии. Этой примесью, по-видимому, являлся алюминий.

Коэффициент диффузии алюминия при температуре эпитаксиального осаждения примерно на порядок выше коэффициента диффузии бора [10, 18]. В связи с этим, ширина переходной области для композиции n-n типа в этом случае оказалась более высокой, чем для композиции p-n типа, несмотря на то, что диффузия фоновой примеси в композиции n-n типа идет из приповерхностного загрязненного слоя, а диффузия бора в композиции p-n типа - из объема подложки.

Практика изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем на основе кремниевых эпитаксиальных композиций n<sup>+</sup>-n типа показывает, что даже при использовании для производства приборов композиций, в которых отсутствовали прослойки с проводимостью дырочного типа, часть готовых приборов имеет такие прослойки вблизи n<sup>+</sup>-n границы раздела. По нашему мнению это может быть обусловлено следующими двумя причинами. Во-первых, при малой толщине прослойки ( $\leq 0,5 - 1 \text{ мкм}$ ) используемые для контроля металлографические и электрофизические методы не способны ее выявить. Увеличение толщины прослойки после длительных высокотемпературных процессов при из-

готовлении прибора приводит к увеличению толщины прослойки, что усиливает ее влияние на характеристики композиции и создает возможность ее обнаружения.

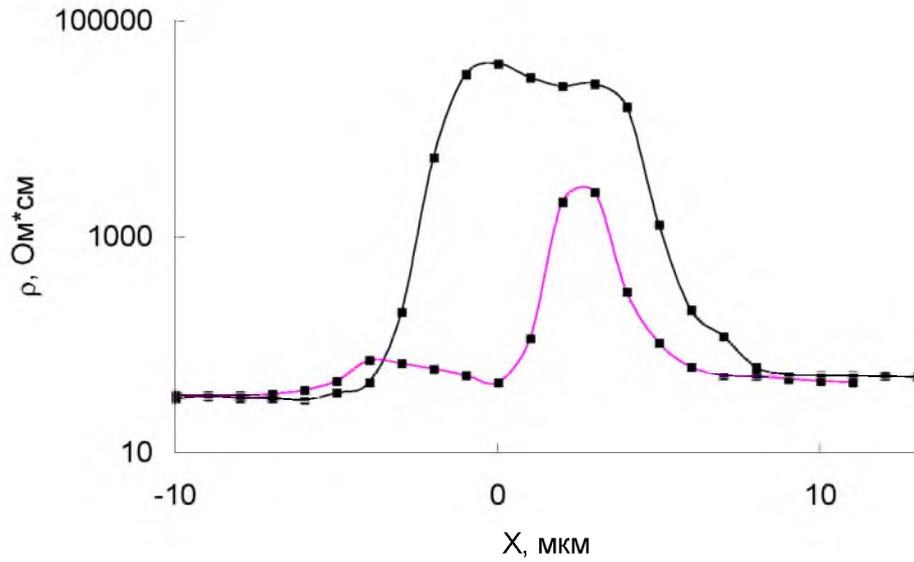


Рис. 6.25. Профили удельного электросопротивления кремниевых p-n композиций.

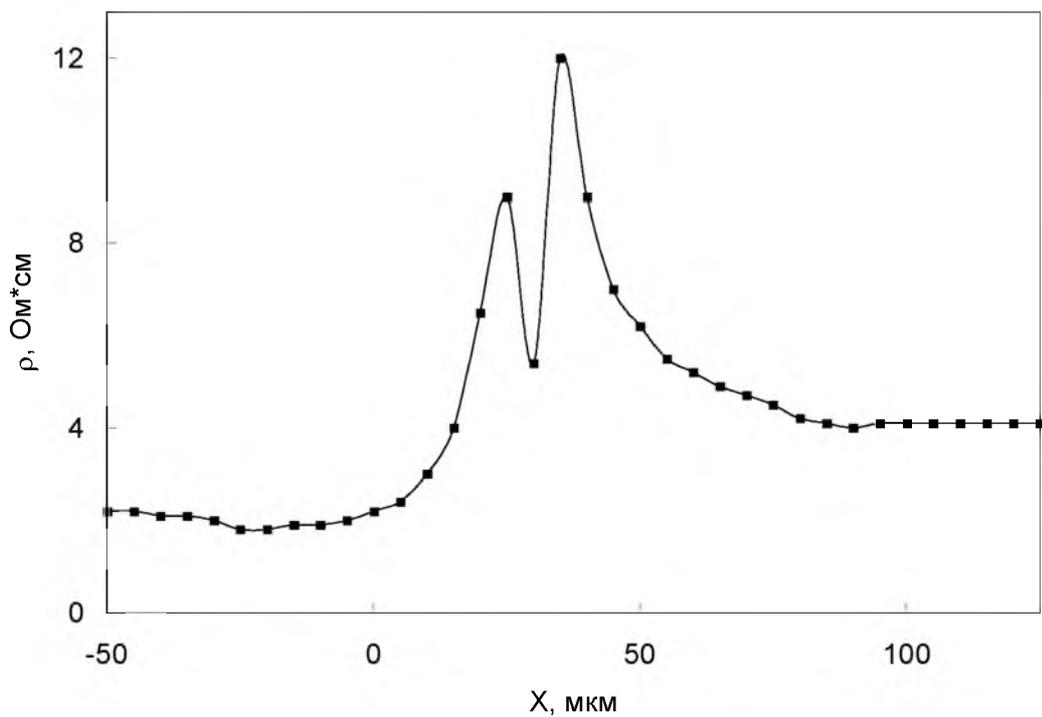


Рис. 6.26. Профиль удельного электросопротивления  $p^+$ -р германиевой композиции.

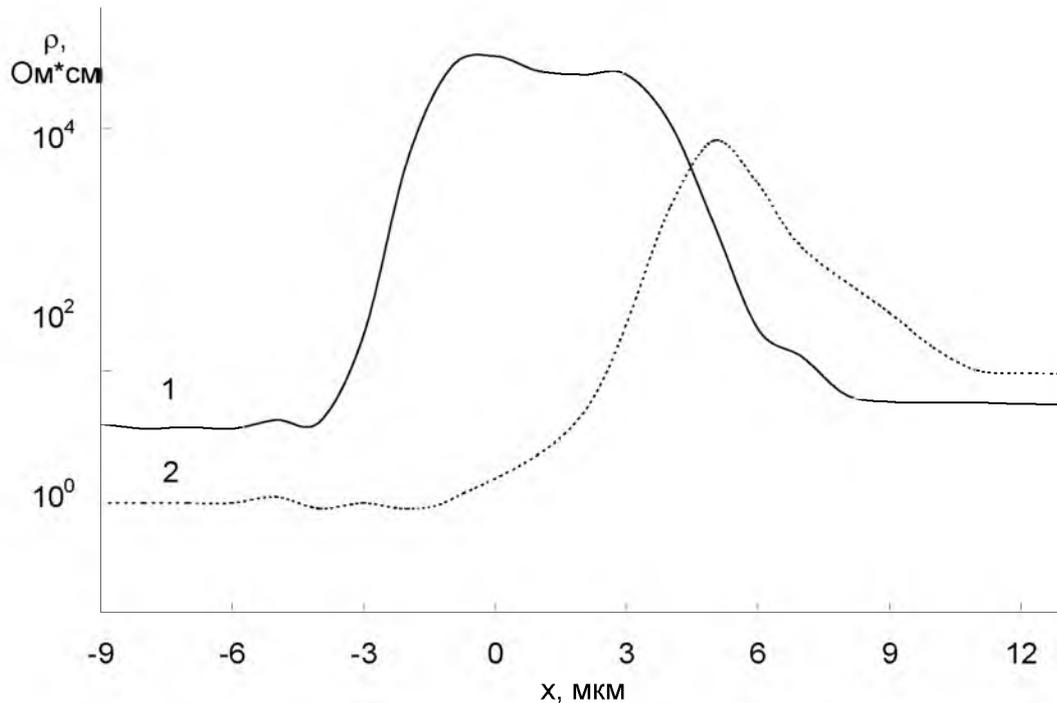


Рис. 6.27. Профили удельного электросопротивления кремниевых эпитаксиальных композиций n-n (1) и p-n (2) типа, сформированных в одном процессе.

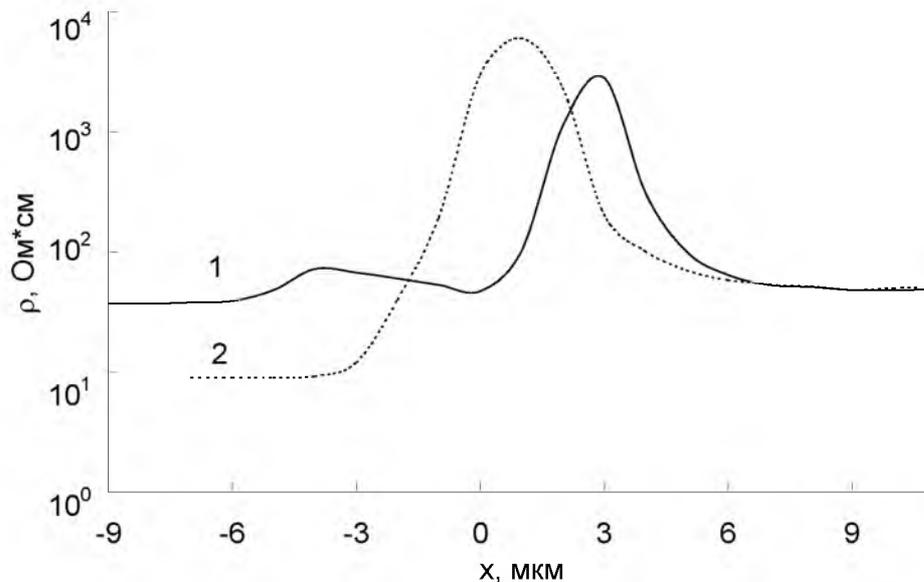


Рис. 6.28. Профили удельного электросопротивления кремниевых эпитаксиальных композиций n-n (1) и p-n (2) типа, сформированных в одном процессе.

Во-вторых, процессы окисления и диффузии часто проводятся при более низких, чем эпитаксиальное осаждение, температурах. Согласно приведенным выше данным, это приводит к снижению критических концентраций фоновых примесей. Поэтому, если их концентрация в подложке была близка к критической для температуры осаждения слоя, она может оказаться выше критической для температур последующих высокотемпературных процессов, что приведет к формированию прослойки.

Существование вблизи n-n границы раздела кремниевых композиций прослоек с проводимостью дырочного типа может существенно влиять на параметры получаемых

приборов. Нами были исследованы 20 эпитаксиальных композиций  $76\frac{60\text{КЭФ}30}{450\text{КЭС}0,01}$  и  $76\frac{90\text{КЭФ}45}{450\text{КЭС}0,01}$  с изготовленными на них транзисторными структурами приборов КТ-940 и КТ-840. Структуры были забракованы на операции контроля выходных характеристик транзисторов  $I_k = f(U_{кз})$ . На косых шлифах с шагом сканирования 1,25 мкм было измерено сопротивление растекания и построены профили распределения удельного электросопротивления в эпитаксиальных слоях. На всех структурах присутствовали прослойки с проводимостью дырочного типа толщиной 8,5 - 12,5 мкм. На серии исследованных нами транзисторных структур, которые были признаны годными по результатам контроля выходных характеристик, методом сопротивления растекания такие прослойки не обнаружены.

#### **6.4. Влияние фонового кислорода на формирование профиля искаженной кристаллической решетки в кремниевых эпитаксиальных композициях**

Периоды кристаллических решеток подложки и слоя в кремниевых эпитаксиальных композициях несколько различаются вследствие различия типов и концентраций имеющих в них примесей. Это может вызывать образование дислокаций несоответствия на границе раздела [469]. Для компенсации несоответствия периодов кристаллических решеток можно вводить в один из слоев дополнительную примесь, компенсирующую искажения, вносимые основным легирующим элементом. Обычно в качестве такой примеси используют германий или изотипную легирующей электрически активную примесь, атомный радиус которой отклоняется от радиуса кремния в сторону, противоположную радиусу атома легирующего элемента, например фосфор в кремнии, легированном сурьмой [90, 470]. В таблице 6.4 приведены значения тетраэдрических ковалентных радиусов кремния и основных примесных атомов.

Табл. 6.4.

Тетраэдрические ковалентные радиусы некоторых элементов (нм) [10]:

Si	Ge	Sb	As	P	B	Al	C	O	Sn
0,117	0,122	0,141	0,118	0,113	0,085	0,123	0,077	0,068	0,140

При выборе типа и концентрации дополнительной примеси исходят обычно из рассмотрения искажений, вносимых в решетку легирующим элементом. Вместе с тем, как видно из таблицы 6.4, наиболее сильно отличаются от радиуса кремния атомные радиусы кислорода и углерода. Кислород к тому же является элементом внедрения. Основным материалом для изготовления подложек, используемых при осаждении слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния, являются кристаллы, выращенные методом Чохральского. Учитывая, что концентрации кислорода и углерода в них достигают  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и близки к концентрации легирующей примеси, можно ожидать, что искажение кристаллической решетки, вызванное присутствием кислорода и углерода, будет сопоставимо по величине с искажениями, которые обусловлены легирующими примесями. По-видимому, именно это является причиной того, что методы компенсации несоответствия периодов решетки, основанные на введении дополнительной примеси не нашли широкого распространения в промышленности. Имеющиеся в литературе данные [471] показывают, что при осаждении слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния на подложках сильнолегированных сурьмой, оптимальная с точки зрения сопряжения решеток концен-

трация германия, вводимого в эпитаксиальный слой, составляет около  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В первом предположении, оценить оптимальную концентрацию можно, принимая, что изменение объема кристалла при растворении примесей составляет

$$\Delta V = N_s(v_s - v_{Si}) \quad (6.12)$$

для атомов замещения и

$$\Delta V = N_i v_i \quad (6.13)$$

для примесей внедрения. Здесь  $N_s$  и  $N_i$ , соответственно - количества атомов примеси замещения и внедрения в единице объема,  $v_{Si}$ ,  $v_s$  и  $v_i$ - атомные объемы кремния и примесей. Учитывая, что объем кристалла без примесей  $V = N_{Si}v_{Si}$ , отношение атомных объемов  $v_s/v_{Si} = (r_s/r_{Si})^3$  и  $v_i/v_{Si} = (r_i/r_{Si})^3$ , а также соотношение между изменением линейного размера и объема  $\Delta a/a = \Delta V/3V$  [472], можно получить известное [470] соотношение для определения изменения периода решетки кристалла при введении примеси замещения

$$\Delta a/a = N_s[(r_s/r_{Si})^3 - 1]/3 \cdot N_{Si} = \beta N_s, \quad (6.14)$$

а также аналогичное соотношение для искажений, связанных с примесями внедрения

$$\Delta a/a = N_i(r_i/r_{Si})^3/3N_{Si} = \beta N_i. \quad (6.15)$$

Табл. 6.5.

Значения параметра  $\beta$  ( $\text{см}^3$ ) для некоторых примесей в кремнии.

Примесь	$r_i$ ( $r_s$ ), Å [11, 476]	$\beta$ (теор.)	$\beta$ (экспер.)
Sb	1,405	$4,9 \cdot 10^{-24}$	$4 \cdot 10^{-24}$ [470] $3,8 \cdot 10^{-24}$ [314]
As	1,18	$1,7 \cdot 10^{-25}$	
P	1,128	$-6,9 \cdot 10^{-25}$	$-2 \cdot 10^{-24}$ [470] $-1,1 \cdot 10^{-24}$ [314]
Al	1,23	$1,1 \cdot 10^{-24}$	
B	0,853	$-4,1 \cdot 10^{-24}$	$(-6 \pm 2) \cdot 10^{-24}$ [470, 475] $-3,8 \cdot 10^{-24}$ [314]
Ga	1,225	$9,9 \cdot 10^{-25}$	
C	0,774	$-4,7 \cdot 10^{-24}$	$-(6,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-24}$ [473] $-6,5 \cdot 10^{-24}$ [474] $-4,8 \cdot 10^{-24}$ [314]
Ge	1,225	$9,9 \cdot 10^{-25}$	$8,9 \cdot 10^{-25}$ [314]
Sn	1,40	$4,7 \cdot 10^{-24}$	$5 \cdot 10^{-24}$ [470]
O	0,74	$1,3 \cdot 10^{-24}$	$4,5 \cdot 10^{-24}$ [474]

В таблице 6.5 приведены значения параметра  $\beta$ , рассчитанные нами по формулам 6.14, 6.15 для ряда основных примесей в кремнии. Полученные коэффициенты концентрационных зависимостей периода решетки для кристаллов кремния, легированных примесями замещения (бор, фосфор, углерод и другие) находятся в хорошем согласии с экспериментом [470, 473]. Результаты расчетов искажений решетки кремния, вызванных кислородом, оказываются существенно более низкими, чем экспериментальные данные [62,

474]. Это может быть обусловлено более сложным характером искажений решетки внедренными атомами, чем это было принято при получении формулы 6.15.

Оптимальную концентрацию германия, вводимого в слаболегированный слой, при осаждении на подложке, изготовленной из сильнолегированного кремния, полученного методом Чохральского, можно оценить из условия:

$$\beta_s N_s + \beta_o N_o = \beta_{Ge} N_{Ge} . \quad (6.16)$$

В зависимости от концентраций кислорода и легирующей примеси такая оценка дает для оптимальной концентрации германия величину  $1 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Это согласуется с имеющимися [584] экспериментальными данными, свидетельствующими о том, что оптимальная концентрация германия в подложках, легированных сурьмой, составляет около  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . При этом для подложек, легированных сурьмой, вклад кислорода в суммарное искажение решетки относительно невелик, а в подложках, легированных мышьяком, изменение периода решетки определяется концентрацией кислорода.

Нами проведено моделирование профилей распределения кислорода и профилей искажений решетки в кремниевых автоэпитаксиальных композициях типа  $\text{Si}\langle\text{Sb},\text{O}\rangle/\text{Si}\langle\text{Ge},\text{P}\rangle$ . Для расчета диффузионных профилей элементов III и V групп в переходной области кремниевых композиций использовали выражение (6.2). Для кислорода, имеющего существенно более высокий коэффициент диффузии приближение (6.2) не пригодно. Его диффузионный профиль описывали выражением [16]:

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] + \exp(vx / D) \cdot \operatorname{erfc} \frac{2vt - x}{2\sqrt{Dt}} \right\}, \quad (6.17)$$

где  $v$  - скорость роста эпитаксиального слоя. Для описания диффузионного профиля германия, вводимого в эпитаксиальный слой с целью компенсации различия периодов решетки слоя и подложки, следуя [16], использовали выражение

$$N(x, t) = \frac{N_c}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\}, \quad (6.18)$$

где  $N_c$ - установившаяся при больших  $x$  концентрация германия в эпитаксиальном слое. Значения параметра  $\beta$  выбирали равными экспериментальным значениям, приведенным в таблице 6.5 (для сурьмы использовали среднее значение  $3,9 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ).

На рис. 6.27 показан расчетный профиль искажений кристаллической решетки для эпитаксиальных композиций типа  $\text{Si}\langle\text{Sb},\text{O}\rangle/\text{Si}\langle\text{Ge},\text{P}\rangle$ . Концентрация германия в эпитаксиальном слое выбиралась в соответствии с выражением (6.16) такой, чтобы периоды кристаллических решеток подложки и слоя были равными. Видно, что в случае, когда в эпитаксиальный слой вводится германий в количестве, обеспечивающем выравнивание периодов решетки подложки и слоя, вблизи границы раздела вследствие диффузионного перераспределения кислорода появляется область немонотонного изменения периода.

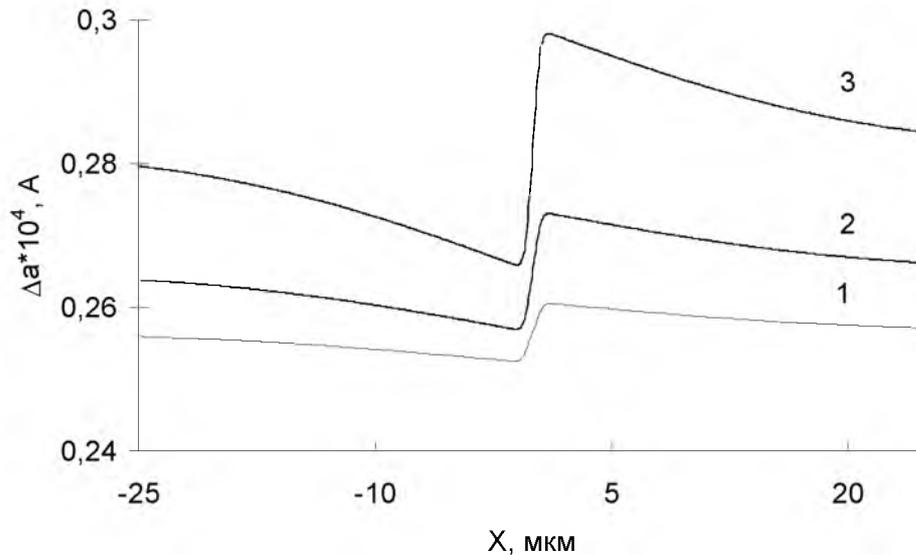


Рис. 6.27. Профиль искажений решетки в переходной области композиций  $\text{Si}\langle\text{Sb},\text{O}\rangle/\text{Si}\langle\text{Ge},\text{P}\rangle$  при концентрациях кислорода в подложке  $2,3 \cdot 10^{17}$  (1),  $4,5 \cdot 10^{17}$  (2) и  $9 \cdot 10^{17}$  (3)  $\text{см}^{-3}$ .

В результате диффузии приграничная область эпитаксиального слоя обогащается кислородом, что приводит к увеличению в ней периода решетки. Напротив, приграничная область подложки обедняется кислородом и период решетки в ней уменьшается. Поскольку градиент периода кристаллической решетки в переходной области является фактором, определяющим плотность дислокаций несоответствия в переходной области композиции [16], следует полагать, что перераспределение кислорода при формировании и высокотемпературных обработках будет существенно влиять на ее величину. Можно ожидать также, что формирующийся вследствие диффузионного перераспределения кислорода профиль искажений окажется благоприятным для захвата в приграничной области примесных атомов, причем в области растяжения решетки будут собираться атомы замещения, имеющие больший, чем у кремния атомный радиус, и элементы внедрения, а в области ее сжатия - атомы замещения с малыми атомными радиусами. Это предположение косвенно подтверждается немонотонными зависимостями времени жизни неравновесных носителей в эпитаксиальном слое [366] и его устойчивости к  $\gamma$ -облучению [471] от концентрации вводимого в слой германия.

На рис. 6.28 показано изменение профиля искажений решетки в переходной области кремниевой композиции при отжиге. Как видно из представленных данных, отжиг приводит к уширению области, в которой наблюдается изменение периода решетки и увеличению различия максимального и минимального значения периодов решетки. В то же время градиент периода решетки в переходной области при отжиге практически не изменяется.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о существенном влиянии фоновых примесей и приповерхностного загрязненного слоя подложки на формирование электрических свойств и структурного совершенства переходной области кремниевых и германиевых композиций, что необходимо учитывать при разработке технологий их изготовления.

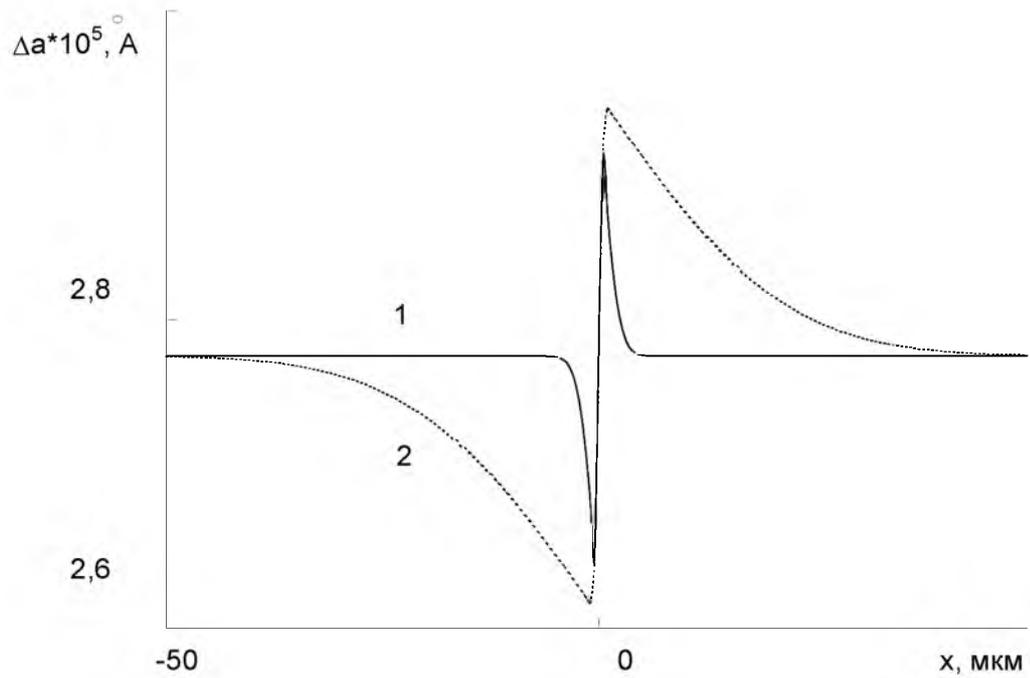


Рис. 6.28. Влияние отжига на профиль искажений кристаллической решетки в кремниевой композиции при  $T = 1400 \text{ K}$ ,  $t = 1000 \text{ с}$  (1),  $11000 \text{ с}$  (2),  $N_{\text{O}} = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{Sb}} = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

## 7. СТРУКТУРНОЕ СОВЕРШЕНСТВО СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ

### 7.1. Основные типы структурных дефектов эпитаксиальных слоев кремния

Концентрация примесей может существенно влиять на характеристики дислокаций и других структурных дефектов в кристалле. В частности, в слаболегированных кристаллах можно ожидать уменьшения эффективной энергии активации и повышения средней скорости движения дислокаций, повышения относительного вклада дислокационного механизма в процесс роста кристалла и других эффектов, связанных с изменением степени насыщенности примесных атмосфер на дислокациях и дефектах.

К числу основных видов дефектов эпитаксиальных слоев кремния относятся бугорки и ямки роста, дислокации, дефекты упаковки, а также, ступеньки сдвига (линии скольжения). Кроме того, в слаболегированных слоях, осаждаемых на изотипных подложках, возможно появление вблизи границы раздела высокоомных прослоек или прослоек с проводимостью противоположного типа.

Бугорки роста, представляют собой выступы высотой 0,1 - 20 мкм, плотность которых достигает  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Обычно вблизи бугорков отмечаются повышенные концентрации углерода, кислорода, азота и других примесей [2, 477]. Металлографические и рентгено-топографические исследования показывают, что бугорки имеют не дислокационную природу, и вблизи них не наблюдается повышенной плотности дислокаций [478]. Это позволило предположить два возможных механизма образования бугорков. По первому механизму оно может быть вызвано загрязнением поверхности посторонними частицами, которыми могут быть пылинки или отслаивающиеся от стенок реактора частицы конденсата, образующегося при взаимодействии с ними парогазовой фазы. Возникновение бугорков по второму механизму происходит в результате замедления тангенциального роста ступеней осевшими на них атомами примесей. В результате, в углах ступеней образуются мелкие дефекты роста, которые при повышении толщины слоя разрастаются и образуют бугорки. Независимо от высоты, все бугорки начинаются от подложки и проникают на всю толщину эпитаксиального слоя. По нашему мнению, можно предположить наличие связи между бугорками роста в “обычных” эпитаксиальных композициях и формированием “шипов” - тонких игольчатых кристаллов диаметром до 1 мм и длиной до 10 мм, растущих перпендикулярно поверхности, при осаждении эпитаксиальных или поликристаллических слоев кремния толщиной более 100 мкм. Известно, что направление роста кристалла может задаваться различными факторами, в том числе кристаллографической ориентацией подложки и направлением теплоотвода. Это проявляется в частности в изменении текстуры поликристаллических слоев в направлении нормали к поверхности подложки [16, 479]. Так, в [479] показано, что слои поликристаллического кремния, осаждаемые на окисленных подложках имеют текстуру с осью  $\langle 110 \rangle$ . При осаждении поликристаллических слоев на полированных кремниевых подложках ось текстуры в приграничной области совпадает с ориентацией подложки. По мере удаления от поверхности происходит переход к текстуре с осью  $\langle 110 \rangle$ . В зависимости от ориентации поверхности подложки этот переход может происходить непосредственно или через промежуточные состояния. Если внешние факторы задают различные направления роста, можно ожидать, что конкуренция между ними будет ухудшать морфологию и структурное совершенство растущего слоя.

Образование на поверхности растущего слоя сыпи, то есть мелких пирамидальных дефектов, обусловлено, как правило, тем, что подводимые к подложке атомы кремния не успевают встраиваться в кристаллическую решетку [2, 265]. Это может быть вызвано не-

достаточно высокой температурой процесса или слишком большой скоростью роста. Существенное значение в данном случае имеет качество подготовки подложки. В зависимости от него минимальная температура, при которой начинается рост бездефектного эпитаксиального слоя, может повышаться или понижаться на 50 - 100 К. Проведение процесса при пониженном давлении повышает качество слоя за счет уменьшения поверхностных концентраций кислорода, водорода, хлора и других примесей [383].

При осаждении автоэпитаксиальных слоев кремния хлоридным методом наблюдаются [74] следующие общие закономерности изменения морфологии слоя при изменении температуры и состава парогазовой фазы. При 1320 К поверхность слоя зеркально-рябоватая. Наблюдаются четкие крупные фигуры роста высотой 1 - 3 мкм. При температуре 1420 К высота уступов уменьшается до 0,5 мкм. При дальнейшем повышении температуры поверхность слоя сглаживается и при 1520 К фигуры роста практически не различимы. При 1550 К пленки имеют зеркально гладкую поверхность без следов фигур роста. В диапазоне температур 1520 - 1550 К пленки с зеркально гладкой поверхностью без видимых под микроскопом фигур роста получают, если отношение  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 < 1/50$ . Если оно лежит в пределах 1/20 - 1/10 появляются отчетливые, хорошо ограненные фигуры роста. Появление фигур роста наблюдается также при высоком содержании  $\text{PCl}_3$ , соответствующем удельному сопротивлению пленок 0,001 Ом·см. Морфология поверхности автоэпитаксиальных слоев кремния зависит также от условий обработки подложек перед осаждением и давления в реакторе во время роста слоя. В [480] показано, что в случае, когда перед осаждением эпитаксиального слоя подложки отжигаются при 1470 К в течение 30 мин. в сверхчистом водороде, на начальной стадии формируются островки. При слиянии островков образуются микро- и макроступени, которые затем сглаживаются. При толщине слоя более 50 нм микроступени практически неразличимы. Если предварительный отжиг подложки проводится при тех же условиях в водороде с добавками паров воды, то морфология эпитаксиального слоя существенно ухудшается. Повышение давления в реакторе от  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па до 0,13 Па приводит к ухудшению морфологии и появлению на поверхности частиц SiC. С повышением давления наблюдается также переход от островкового механизма роста на начальных стадиях к слоевому.

Как указывалось выше, качество подготовки подложек существенно влияет на структурное совершенство осаждаемого слоя. Известно [2, 265], что на поверхности подложки после резки и других видов механической обработки образуется нарушенный слой, толщина которого составляет 40 - 50 мкм. После шлифовки и различных видов полировки она может быть уменьшена до 0,05 - 1 мкм. При высокотемпературных технологических процессах нарушенный слой является источником дислокаций, дефектов упаковки и других структурных дефектов. Даже в тех случаях, когда не удается зафиксировать наличие нарушенного слоя на поверхности подложки обычными методами, рентгеновская топография нередко показывает наличие следов резки и заполированных царапин. Исследование высокотемпературного отжига показывает [340], что для образцов, имевших нарушенный слой, глубина этого слоя уменьшается. При температурах 770 - 1170 К отжиг не приводит к развитию пластической деформации. Уменьшение глубины нарушенного слоя обусловлено выходом части дислокаций на поверхность и релаксацией упругих напряжений.

Наряду с состоянием поверхности существенное влияние на качество получаемого слоя оказывает ее разориентация относительно заданного кристаллографического направления. Для ориентации (111) при изменении угла разориентировки от 0 до  $2,5^\circ$  критическая скорость роста слоя, соответствующая началу появления на поверхности характерных пирамидальных дефектов, может быть увеличена при хлоридной технологии от 1 до 3,5 мкм/мин [394].

Наличие на поверхности подложки загрязненных областей, царапин и других дефек-

тов, а также проведение процесса с высокой скоростью или при низкой температуре, может вызвать нарушение порядка чередования атомных плоскостей кристаллической решетки и образование дефектов упаковки [2, 175, 265, 481], значительно ухудшающих характеристики приборов. Наиболее вредным с этой точки зрения является загрязнение кислородом и углеродом [394]. Плотность дефектов упаковки в эпитаксиальных слоях кремния повышается также при возрастании концентраций углерода, кислорода, азота и их соединений в газовой фазе из которой происходит осаждение [394, 481]. Согласно [394] на образование дефектов упаковки влияет кристаллографическая ориентация подложек. Максимальная плотность дефектов наблюдается при осаждении эпитаксиального слоя на плоскостях {111}. Это может быть связано с тем, что при других ориентациях для образования стабильных зародышей дефектов упаковки необходима рельефная поверхность с достаточно большим размером неровностей. Зависимость плотности дефектов упаковки от скорости роста эпитаксиального слоя неоднозначна [394]. При осаждении слоя путем водородного восстановления тетрахлорида кремния плотность дефектов упаковки заметно возрастает с ростом скорости осаждения. При скорости роста 0,1 мкм/мин ( $T = 1470$  К) дефекты упаковки в слое практически отсутствуют. Повышение скорости роста от 0,8 до 0,9 мкм/мин приводит к возрастанию плотности дефектов упаковки от  $10^3$  до  $\sim 10^4$  см<sup>-2</sup>. В то же время для силанового процесса ( $T = 1450 - 1510$  К) с ростом скорости осаждения плотность дефектов упаковки в эпитаксиальном слое заметно уменьшается.

Дефекты упаковки в кремнии представляют собой две атомных "экстраполуплоскости", внедренные между плотноупакованными плоскостями {111}, ограниченные частичными дислокациями и пересекающие поверхность пластин вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  [175]. Образование дефекта упаковки при росте эпитаксиального слоя происходит обычно в результате локального нарушения правильного чередования атомных плоскостей [481]. В случае если в дальнейшем чередование атомных плоскостей не нарушается, в кристалле образуется островок, который кристаллографически не согласуется с окружающим его объемом и отделен от него границей несоответствия, которая распространяется в процессе роста вдоль наклонных плоскостей {111}. Правильная геометрическая форма дефектов упаковки позволяет определять глубину их зарождения по данным об их размерах и кристаллографической ориентации пластины (глава 9). Такие оценки для слаболегированных эпитаксиальных слоев кремниевых композиций показывают, что практически все дефекты упаковки зарождаются на границе раздела эпитаксиального слоя и подложки. В работе [482] показано, что при наличии в подложке свирл-дефектов распределение дефектов упаковки в эпитаксиальном слое повторяет распределение микродефектов в подложке. Это может быть обусловлено тем, что, как указывалось выше (глава 4), дефекты упаковки являются одним из продуктов трансформации микродефектов при термических обработках.

Наличие дефектов упаковки свидетельствует о неравновесности субструктурного состояния кристалла, поэтому их концентрация может быть уменьшена путем отжига. Однако, результат отжига зависит от состава атмосферы и механизма образования дефектов упаковки. Наилучшие результаты получаются при проведении отжига в водороде для дефектов, которые образовались на частичках оксида кремния [394, 481].

Несмотря на отсутствие оборванных связей, дефекты упаковки могут существенно влиять на электрические свойства кристалла. Это влияние обусловлено ограничивающими дефект упаковки частичными дислокациями и примесными атмосферами. На электрическую активность влияют также размер дефекта и его положение по отношению к обедненным областям приборных структур [175]. Дефекты упаковки вызывают образование генерационно-рекомбинационных центров в области пространственного заряда p-n переходов [175] и могут снижать время жизни неравновесных носителей заряда в кремнии [483].

По классификации Хорнстра [1, 16] в решетке типа алмаза возможны следующие

типы простых дислокаций (табл. 7.1):

Табл. 7.1.

Дислокации с вектором Бюргерса  $1/2 [110]$  в решетке типа алмаза [1, 16]

Номер	Индекс оси	Угол между осью и вектором Бюргерса	Плоскость скольжения
I	[110]	0	-
II	[110]	60°	(111)
III	[110]	90°	(100)
IV	[211]	30°	(111)
V	[211]	90°	(111)
VI	[211]	73°13'	(311)
VII	[211]	54°44'	(110)
VIII	[100]	90°	(110)
IXa	[100]	45°	(100)
IXb	[100]	45°	(100)

Кроме указанных в табл. 7.1 в алмазной решетке могут существовать и более сложные типы дислокаций. Дислокации отличаются друг от друга линейной плотностью оборванных связей, энергиями активации образования и миграции двойных перегибов, составом и степенью насыщенности примесных атмосфер, а также другими характеристиками. Поэтому их влияние на свойства кристалла может быть существенно разным.

Если в подложке имелись дислокации, то они будут прорасти в эпитаксиальный слой. Особенностью поведения дислокаций, прорастающих из подложки в эпитаксиальный слой, является то, что вследствие искривления линии дислокации значительная их часть не проходит через весь слой. Поэтому их плотность на достаточном удалении от границы раздела при достаточной толщине слоя может быть значительно ниже, чем в подложке [469]. Это дает возможность получать малодислокационные эпитаксиальные слои даже при использовании подложек, изготовленных из дислокационного кремния.

Источниками дислокаций являются также термоупругие напряжения и напряжения, обусловленные различием периодов кристаллических решеток подложки и слоя [2, 265]. Создаваемый нагревателем градиент температуры подложки в направлении нормали к поверхности вызывает ее прогиб, приводящий к появлению радиального градиента температуры и возникновению напряжений, превышающих предел текучести [484]. Генерация дислокаций значительно облегчается, если исходная подложка уже имеет некоторый прогиб.

Как уже указывалось в § 6.4, различие периодов кристаллических решеток подложки и эпитаксиального слоя, обусловленное различием типов и концентраций содержащихся в них примесей, является причиной образования дислокаций несоответствия [469]. При выращивании эпитаксиальных пленок, легированных бором или фосфором, на слаболегированных подложках наблюдается изгиб образцов в сторону эпитаксиального слоя, а при введении сурьмы и олова - в сторону подложки [470]. Дислокации несоответствия, формирующиеся при осаждении эпитаксиальных слоев кремния на подложках с ориентацией  $\{111\}$  представляют собой 60-градусные дислокации, расположенные в наклонных плоскостях скольжения типа  $\{111\}$  [481, 485]. Дислокации несоответствия часто представляют собой полупетли вытянутые в направлении  $[110]$  и не лежащие в плоскости поверхности [481]. Часть полупетли располагается в непосредственной близости от границы раздела подложки и слоя. Вторая часть располагается в подложке на расстоянии до 50 - 70 мкм от границы.

При малой толщине эпитаксиального слоя дислокации несоответствия в нем могут не образовываться. В этом случае совпадение периодов решетки подложки и слоя обеспечивается за счет возникновения в слое упругих напряжений, вызывающих изгиб композиции [16]. Критическая кривизна, при которой начинается образование дислокаций несоответствия зависит от температуры осаждения и составляет по данным [470]  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  для температуры 1470 К. Величина кривизны связана разницей периодов решетки и толщинами подложки и слоя и может быть найдена [470] из соотношения

$$\frac{1}{R} = \frac{6t_1 t_s \varepsilon}{(t_s + t_1)^3} \quad (7.1)$$

где R- радиус кривизны,  $t_1$ - толщина слоя,  $t_s$ - толщина подложки,  $\varepsilon = \Delta a/a$ - относительная разница периодов решетки подложки и слоя. Формула (7.1) справедлива в случае, когда изгиб композиции является упругим. Согласно [486] для кремниевых композиций это условие выполняется. Критическая толщина эпитаксиального слоя, при которой начинается формирование дислокаций несоответствия может быть оценена [16] из соотношения

$$h_{кр} = a^2 / 2\Delta a . \quad (7.2)$$

Для типичных значений параметров кремниевых композиций эта величина не превышает нескольких микрометров.

В некоторых случаях присутствие дислокаций несоответствия позволяет улучшить характеристики готового прибора, например, снизить токи утечки [366]. При этом, однако, другие параметры могут ухудшиться. Образование дислокаций несоответствия необходимо учитывать как в автоэпитаксиальных, так и в гетероэпитаксиальных слоях. В последних их влияние оказывается более заметным. Так, для слоев кремния на лейкосапфире несоответствие параметров решеток составляет около 12 %. В результате в разупорядоченном приграничном слое толщиной 5 - 10 мкм плотность дислокаций несоответствия достигает  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , а подвижность носителей заряда для образцов p- и n- типов составляет соответственно 70 - 88 % и 45 - 55 % от значений, характерных для объемных бездефектных монокристаллов [369].

Если формирующиеся при отжиге частицы второй фазы имеют удельный объем, отличный от удельного объема матрицы, то при высоких температурах может произойти нарушение когерентности, заключающееся в пластической релаксации поля деформаций когерентной частицы с образованием дислокаций призматического или геликоидального типа [340, 487]. Такими частицами в кремнии являются, в первую очередь, преципитаты диоксида кремния; возможно, также частицы карбида кремния. Дислокационные полупетли расположены в плоскостях  $\{111\}$ , составляющих с поверхностью образца угол  $55^\circ$  или в плоскостях  $\{110\}$ , ряды петель направлены вдоль  $\langle 110 \rangle$ . Дислокационная линия состоит из трех сегментов, один из которых параллелен поверхности и является 60- градусной дислокацией, а два других - соответственно 60- градусная и винтовая дислокация. Каждый источник испускает от одной до 20 полупетель, конфигурация которых зависит от места нахождения источника. Источники, находящиеся в центре, испускают дислокации в плоскостях (111) и (111), или (111) и (111), а источники на краях - (111) и (111). Это соответствует радиально симметричному относительно центра пластины распределению термических напряжений. Повышению плотности дислокаций в эпитаксиальном слое и подложке способствует наличие в исходной подложке микродефектов А-типа [358, 488 - 490], а также присутствие концентраторов напряжений, которыми могут быть дефекты механической обработки поверхности и имевшиеся в исходной подложке или образующиеся в про-

цессе осаждения включения второй фазы.

В работе [491] в монокристаллах кремния полупроводниковой чистоты гамма - абсорбционным и дилатометрическим методами были обнаружены три структурных перехода, протекающих при температурах 795 - 1032; 1189 - 1352 и  $> 1399$  К. Авторы предполагают, что первые два соответствуют перераспределению примесей, а третий - изменению структуры кремния. В дальнейшем эти результаты были уточнены в работах [492, 493]. В них методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии, а также измерениями микротвердости и электрофизических свойств показано, что структурные превращения протекают по сдвиговому механизму в интервалах 527 - 671 К, 789 - 1044 К, 1229 - 1273 К и 1310 - 1419 К. Они приводят к формированию метастабильных фаз, объемная доля которых составляет около 5%. Многократным термоциклированием при 453 - 953 К была зафиксирована ромбическая модификация кремния при комнатной температуре. Легирование кремния элементами, которые понижают энергию межатомной связи (алюминий, медь, магний) при концентрациях  $2 \cdot 10^{-4}$  -  $4 \cdot 10^{-2}$  ат.% приводит к формированию после цикла "нагрев до 1270 К - охлаждение" ярко выраженной блочной структуры [494]. В то же время легирование гафнием, который повышает энергию связи, затрудняет протекание сдвиговой деформации. Такие кристаллы отличаются повышенным структурным совершенством после термообработки. Легирование влияет также на температурную зависимость коэффициента термического расширения кремния. Его изменение в области структурных превращений оказывается минимальным для кристаллов, легированных гафнием, и максимальным для кристаллов, содержащих алюминий. Наличие таких структурных переходов также может вызывать дефектообразование при охлаждении кремниевых композиций после осаждения эпитаксиального слоя. Аналогичные результаты были получены на пластически деформированных образцах бездислокационных монокристаллов кремния со степенью деформации 2 - 3 % [495]. Методами рентгеновского анализа и атомно-силовой микроскопии было обнаружено формирование мелких (от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров) включений политипных модификаций в приповерхностных слоях пластически деформированных кристаллов.

Низкие плотности дислокаций в эпитаксиальном слое могут быть получены при формировании слоя методами жидкофазной эпитаксии. В автоэпитаксиальных слоях кремния толщиной 20-30 мкм, осажденных на подложках КДБ-80 (111) толщиной 380 мкм из растворов-расплавов на основе олова при температуре 1220-1320 К плотность дислокаций составляет 10 - 100 см<sup>-2</sup> [485]. Основным типом дефектов в таких слоях являются 60-

градусные дислокации, расположенные в наклонных плоскостях скольжения типа  $\{11\bar{1}\}$ . Генерация дислокаций происходит в основном на периферии. Наблюдается также зарождение дислокационных полупетель на поверхности роста или вблизи выделений второй фазы.

В работе [496] показано, что формирование на поверхности подложки аморфизированного слоя толщиной около 10 нм путем ее облучения ионами аргона с энергией до 30 кэВ позволяет существенно снизить плотности дислокаций и дефектов упаковки в эпитаксиальных слоях кремния, выращиваемых хлоридным методом. Авторы объясняют это увеличением числа зародышей кристаллизации и уменьшением их размера, уменьшением скорости поверхностной диффузии, что подавляет преимущественный рост отдельных зародышей, блокированием прорастания отдельных дислокаций из подложки в эпитаксиальный слой, а также разрушением имеющихся на поверхности скоплений SiC и SiO<sub>2</sub>.

Наряду с дислокациями в кристаллах и монокристаллических слоях кремния могут присутствовать также дислокационные петли и другие дефекты дислокационного типа. При высокотемпературных обработках имплантированных слоев кремния наблюдали [497] совершенные дислокационные петли, петли Франка, а также краевые дислокации,

сформировавшиеся в результате взаимодействия совершенных дислокационных петель. Совершенные призматические дислокационные петли были расположены в основном в плоскостях  $\{110\}$ , и представляли собой петли междуузельного типа с вектором Бюргера

$\mathbf{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ . Петли Франка также представляют собой дислокационные петли между-

узельного типа. Они располагаются в плоскостях  $\{111\}$  и имеют вектор Бюргера

$\mathbf{b} = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ .

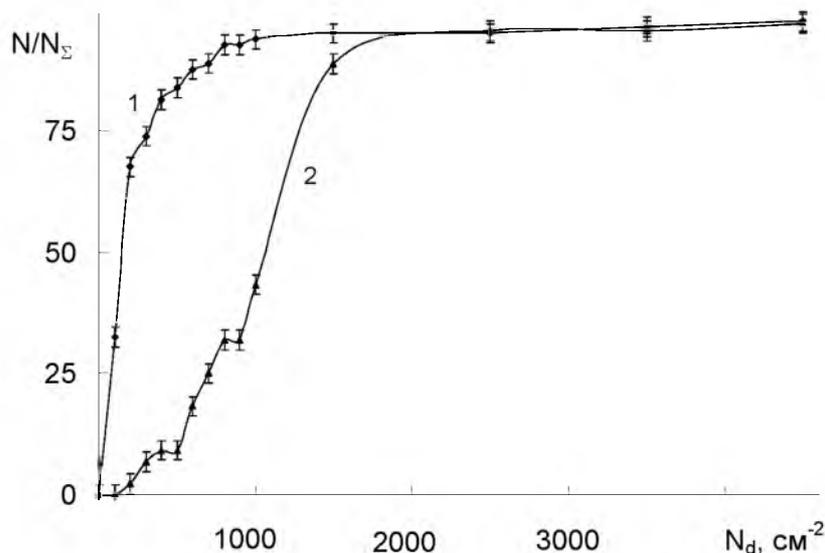


Рис. 7.1. Число композиций с плотностью дислокаций в эпитаксиальном слое не более  $N_d$ : 1- реактор Т-82, 2- реактор УНЭС-2ПК-А.

Нами выполнена статистическая обработка данных о плотностях дислокаций и дефектов упаковки в слабелегированных эпитаксиальных слоях кремния, осаждавшихся на реакторах Т-82 и УНЭС-2ПК-А [498]. Для анализа были использованы данные о плотностях дефектов в 3000 композиций  $\frac{22\text{КЭФ}3,0}{380\text{КЭС}0,01(111)}$ , полученных на реакторе Т-82, и 5000

аналогичных композиций, полученных за тот же промежуток времени на реакторе УНЭС-2ПК-А. Плотности дефектов определяли металлографическим методом после обработки образцов травителем Сиртла. Анализируемые значения для каждого образца представляли собой средние величины, полученные по результатам измерений плотностей дефектов в 9 точках. Полученные результаты (рис. 7.1, 7.2) показывают, что переход к использованию эпитаксиальных реакторов большого объема приводит к значительному сдвигу распределения композиций по плотности дислокаций и дефектов упаковки в сторону более низких значений. Это может быть обусловлено снижением градиентов температуры на подложках и, следовательно, механических напряжений, которые возникают в них при осаждении эпитаксиального слоя.

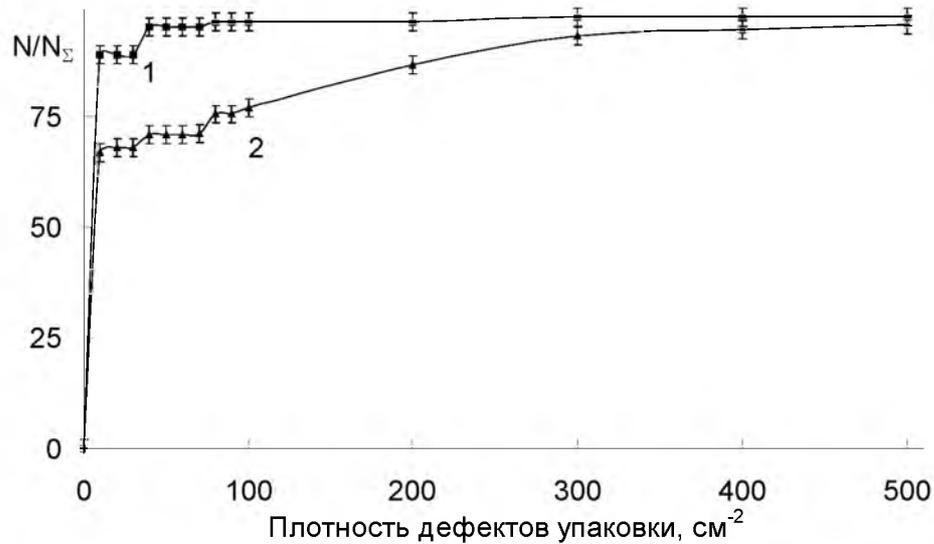


Рис. 7.2. Число композиций с плотностью дефектов упаковки не более  $N_{дy}$ : 1- реактор Т-82, 2- реактор УНЭС-2ПК-А.

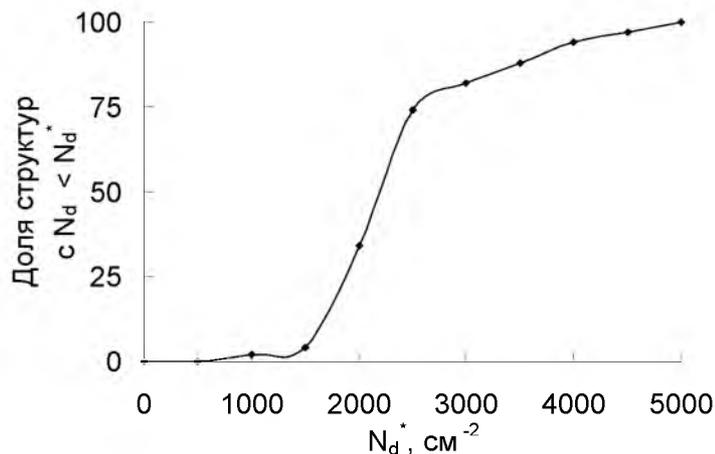


Рис. 7.3. Распределение германиевых композиций по плотности дислокаций в эпитаксиальном слое.

Нами было исследовано также распределение германиевых композиций диаметром 30 мм, полученных в реакторе Слой-202 методом водородного восстановления тетрахлорида германия, по плотности дислокаций. Как видно из полученных данных (рис. 7.3), средние значения плотности дислокаций для германиевых композиций существенно выше, чем для кремниевых. Это может быть обусловлено более низким пределом текучести германия при температуре осаждения слоя [340]. Однако прямое сопоставление данных о структурном совершенстве кремниевых и германиевых композиций в данном случае невозможно из-за существенных различий в условиях протекания процесса.

В работе [499] нами было исследовано изменение структурного совершенства в пределах эпитаксиального слоя КЭФ-4,0, осажденного на подложках КЭС-0,01 диаметром 60 мм и толщиной 300 мкм. Слои были получены трихлорсилановым методом на установке Слой-202 при температуре 1470 - 1520 К и повышенной (до 4 мкм/мин) скорости осаждения. Металлографический анализ показал, что в ряде случаев эпитаксиальный слой

имеет монокристаллическое строение в центре пластины и поликристаллическое по ее краям. В зоне перехода от монокристаллического строения к поликристаллическому наблюдаются ямки роста продолговатой формы, по мере приближения к поликристаллическим участкам их плотность растёт, и они сливаются, образуя ступенчатую поверхность. Селективное травление позволило выявить в голове каждой ямки дефекты упаковки или пирамиды роста, а вблизи поликристаллического участка - поликристаллическое микровключение. Строение наблюдаемых дефектов позволяет предположить, что ямки роста образуются в результате “затенения” поверхности роста от газового потока пирамидами роста и микродвойниковыми ламелями, выступающими над поверхностью вследствие более высокой скорости их роста.

Мы исследовали также структурное совершенство двуслойных кремниевых эпитаксиальных композиций  $n^+ - n - p$  и  $n^{++} - n^+ - n$  типов [371]. Металлографический анализ таких композиций показал, что основная часть дислокаций имеет малый угол наклона к границе раздела и их плотность убывает от значений порядка  $10^4 \text{ см}^{-2}$  вблизи границы раздела с сильнолегированной подложкой до нуля на расстоянии 10 - 15 мкм от подложки. Для  $n^{++} - n^+ - n$  композиций, в которых все слои были легированы одной и той же примесью (мышьяком, фосфором), плотность дислокаций несоответствия близка к нулю уже вблизи границы подложки и нижнего эпитаксиального слоя. Основная часть дефектов упаковки зародилась на границе раздела нижнего эпитаксиального слоя с подложкой и не прорастала в верхний эпитаксиальный слой. Концентрация дефектов упаковки в верхнем слое была примерно на порядок ниже, а их размеры свидетельствовали о том, что они зародились на границе раздела эпитаксиальных слоев.

Нами было исследовано распределение образующихся дислокаций и дефектов упаковки, а также распределение упругих напряжений по площади эпитаксиальной композиции. Распределение плотностей дислокаций и дефектов упаковки определяли металлографическим методом, а распределение упругих напряжений - по сдвигу максимума в спектре комбинационного рассеяния света. Полученные результаты показывают, что эти распределения имеют одинаковый вид (рис. 7.4, 7.5) и соответствуют рассмотренному в главе 5 распределению времени жизни неравновесных носителей заряда. Такой вид распределений, по нашему мнению, объясняется способом подготовки подложки, предполагающим изготовление на начальной стадии на ее боковой поверхности фаски (рис. 7.6). Фаска на подложке уменьшает опасность появления сколов и трещин на ее кромке при транспортировке, а также устраняет эффект утолщения фоторезиста и эпитаксиального слоя вблизи кромки [2]. Однако ее наличие приводит к тому, что область вблизи края пластины не проходит дальнейшую механическую обработку (шлифовку, полировку, ...) и содержит сильно деформированный приповерхностный слой, что и является причиной интенсивного дефектообразования при последующих высокотемпературных процессах. Вместе с тем, при определенных условиях сильнодеформированный слой вблизи края пластины может препятствовать распространению дислокаций в центральную рабочую область.

Существование тесной взаимосвязи между наличием микротрещин и сколов на боковой поверхности подложки и образованием ступенек сдвига видно также из данных таблицы 7.2.

Влияние сколов на образование ступенек сдвига в кремниевых эпитаксиальных композициях [498].

Доля композиций с суммарной длиной ступенек сдвига (мм):	Число сколов на боковой поверхности		
	0 - 1	2 - 10	> 10
0	0,30	0,25	0,05
≤ 60	0,65	0,55	0,55
> 60	0,05	0,20	0,60

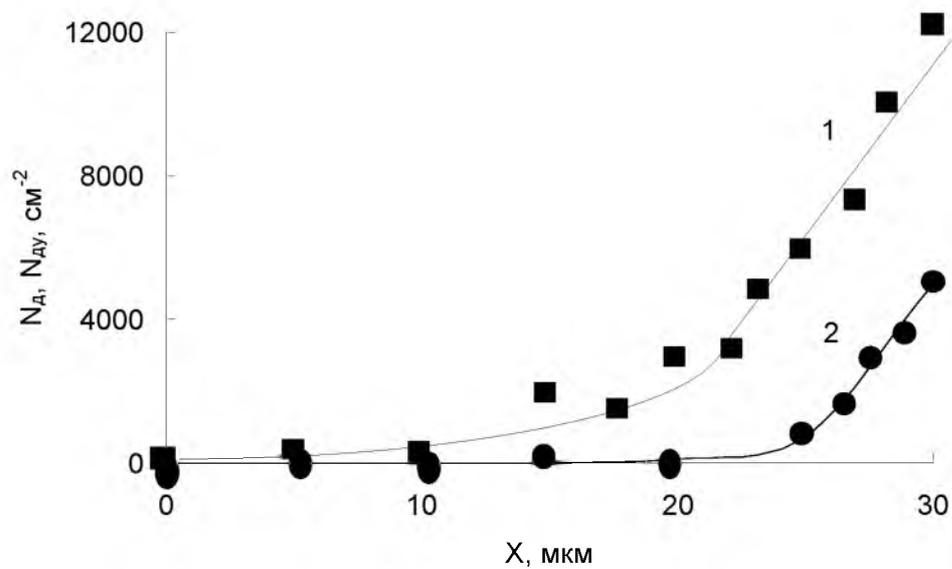


Рис. 7.4. Изменение плотностей дислокаций (1) и дефектов упаковки (2) в эпитаксиальном слое вдоль радиуса композиции (0 соответствует центру композиции).

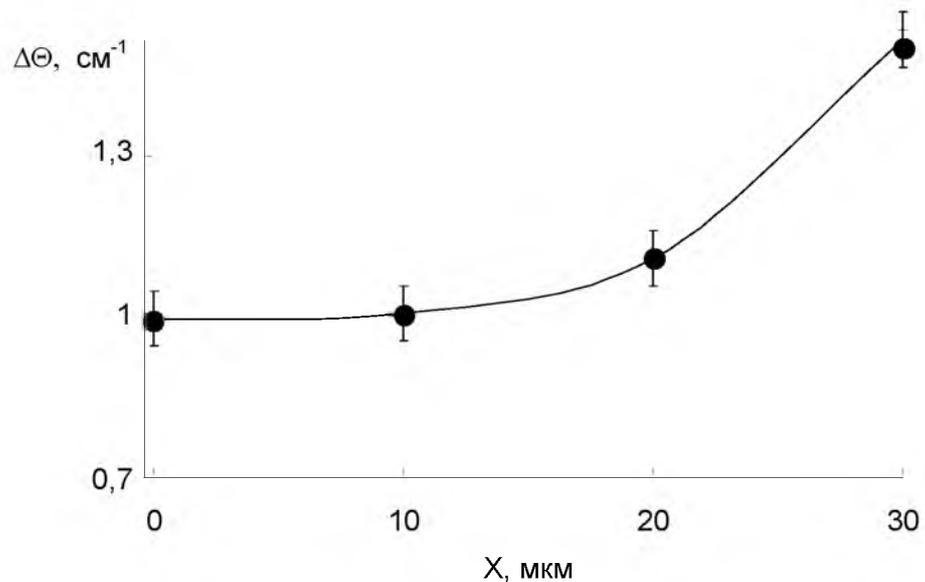


Рис. 7.5. Сдвиг максимума спектра комбинационного рассеяния света в зависимости от расстояния точки падения пучка до центра композиции.

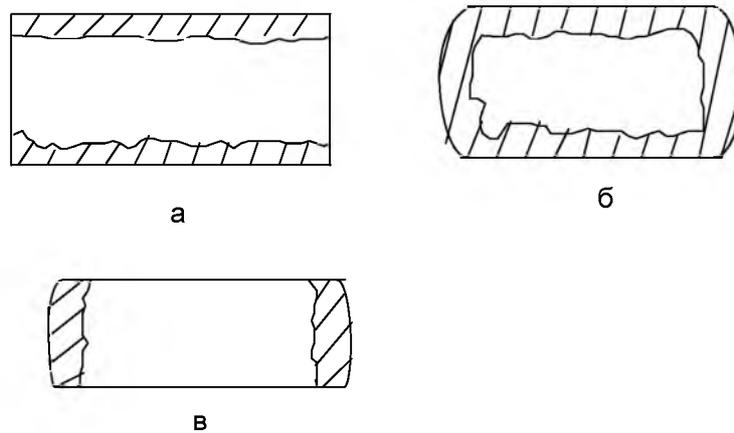


Рис. 7.6. Схема процесса подготовки подложки: а - вырезанная из слитка пластина, б - подложка после снятия фаски, в - полированная подложка (штриховкой показан приповерхностный нарушенный слой).

Уменьшение числа сколов и микротрещин у края подложки существенно улучшает структурное совершенство эпитаксиального слоя, что подтверждается результатами металлографического и рентгенотопографического анализов, а также данными, представленными в таблице 7.2. Нами было показано [371, 400, 490], что указанные выше закономерности наблюдаются как при осаждении слаболегированных слоев на сильнолегированных подложках, так и при осаждении сильнолегированных слоев на слаболегированных подложках, а также при изготовлении многослойных эпитаксиальных структур и структур с переменным уровнем легирования эпитаксиального слоя. Это свидетельствует о том, что наличие микротрещин на торцах подложки имеет для формирования линий скольжения большее значение, чем изменение прочности подложки, связанное с изменением уровня ее легирования.

В отличие от металлов, для полупроводников характерна резкая зависимость скорости движения дислокаций от температуры и слабая зависимость от напряжения сдвига [340]. Это согласуется с термофлуктуационной теорией образования и движения двойных перегибов на дислокациях. Установлено, что при низких напряжениях скорость дислокаций сильнее зависит от приложенного напряжения, чем при высоких, а энергия активации перемещения дислокаций зависит от приложенного напряжения сдвига. Дислокации в кремнии подвижны при температурах выше 1070 - 1170 К. Поэтому, во время высокотемпературных обработок или при охлаждении кристалла после роста оказывается возможным [175] образование субструктур, состоящих из рядов дислокаций, создающих малоугловые межзеренные границы с разориентировкой зерен от нескольких минут до нескольких градусов. В большинстве кремниевых приборов присутствие таких границ, являющихся местом скопления дислокаций, считается недопустимым.

Напряжение Пайерлса для кремния является относительно высоким и составляет 2,7 Гпа; в связи с этим движение дислокаций во многих случаях осуществляется при более низких напряжениях по механизму двойных термических перегибов [16]. Энергия образования такого перегиба в кремнии составляет 2,1 - 2,3 эВ, а энергия активации его бокового перемещения (барьер Пайерлса второго рода) - 0,04 эВ. Для начальных стадий деформации кремния при осесимметричном изгибе энергия активации движения дислокаций составляет около 1 эВ. Она совпадает с энергией активации миграции ступенек на 90° и 30° частичных дислокациях, равной 1 - 1,2 эВ [500, 501] и близка к энергии активации мигра-

ции дивакансии 1,2 эВ [93]. Энергия образования одиночной ступеньки на  $90^\circ$  частичной дислокации по данным [502] составляет 0,12 эВ.

Сравнение результатов исследования дислокационной структуры биполярных транзисторов, полученных на одних и тех же образцах методами сканирующей электронной микроскопии в режиме наведенного тока и ТЭМ, показывает, что не менее 90% дислокаций видимых в ТЭМ, являются электрически активными [410]. Наиболее существенное влияние дислокации оказывают на электрическую проводимость кремния, время жизни неравновесных носителей заряда и диффузию примесных атомов в нем [3, 62, 175]. С краевыми дислокациями связана также линия люминесценции с максимумом при 1,525 мкм [497]. Влияние дислокаций на электрофизические свойства вызвано наличием на них оборванных связей, что обуславливает формирование дополнительных состояний в запрещенной зоне, а также образованием на дислокации примесной атмосферы, влияние которой может существенно различаться в зависимости от состава. В связи с этим, поведение ростовых дислокаций и дислокаций, введенных пластической деформацией, отличается разным. Влияние дислокаций на удельную электропроводность слаболегированных монокристаллов кремния проявляется [16] при их плотности более  $10^6 - 10^8 \text{ см}^{-2}$ . При этом более заметное влияние оказывают краевые,  $60^\circ$ -градусные и расщепленные винтовые дислокации, характеризующиеся наибольшими плотностями оборванных связей. Существенным является и направление движения носителей заряда относительно линий дислокаций. Наибольшее влияние на проводимость они оказывают, если их преимущественная ориентация совпадает с направлением тока [175]. Краевые дислокации в кремнии обладают акцепторными свойствами [388] и в сильнодеформированных кристаллах n- типа могут вызывать инверсию типа проводимости [503]. В слаболегированных полупроводниках радиус области положительного пространственного заряда вблизи дислокации может достигать 10 - 100 мкм [171]. В связи с этим в кристаллах с электронной проводимостью она может рассматриваться как включение материала p - типа в n-типном полупроводнике.

При обратном смещении p-n перехода вблизи критического для данного материала поля наблюдают лавинообразное нарастание тока, связанное с ударной ионизацией или туннельным пробоем [504]. Образование лавины начинается в области т.н. микроплазм, одной из основных причин появления которых в кремниевых приборах являются дислокации. Одной из причин появления микроплазм может быть заметное (на 0,2 - 0,4 эВ) понижение ширины запрещенной зоны в области дислокаций.

Влияние дислокаций на время жизни неравновесных носителей заряда неоднозначно. С одной стороны, наличие на дислокации оборванных связей приводит к образованию в запрещенной зоне дополнительных уровней, по которым может происходить рекомбинация неравновесных носителей заряда [175]. В чистых кристаллах время жизни неравновесных носителей заряда обратно пропорционально плотности дислокаций [1]. Однако влияние дислокаций существенно зависит от типа и концентрации фоновых примесей, а также от состава формирующейся атмосферы. Атмосфера может пассивировать глубоководные примеси и дефекты, вызывая повышение времени жизни неравновесных носителей заряда в дислокационных кристаллах по сравнению с бездислокационными, что часто наблюдается на практике [3]. Преимущественно на дислокациях скапливаются быстродиффундирующие примеси (если их концентрация достаточно велика), такие как например медь и золото в кремнии. Это также приводит к повышению времени жизни неравновесных носителей заряда [1].

Энергия активации диффузии элементов III и V групп вдоль дислокаций в полупроводниках составляет 0,75 - 0,80 от энергии активации объемной диффузии, а коэффициент диффузии на 3 -5 порядков выше коэффициента объемной диффузии [168]. Экспериментально установлено, что энергия активации диффузии вдоль краевой дислокации меньше, чем вдоль винтовой [62]. Для никеля имеются данные, что энергия активации

диффузии вдоль одиночной краевой дислокации равна энергии активации диффузии вдоль угловой межзеренной границы. В таблице 7.3 приведены данные о параметрах диффузии основных донорных и акцепторных примесей вдоль дислокаций в кремнии.

Табл. 7.3

Параметры диффузии примесей вдоль дислокаций в кремнии [62, 168]

Примесь	In	Sb	P	As	B	Al
$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	10000	450 290	11000 15000	75000	190	140
$E, \text{эВ}$	3,31	3,0 3,1	3,38 3,25	3,6	3,24	3,01

В работе [505] исследовано влияние статического четырехточечного изгиба при 1070 - 1320 К. Ось изгиба совпадала с направлением [112], что позволяло обеспечить максимальные напряжения по одной из плоскостей скольжения и ввести две системы 60 - градусных дислокаций. Интервал внешних напряжений составлял 0,3 - 2,7 кГ/мм<sup>2</sup>. При поверхностных концентрациях бора менее  $4 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$  и фосфора менее  $1 \cdot 10^{19} \text{см}^{-3}$  в сжатых образцах наблюдается ускорение, а в растянутых - замедление диффузии. При высоких концентрациях бора и фосфора наблюдается замедление диффузии независимо от знака деформации и величины внешних напряжений. Основываясь на литературных данных авторы считают, что процесс идет путем скольжения 60 - градусных сегментов дислокационных петель одновременно с неконсервативным перемещением ступенек одной плоскости скольжения в другую. В этом случае наблюдавшиеся зависимости коэффициентов диффузии от величины и знака приложенных напряжений могут быть объяснены тем, что при переползании ступенек 60 - градусных дислокаций на вышележащие плоскости скольжения в диффузионной области рождаются междоузельные атомы кремния, которые могут аннигилировать с вакансиями, уменьшая их концентрацию в диффузионной области и, следовательно, коэффициент диффузии, или вытеснять в междоузлия атомы фосфора и бора, повышая эффективные коэффициенты их диффузии.

Ведется разработка способов получения монокристаллов кремния с заданной дислокационной структурой, однако, в настоящее время еще не удается управлять свойствами дислокационных кристаллов и получать на их основе высококачественные приборы, поэтому снижение плотности дислокаций является одним из общих требований к рабочим слоям полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Присутствие малоугловых границ в монокристаллических областях кремниевых приборов современной технологией не допускается. Имеющиеся малоугловые границы можно разделить [1] на две группы - границы, имеющие в плоскости (111) направление [112] и границы произвольного направления. Малоугловые границы первого типа наиболее часто встречаются в кристаллах, выращиваемых методом Чохральского. Несмотря на криволинейную поверхность, граница имеет отчетливую тенденцию располагаться в плоскостях (110). Границы второго типа чаще встречаются в БЗП кремнии. Расстояние между центрами ямок травления обычно находится в пределах 5 - 50 мкм, при этом, как правило, в кристаллах БЗП кремния линейная плотность дислокаций выше, чем в кристаллах, выращенных методом Чохральского. Часто малоугловые границы состоят не из одной стенки дислокаций, а из нескольких близкорасположенных параллельных стенок. Дислокации, образующие малоугловую границу, лежат в плоскости (110), имеют направление осей [112] и составляют угол  $19^\circ 28'$  с направлением роста. В соответствии с классификацией Хорнстра [16] это могут быть краевые дислокации с вектором Бюргерса  $a/2$

[110] либо сложные дислокации. Простая граница наклона является симметричной и состоит из одноименных краевых дислокаций, расположенных эквидистантно в плоскости, перпендикулярной их плоскостям скольжения [166]. Если расстояние между дислокациями равно  $h$ , то угол разориентации блоков

$$\theta = 2 \sin \frac{\theta}{2} = b/h = bN_D \quad (7.3)$$

где  $N_D$  - линейная плотность дислокаций. Величина угла наклона находится в пределах от нескольких секунд до нескольких градусов [3]. В кристаллах германия, выращенных методом Чохральского, такие границы обычно занимают три плоскости {110}, параллельные направлению роста [1]. Каждая из этих границ состоит из группы дислокаций [211], лежащих под углом  $19^\circ 28'$  к направлению роста.

Влияние малоугловых границ на электрические свойства обусловлено двумя основными причинами [175]. Во-первых, из-за высокой плотности структурных дефектов они являются эффективными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Во-вторых, в области границы может происходить сегрегация легирующих и фоновых примесей, приводящая к образованию p-n и изотипных переходов.

## **7.2. Линии скольжения в кремниевых эпитаксиальных композициях**

К числу основных дефектов кремниевых эпитаксиальных композиций относятся линии скольжения (ступеньки сдвига). Ступеньки сдвига представляют собой рельефные линии высотой 0,05 - 0,15 мкм, располагающиеся параллельно следам пересечения плоскостей (111) с поверхностью эпитаксиального слоя [265]. В слитках, выращенных методом Чохральского, линии скольжения образованы 60 градусными дислокациями, расположенными в плоскости (111). Основными причинами образования линий скольжения в эпитаксиальном слое является [355] наличие микросколов на боковой кромке пластин, а также присутствие в монокристаллах кремния примесно-дефектных кластеров, генерирующих дислокационные петли при высокотемпературных технологических процессах.

Образованию линий скольжения способствует наличие прогиба у исходных пластин, приводящее к повышению термоупругих напряжений. Согласно [506], для предотвращения образования ступенек сдвига максимальный радиальный градиент температуры должен быть не более 6 К/см в интервале 1370 - 1520 К и не более 11 К/см при 1220 К. Вероятность образования ступенек сдвига зависит от ориентации поверхности подложки [2]: для пластин с ориентацией {100} она на 25 % больше, чем для пластин с ориентацией {111}.

Наиболее детально процесс формирования полос скольжения исследован на монокристаллах щелочно-галоидных (ЩГК) соединений [507 - 510]. Процесс скольжения начинается, как правило, с перемещения дислокационных петель, уже присутствующих в кристалле, или образующихся на концентраторах напряжений. Далее при своем движении эти петли размножаются и дают новые дислокационные петли, которые лежат возле первоначальной плоскости скольжения исходных дислокаций и образуют вместе с последними узкие полосы скольжения. В процессе нагружения появившиеся линии скольжения проходят через все поперечное сечение образца и одновременно распространяются в ширину, то есть по длине кристалла, образуя полосы скольжения. Такой боковой рост может наблюдаться до тех пор, пока дислокации не заполнят весь объем кристалла. Аналогичные результаты были получены на NaCl, на монокристаллах Fe - 3% Si и других материалах [507].

Линии скольжения, являющиеся зародышами полос скольжения, представляют собой после травления ряды дислокационных ямок, выявляющих в ЩГК кристаллах винтовые и краевые компоненты дислокаций [507]. Вершины линий скольжения, которые, со-

гласно А.В. Степанову, представляют собой окончания незавершенных сдвигов, перемещаются поперек кристалла, пока не достигнут противоположного ребра. При нагружении кристалла на машине с постоянной скоростью перемещения захватов формирование и распространение в длину таких линий скольжения составляет сущность процесса деформации в области напряжений от предела упругости до площадки текучести, когда эти линии превращаются уже в полосы скольжения. Скорость перемещения вершин линий скольжения значительно выше скоростей отдельных дислокаций. Поскольку при движении дислокаций происходит их размножение и переход в соседние плоскости, линия скольжения одновременно с удлинением расширяется. Поэтому она имеет вид клина, сужающегося по мере удаления источника, однако, клинообразность наблюдается лишь на больших расстояниях, что свидетельствует о том, что скорость расширения линии скольжения на несколько порядков меньше скорости ее удлинения.

После прохождения линиями скольжения всего поперечного сечения кристалла изменение дислокационной структуры сводится в основном к расширению (боковому росту) полос скольжения [507]. На диаграммах нагружения кристаллов переход от стадии зарождения полос к их расширению совпадает с началом площадки текучести. Боковой рост полос скольжения определяет процесс деформации в области площадки текучести. Анализ полос скольжения с помощью интерференционного микроскопа показывает, что наклон интерференционных линий, характеризующий величину сдвига, резко изменяется на границе полосы и в ее пределах остается постоянным. Это свидетельствует о том, что деформация внутри полосы остается постоянной. Ширина переходной области не превышает 1 - 2 мкм, что соответствует погрешности измерений. В первые моменты после приложения напряжения ширина полосы скольжения увеличивается с постоянной скоростью, а затем после достижения полосой ширины около 50 мкм эта скорость начинает уменьшаться. Величина среднего сдвига в полосах практически не изменяется. Это позволяет сделать вывод, что на площадке текучести вклад в деформацию в данный момент времени вносят лишь области кристалла, расположенные на краях полос скольжения. Оценки показывают, что скорость пластической деформации в этих областях по меньшей мере в десятки раз превышает среднюю скорость деформации образца в целом. Уменьшение скорости расширения полос при  $d > 50$  мкм может быть обусловлено взаимодействием соседних полос. Величина сдвига в полосе скольжения зависит от многих факторов и составляет 0,01-0,17. Для данного типа кристаллов (ЩГК) имеется тенденция к возрастанию сдвига в полосах скольжения по мере увеличения жесткости кристаллов. Изменение сдвига при варьировании условий нагружения и состояния кристалла коррелирует также с изменением длины площадки текучести на кривых нагружения. Плотность дислокаций в полосах скольжения составляет  $10^6 - 10^7$  см<sup>-2</sup>. При этом плотность винтовых дислокаций в полосе скольжения пропорциональна квадрату предела текучести (жесткости) кристалла, а плотность краевых линейно зависит от него.

Для процесса одиночного скольжения в ЩГК кристаллах, кремнии, меди, магнии, железе и ниобии характерны [507, 511] следующие общие закономерности. 1) Основными элементами дислокационной структуры, получаемой при одиночном скольжении, являются мультиполи, главным образом диполи, краевых компонент дислокаций. В относительно чистых кристаллах плотность краевых и винтовых компонент отдельных дислокаций примерно на порядок меньше плотности этих диполей. 2) Практически все винтовые дислокации в процессе одиночного скольжения остаются потенциально подвижными. 3) Плотность диполей и плотность отдельных дислокаций изменяются с деформацией линейно. 4) Увеличение плотности дислокаций с деформацией, скорее всего, является результатом размножения дислокаций за счет двойного поперечного скольжения их винтовых компонент.

Образование диполей происходит [512] вследствие различных скоростей движения

краевых и винтовых компонент дислокационной петли. В результате действия на винтовую компоненту дополнительной тормозящей силы, вызванной генерацией точечных дефектов порогами при высоких кинетических энергиях, винтовые сегменты дислокаций при скольжении отстают от краевых. Это приводит к огибанию краевыми сегментами винтовых и их аннигиляции или образованию диполей, если системы скольжения некомпланарны.

Высокое совершенство полупроводниковых кристаллов вносит определенные особенности в характер макропластической деформации [340]. Размножение дислокаций (распространение скольжения от нескольких поверхностных или объемных источников на весь объем кристалла до плотности  $1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ ) происходит в пределах первых нескольких процентов деформации сдвига. Вследствие малой исходной плотности дислокаций, характерной особенностью кривых деформация - растяжение является наличие резкого зуба текучести, не связанного с коттрелловским механизмом разблокировки дислокаций. Характерные для полупроводников резкие температурная и скоростная зависимости верхнего предела текучести обусловлены тем, что по мере размножения дислокаций, вызываемые ими внутренние напряжения становятся сопоставимыми с внешними. Поэтому истинные напряжения, действующие на дислокацию, отличаются от внешних. В бездислокационных монокристаллах кремния с увеличением концентрации кислорода значение верхнего предела текучести, начиная с определенных концентраций, начинает уменьшаться [507]. Это вызвано преципитацией кислорода, которая инициирует действие источников Франка-Рида, и вызывает резкое возрастание плотности дислокаций за счет увеличения количества их источников.

Дислокация, скользящая в кремнии, существенно изменяет свойства области, прилегающей к плоскости скольжения [513]. Это связано с перераспределением точечных дефектов и примесей движущейся дислокацией. Предполагается, что вблизи плоскости скольжения дислокации накапливаются комплексы точечных дефектов, а прилегающая область обеднена точечными дефектами и примесями, в частности, кислородом. Это приводит также к возникновению аномально широкой электрически активной области вблизи плоскости скольжения, которая существенно влияет на характеристики получаемых приборов. Нами наблюдалось в отдельных случаях формирование ограниченных линиями скольжения и малоугловыми границами прямоугольных ячеек со стороной порядка 10 мкм. Учитывая способность многих примесей сегрегироваться на дислокациях можно предположить, что такие ячейки будут являться более чистыми по содержанию соответствующих примесей и обладать более высокими электрофизическими свойствами.

Нами были исследованы [43, 513 - 515] некоторые закономерности формирования линий скольжения в слаболегированных автоэпитаксиальных слоях кремния. Эпитаксиальные слои с удельным электросопротивлением 1 - 50 Ом·см и концентрацией фосфора  $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$  толщиной 10.. 100 мкм, осаждали методом водородного восстановления трихлорсилана [364] на подложках КЭС-0,01 (111) диаметром 60 - 100 мм и толщиной 350 - 500 мкм. Исследуемые композиции контролировались по различным техническим условиям, различие между которыми заключалось в том, что в первом случае (ТУ1) все образцы с линиями скольжения считались годными, а во втором (ТУ2) отбраковывались композиции, для которых суммарная длина линий скольжения была больше диаметра композиции. Такие композиции в дальнейшем условно называются композициями с большим числом линий скольжения. Оценить их долю можно, найдя отношение числа композиций, годных по ТУ2, к числу композиций, годных по ТУ1. Для оценки корректности такого способа определения доли композиций с большой длиной линий скольжения нами было проведено сопоставление результатов его использования с результатами, полученными непосредственным измерением суммарной длины линий скольжения. Соответствующие данные приведены на рисунке 7.7. Как видно из представленных результатов,

соответствие между двумя методами является удовлетворительным.

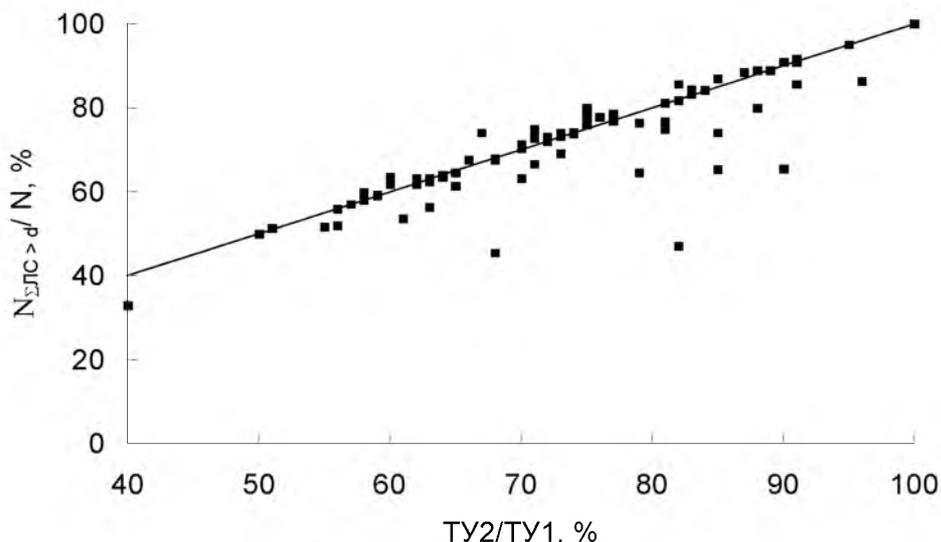


Рис.7.7. Корреляция между результатами определения доли "композиций с большой длиной линий скольжения" различными методами.

На рисунке 7.8 показано распределение 128 партий композиций  $\frac{22\text{КЭФ}3,0}{380\text{КЭС}0,01(111)}$  диаметром 60 мм (каждая партия включала 35 - 38 композиций, изготовленных в одном процессе) по доле образцов с "большой длиной линий скольжения". Как видно из рисунка, такие композиции составляют большую часть образцов.

Нами была исследована взаимосвязь между плотностью дислокаций в эпитаксиальном слое и формированием линий скольжения. Полученные результаты (рис. 7.9) свидетельствуют о том, что в области малых плотностей дислокаций увеличение плотности дислокаций препятствует развитию скольжения и снижает суммарную длину линий скольжения. Это может быть объяснено тем, что формирующиеся в эпитаксиальном слое и подложке дислокации являются стопорами для скользящих дислокаций и блокируют их движение. Уменьшение доли "композиций с большой длиной линий скольжения" с ростом плотности дислокаций в эпитаксиальном слое для кремниевых композиций, полученных в сходных условиях, отмечалось также в [516].

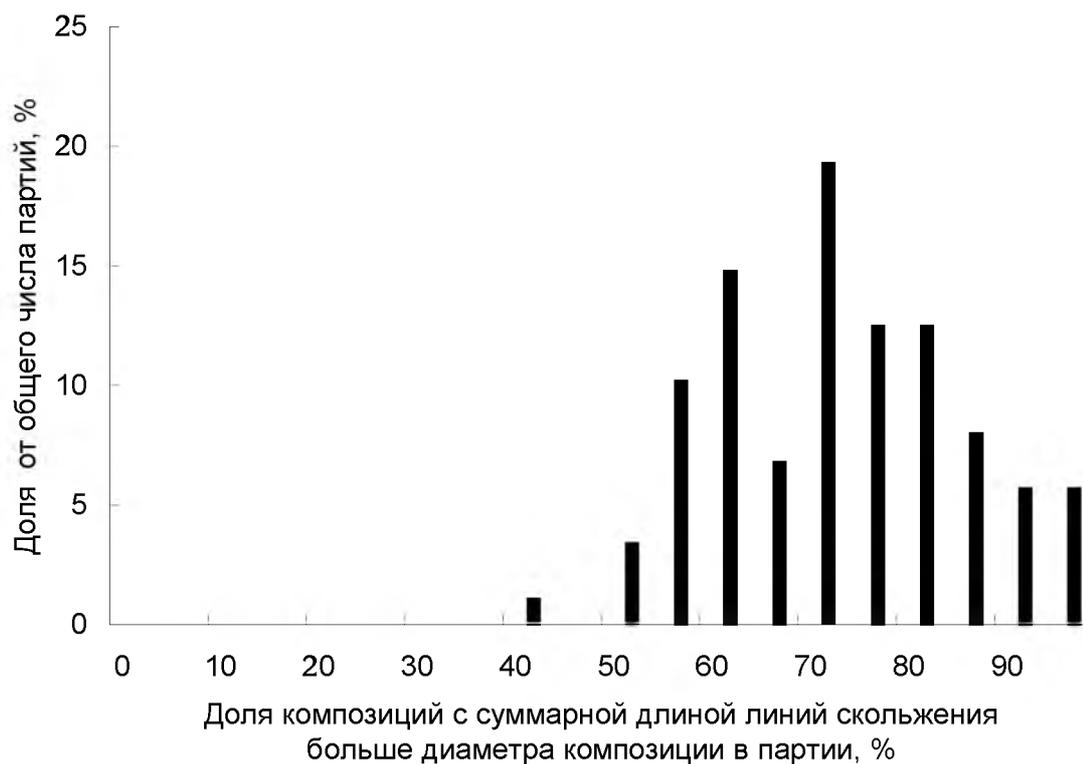


Рис. 7.8. Распределение партий по доле "композиций с большой длиной линий скольжения".

На рисунке 7.10 показано влияние средней плотности дислокаций в эпитаксиальном слое на выход годных композиций по ТУ1 и ТУ2. Видно, что увеличение плотности дислокаций приводит к увеличению выхода годных композиций не только по ТУ2, где это может быть объяснено снижением доли "композиций с большой длиной линий скольжения", но и по ТУ1. В связи с этим представляло интерес исследование связи между наличием линий скольжения и формированием поверхностных дефектов в кремниевых эпитаксиальных композициях.

На рисунке 7.11. показана связь между долей "композиций с большой длиной линий скольжения" в партиях из 38 образцов и долей композиций, забракованных из-за наличия поверхностных дефектов. Все проконтролированные партии пластин были разбиты на 3 группы, для которых доля композиций с большой длиной линий скольжения находилась в пределах 0 - 33 % (1 группа, 41 партия), 33 - 67 % (2 группа, 180 партий), 67 - 100 % (3 группа, 44 партии). Наличие поверхностных дефектов определялось визуально в соответствии со стандартными методиками.

Как видно из рисунка 7.10 для всех рассмотренных видов дефектов эпитаксиального слоя вероятность их образования уменьшается с ростом вероятности образования линий скольжения. По нашему мнению, это может быть связано с тем, что колебания температуры осаждения по-разному влияют на формирование дефектов.

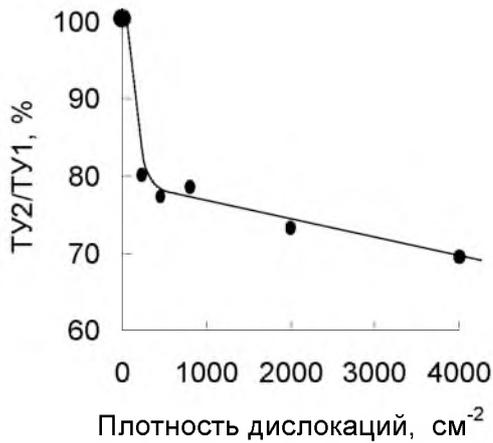


Рис. 7.9. Взаимосвязь доли "композиций с большой длиной линий скольжения" и плотности дислокаций в эпитаксиальном слое

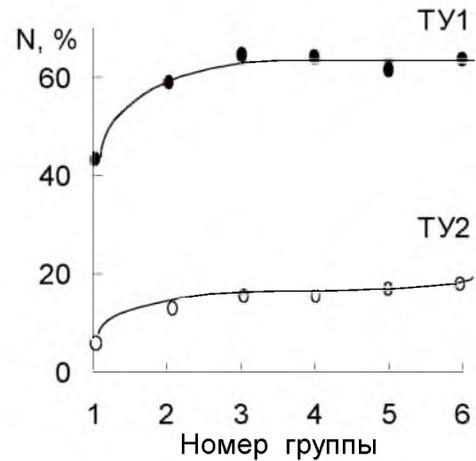


Рис. 7.10. Влияние плотности дислокаций в эпитаксиальном слое на выход годных композиций по ТУ1 и ТУ2. Плотности дислокаций для групп: 0 - 300 см<sup>-2</sup> (1); 300 - 600 см<sup>-2</sup> (2); 600 - 900 см<sup>-2</sup> (3); 900 - 1200 см<sup>-2</sup> (4); 1200 - 1500 см<sup>-2</sup> (5).

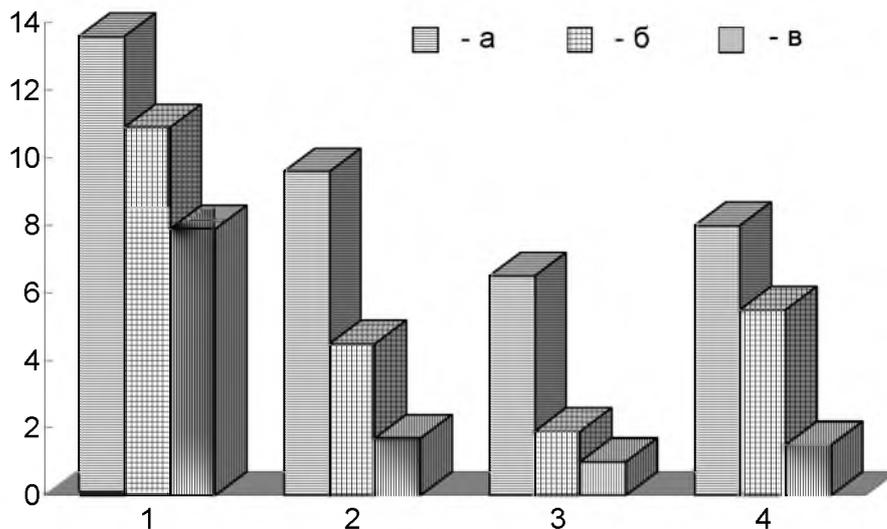


Рис. 7.11. Связь между долей "композиций с большой длиной линий скольжения" (до 33 % (а); 33 - 67 % (б); > 67 % (в)) и долей композиций, забракованных из-за наличия бугорков роста (1), сыпи (2), окисления поверхности (3), растравления поверхности (4).

Вероятность формирования линий скольжения с ростом температуры повышается из-за уменьшения предела текучести кремния. В то же время, повышение температуры способствует переводу процесса в область чисто диффузионного контроля, что ведет к снижению роли поверхностных процессов в формировании морфологии и структурного совершенства растущего слоя и, соответственно, к снижению вероятности образования поверхностных дефектов.

На рисунке 7.12 показано, что у боковой кромки подложки имеются микросколы, вокруг которых формируются поля упругих напряжений. В работе [498] мы показали существенное влияние таких микротрещин и сколов на образование ступенек сдвига. Полу-

ченные данные представлены в таблице 7.4.

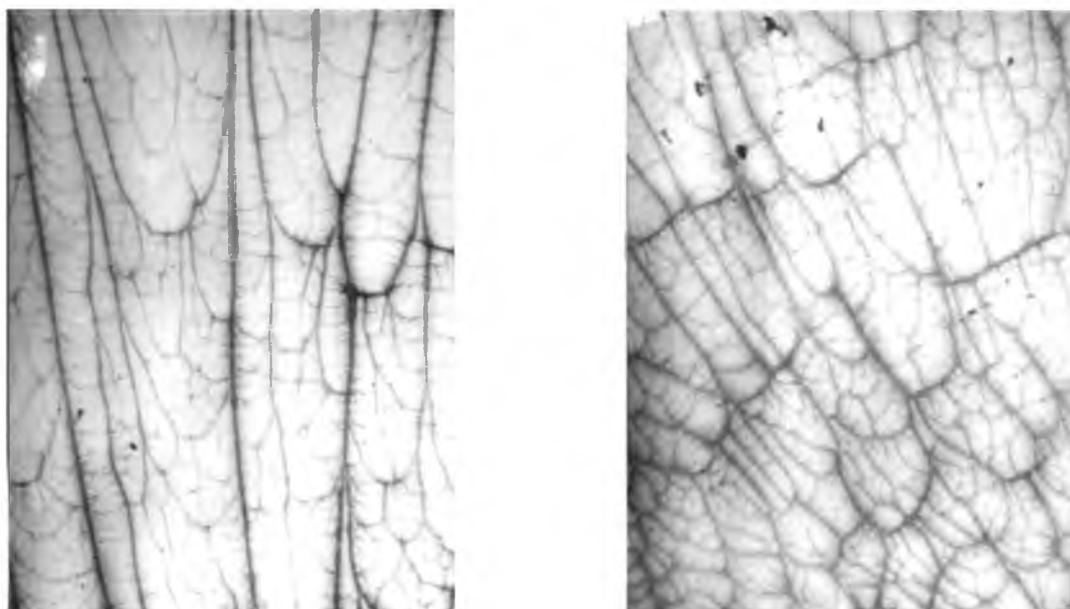


Рис.7.12. Микросколы у боковой кромки кремниевых пластин.

Как видно из представленных данных, уменьшение числа сколов и микротрещин у края подложки существенно улучшает структурное совершенство эпитаксиального слоя. Это подтверждается результатами металлографического и рентгенотопографического анализов, свидетельствующими о том, что зарождение линий скольжения, как правило, происходит вблизи сколов или микротрещин [2, 489, 490]. Начинаясь на микротрещине, такая ступенька распространяется вдоль направления  $[110]$  к центру пластины, пронизывая подложку и эпитаксиальный слой. Высота ступеньки убывает от краев к центру пластины, что подтверждается уменьшением в том же направлении размеров тетраэдров дефектов упаковки.

Табл. 7.4.

Влияние сколов на образование ступенек сдвига в кремниевых эпитаксиальных композициях [498].

Доля композиций с суммарной длиной ступенек сдвига (мм):	Число сколов на боковой поверхности		
	0 - 1	2 - 10	> 10
0	0,30	0,25	0,05
= 60	0,65	0,55	0,55
> 60	0,05	0,20	0,60

Строение ступеньки сдвига в подложке и эпитаксиальном слое различно [489, 490]. В подложке она состоит из одного или нескольких параллельных рядов дислокаций, в каждом из которых дислокационные линии имеют одинаковый наклон к поверхности наблюдения. В эпитаксиальном слое ступенька сдвига содержит дислокационные петли различного наклона и частичные дислокации Франка, а также дефекты упаковки. При этом углы наклона входящих в линию сдвига дислокаций к поверхности эпитаксиального слоя

неодинаковы. В работе [489] послойным травлением установлено, что вблизи поверхности эпитаксиального слоя и подложки дислокации, входящие в линию сдвига, имеют форму полупетель, расширяющихся от границы раздела к поверхности эпитаксиального слоя. По мере удаления от края композиции к центру скопление дислокаций становится более упорядоченным, уменьшается их линейная плотность, уменьшаются размеры и количество дефектов упаковки, что свидетельствует о меньшей глубине залегания точки образования этих дефектов. Конец линии сдвига образован стенкой параллельных дислокаций. Наиболее вероятный механизм образования ступеньки этого типа состоит в протекании в подложке на начальном этапе сдвига путем генерации ряда дислокаций источником Франка - Рида, сосредоточенным на микротрещине у боковой поверхности пластины, и последующем скольжении их по плоскости  $\{111\}$  в направлении  $[110]$ . Ступенька, образовавшаяся в результате сдвига на поверхности подложки, служит источником зарождения дефектов упаковки и дислокационных петель в осаждающемся слое.

Изучение структуры линий скольжения позволяет заключить, что, как в обращенных кремниевых эпитаксиальных композициях [489], так и в однослойных эпитаксиальных композициях, в том числе в композициях с переменным уровнем легирования эпитаксиального слоя [372] и двухслойных эпитаксиальных композициях [490, 371], они имеют одинаковое строение. Их формирование происходит на начальной стадии роста эпитаксиального слоя, а не в момент его окончания, как это принято считать [469]. Об этом свидетельствует, в частности, соответствие размеров дефектов упаковки, образующих линию сдвига, толщине эпитаксиального слоя. В работе [372] нами было исследовано структурное совершенство эпитаксиальных слоев кремния с переменным уровнем легирования, осажденных на подложках КЭС-0,01 (111) диаметром 76 мм и толщиной 380 мкм. Толщина слоя составляла 30 мкм, а величина удельного электросопротивления изменялась по экспоненциальному закону от 1 Ом·см у границы раздела подложки и слоя до 100 Ом·см на расстоянии 20 мкм от границы, оставаясь далее постоянной. Металлографический анализ показал, что на поверхности эпитаксиальный слой не содержит ни дислокаций, ни дефектов упаковки. Методом послойного травливания установлено, что вблизи границы раздела эпитаксиальный слой содержит сетку дислокаций несоответствия, состоящую из наклонных дислокаций и петель, распространяющихся от границы раздела на высоту 5 - 10 мкм. Плотность дислокаций на высоте 5 мкм от подложки составляет  $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ . Часть исследованных образцов содержала линии скольжения, исходящие от краев пластины и пронизывающие насквозь подложку и эпитаксиальный слой. В подложке они состояли из одного или двух рядов параллельных дислокаций, а в эпитаксиальном слое - из сочетания дислокационных петель и дефектов упаковки различного размера. Изучение строения линий сдвига позволило заключить, что, как и в обычных однослойных эпитаксиальных композициях, сдвиг произошел на начальной стадии процесса эпитаксии путем генерации дислокаций одиночным (реже несколькими) источником Франка-Рида, образовавшимся на микротрещине у боковой поверхности пластины. При осаждении эпитаксиального слоя на возникшей при сдвиге на поверхности подложки ступеньке образовались дислокационные петли и дефекты упаковки. Общность механизма формирования и строения линий скольжения в эпитаксиальных композициях различного типа указывает на то, что наличие микротрещин на торцах подложки имеет для формирования линий скольжения большее значение, чем изменение прочности подложки, связанное с изменением уровня ее легирования.

Ступеньки сдвига второго типа [371, 489, 490], не связанные с микротрещинами на краях, пронизывают только эпитаксиальный слой, не проникая в подложку. Зарождение ступеньки в данном случае связано с локальными нарушениями на поверхности подложки - мелкими царапинами или участками с приповерхностным нарушенным слоем, не удаленным при механической обработке. Высота ступеньки сдвига при этом уменьшается от

ее центра к краям. Это свидетельствует об удлинении ступеньки в процессе роста эпитаксиального слоя.

Линии скольжения в кремниевых композициях можно выявлять различными методами. Металлографически они проявляются после селективного травления в виде цепочки дислокационных ямок травления. Визуально или с помощью интерференционного микроскопа они имеют вид макроскопической ступеньки на поверхности эпитаксиального слоя, идущей в том же направлении. Полученные нами результаты [515] показывают отсутствие однозначного соответствия между наличием макроскопических ступенек сдвига и металлографически выявляемых линий скольжения. Часто наблюдаются линии скольжения, для которых высота ступеньки меньше предела чувствительности интерферометра Линника, который составляет около 0,03 мкм. Согласно [507], это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, если вектор Бюргерса дислокаций, образующих ступеньку сдвига, параллелен поверхности, то элементарный сдвиг при выходе дислокации на поверхность будет равен нулю, и ступенька сдвига для соответствующей линии скольжения не образуется. Во-вторых, отсутствие ступеньки возможно, если в состав линии скольжения входят дислокации противоположных знаков, вызывающие сдвиг в противоположных направлениях. Вместе с тем, в отдельных случаях на поверхности имеются макроскопические ступеньки сдвига, в области которых при селективном травлении дислокационные ямки и другие фигуры травления не выявляются. Аналогичные ступеньки наблюдали ранее в [517]. Авторы этой работы показали, что такая ступенька возникает в результате сдвига по плоскостям {111} в направлении [110] под углом  $74^\circ$  к поверхности {111}. Высота ступеньки составляет более 0,03 мкм.

Появление макроскопической ступеньки при скольжении обусловлено тем, что каждая из скользящих дислокаций при выходе на поверхность создает элементарный сдвиг, величина которого равна проекции вектора Бюргерса на направление нормали к поверхности. Цепочка дислокационных ямок травления в области линии скольжения будет образовываться, если дислокации имеют достаточно высокий угол наклона к поверхности. Приведенный ниже анализ показывает, что кристаллографические условия формирования ступенек и цепочек дислокационных ямок в общем случае не совпадают.

В алмазоподобной решетке возможны [16] три типа простых дислокаций - краевая, винтовая и 60-градусная. Оси и векторы Бюргерса дислокаций всех типов располагаются вдоль направлений [110], то есть могут быть направлены либо под углом  $54^\circ 44'$  к поверхности, либо параллельно ей. В таблице 7.5 приведены векторы Бюргерса и значения элементарных сдвигов для различных дислокаций, выходящих на поверхность (111) алмазоподобной решетки. При этом принято, что ось **l** наклонных дислокаций имеет направление

[101], а ось дислокаций параллельных поверхности - [101]. Возможные значения вектора Бюргерса **b** определяли из условия  $\cos(\mathbf{l}, \mathbf{b}) = 0$  для краевой,  $\pm 1$  для винтовой и  $\pm 1/2$  для 60-градусной дислокации, а величины элементарных сдвигов -  $D = \mathbf{bn}/n$ , где  $\mathbf{n} = a[111]$ . Как следует из приведенных в таблице данных, для линии скольжения, образованной наклонными краевыми дислокациями будет наблюдаться цепочка дислокационных ямок без макроскопической ступеньки сдвига. Если же дислокации в линии скольжения параллельны поверхности, появится ступенька, для которой ямки травления не выявляются. Для линий скольжения, образованных винтовыми дислокациями, макроскопическая ступенька на поверхности (111) и цепочка дислокационных ямок всегда будут либо одновременно наблюдаться (наклонные дислокации), либо одновременно отсутствовать (дислокации параллельные поверхности).

Элементарные сдвиги, вызываемые различными типами дислокаций в алмазоподобной решетке

Тип дислокации	Вектор Бюргерса	Элементарный сдвиг
краевая, $[\bar{1}01]$	$a/2 [\bar{1}01]$ ; $a/2 [\bar{1}01]$	0
краевая, $[\bar{1}0\bar{1}]$	$a/2 [\bar{1}01]$ ; $a/2 [\bar{1}0\bar{1}]$	$2b/\sqrt{6}$
винтовая, $[\bar{1}01]$	$a/2 [\bar{1}01]$ ; $a/2 [\bar{1}0\bar{1}]$	$2b/\sqrt{6}$
винтовая, $[\bar{1}0\bar{1}]$	$a/2 [\bar{1}01]$ ; $a/2 [\bar{1}0\bar{1}]$	0
60-град., $[\bar{1}01]$	$a/2 [\bar{1}10]$ ; $a/2 [\bar{1}\bar{1}0]$	$2b/\sqrt{6}$
	$a/2 [011]$ ; $a/2 [0\bar{1}\bar{1}]$	$2b/\sqrt{6}$
	$a/2 [\bar{1}\bar{1}0]$ ; $a/2 [\bar{1}10]$	0
	$a/2 [011]$ ; $a/2 [0\bar{1}\bar{1}]$	0
60-град., $[\bar{1}0\bar{1}]$	$a/2 [\bar{1}10]$ ; $a/2 [\bar{1}\bar{1}0]$	$2b/\sqrt{6}$
	$a/2 [011]$ ; $a/2 [0\bar{1}\bar{1}]$	$2b/\sqrt{6}$
	$a/2 [\bar{1}\bar{1}0]$ ; $a/2 [\bar{1}10]$	0
	$a/2 [011]$ ; $a/2 [0\bar{1}\bar{1}]$	0

Для 60- градусных дислокаций, как наклонных, так и параллельных поверхности, в зависимости от ориентации вектора Бюргерса элементарный сдвиг может быть равен либо нулю, либо  $2b/\sqrt{6}$ . Таким образом, в результате скольжения в одной плоскости ряда параллельных простых дислокаций на поверхности (111) могут появиться следующие типы линий скольжения: 1) макроскопическая ступенька, которая после селективного травления имеет вид цепочки дислокационных ямок; 2) макроскопическая ступенька, в области которой фигуры травления не формируются; 3) не создающая ступеньки, но выявляемая селективным травлением линия скольжения. Возможен также случай, когда скольжение испускаемых источником дислокаций не приводит к формированию линий скольжения на поверхности.

Нами было исследовано также распределение дислокаций в линии скольжения и соотношение между истинной высотой ступеньки сдвига и расчетной, определяемой по числу дислокаций, прошедших через точку, в которой проводились измерения [485, 487]. Высоту ступеньки сдвига измеряли с помощью интерференционного микроскопа, а также рассчитывали как произведение числа дислокаций, прошедших через рассматриваемую точку линии скольжения, на величину элементарного сдвига  $D$ .

Расчетные значения оказываются существенно меньше измеренных. Такая закономерность противоположна тому, что наблюдается при низкотемпературном скольжении в щелочно-галоидных кристаллах. Согласно [507] при низкотемпературной деформации

происходит размножение скользящих дислокаций, сопровождающееся образованием дислокационных диполей. Поскольку дислокации, входящие в диполь, при скольжении дают равные по величине, но противоположно направленные сдвиги, ступенька, которая образуется на поверхности образца в результате скольжения, имеет меньшую высоту, чем величина, получаемая умножением элементарного сдвига на полное число дислокаций, прошедших через точку, в которой производится измерение. В нашем случае, очевидно, наблюдаемое число дислокаций меньше истинного числа дислокаций, участвовавших в скольжении. Можно предположить, что протекает параллельный процесс, приводящий к аннигиляции дислокаций при эпитаксиальном осаждении, преобладающий над процессом их генерации и формирования дислокационных диполей.

Металлографическое исследование полос скольжения позволило выявить следующие особенности. Для простых линий скольжения, наблюдаемых в виде цепочки дислокационных ямок травления, отмечается существенное увеличение расстояния между соседними ямками по мере удаления от источника Франка - Рида (рис. 7.13, 7.14). В сочетании с приведенными выше результатами исследования высот соответствующих линиям скольжения ступенек на поверхности это позволяет предположить, что при осаждении эпитаксиального слоя произошла частичная аннигиляция дислокаций, испущенных источниками Франка- Рида.

Анализ полос скольжения в автоэпитаксиальных слоях кремния показывает, что внутри полосы в отдельных случаях наблюдается упорядоченное расположение дислокационных ямок (рис. 7.15), образующих ряды, параллельные направлению  $[112]$ . Такое расположение дислокаций характерно для малоугловых границ зерен в кремнии [3], формирующихся в процессе полигонизации. Металлографические исследования показывают, что это упорядочение может вызывать локальную разориентацию эпитаксиального слоя и расщепление исходной линии скольжения на несколько новых (рис 7.15, 7.16).



Рис. 7.13. Изменение расстояния между ямками травления в линии скольжения.

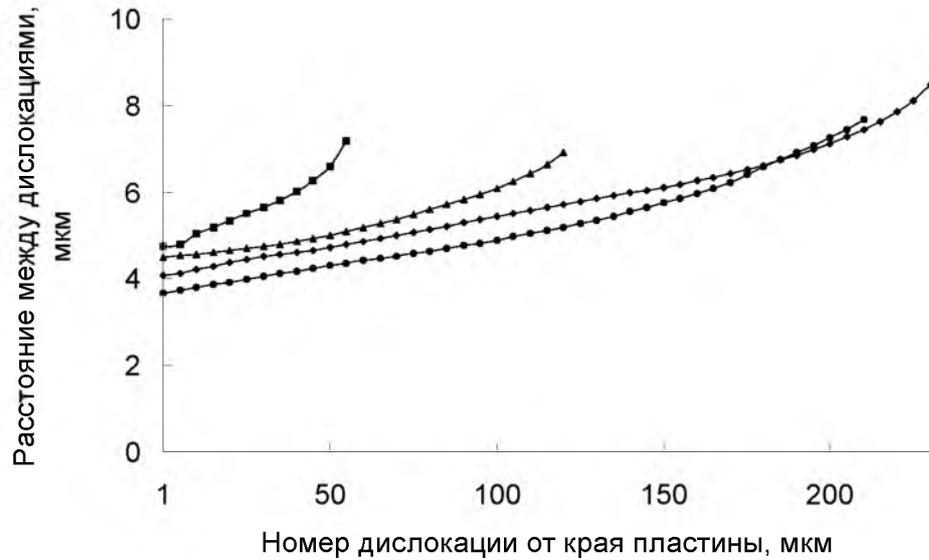


Рис. 7.14. Изменение расстояния между соседними ямками травления вдоль линии скольжения для четырех различных линий скольжения на одном образце.

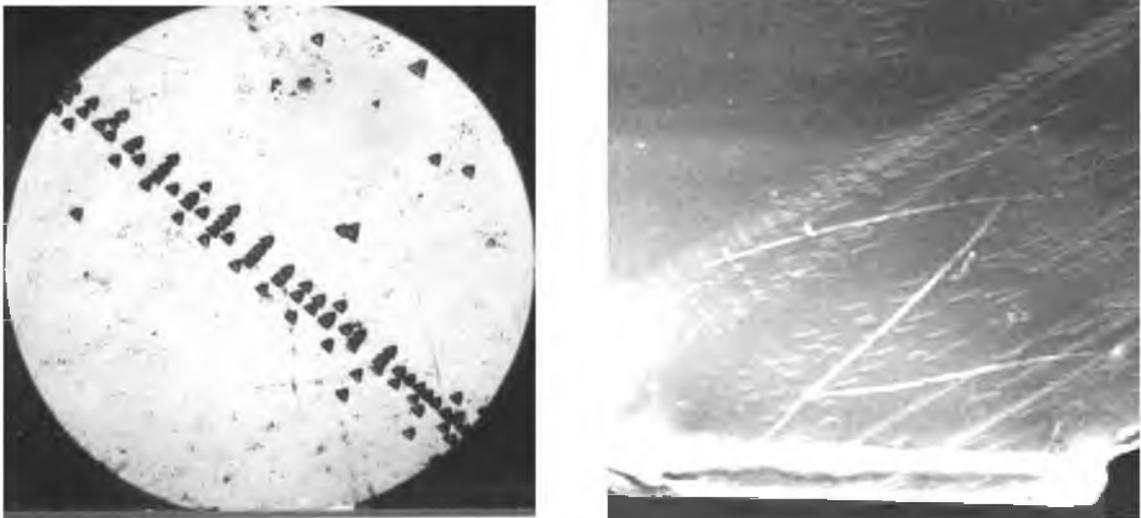


Рис. 7.15. Упорядочение дислокаций в полосе скольжения.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить возможность протекания полигонизации в процессе роста автоэпитаксиальных слоев кремния. Это предположение согласуется со сделанным в [489, 490] выводом о том, что формирование линий скольжения в кремниевых эпитаксиальных композициях происходит при нагреве образцов и на начальной стадии эпитаксиального осаждения, а не при охлаждении образцов, как предполагается в [469]. Следует отметить, что в выращенных из расплава кристаллах кремния перестройка линий скольжения в малоугловые границы ранее не наблюдалась и отжиги кристаллов с линиями скольжения при 1170 - 1670 К в течение 2 - 24 часов не приводят к формированию в них малоугловых границ [3].

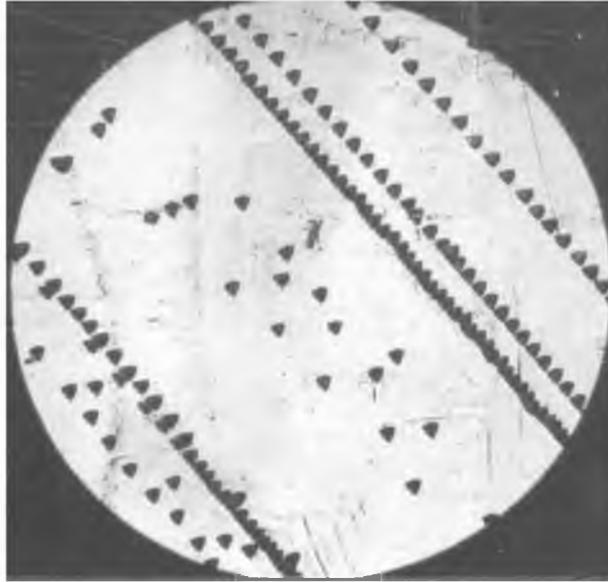


Рис. 7.16. Расщепление линии скольжения.

## 8. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТОК НА СВОЙСТВА СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

### **8.1. Изменение электрофизических свойств слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев кремния при высокотемпературных обработках**

Современная технология изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем включает целый ряд высокотемпературных процессов (эпитаксия, диффузия, окисление, осаждение поликристаллических слоев и другие), проводимых при температурах 1270 К и выше. При таких обработках в кремнии могут происходить различные структурные изменения, а также перестройка примесно-дефектной подсистемы, что будет отражаться на его свойствах. Для слаболегированных слоев кремниевых композиций наиболее существенными являются процессы, приводящие к изменению концентраций мелких доноров и акцепторов, а также рекомбинационных центров.

Имеются данные, которые свидетельствуют о нестабильности электрофизических параметров слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев кремния во время высокотемпературных процессов. Причинами наблюдаемых изменений могут быть проникновение в кристалл быстродиффундирующих металлических примесей из аппаратуры, атмосферы и других источников [12], генерация неравновесных точечных дефектов, примесно-дефектных комплексов [519] и других электрически активных центров, пассивация электрически активных примесей и дефектов, отжиг содержащихся в кристалле неравновесных или метастабильных электрически активных дефектов, перераспределение примесных атомов между различными состояниями. Современные технологии проведения высокотемпературных технологических процессов микроэлектроники позволили существенно снизить неконтролируемое загрязнение при отжиге. В связи с этим все большее внимание в последнее время привлекают процессы генерации собственных точечных дефектов при термических обработках кремния и их влияние на электрофизические свойства слаболегированных кристаллов.

Имеющиеся в литературе данные позволяют предполагать, что все перечисленные механизмы в той или иной степени влияют на изменение электрофизических свойств слаболегированного кремния при различных высокотемпературных процессах. В реальных условиях они могут приводить к снижению удельного электросопротивления пластин БЗП кремния с электронным типом проводимости от 2 - 3 кОм·см до 400 - 500 Ом·см [401], перекомпенсации кремния с дырочным типом проводимости [521] и заметному уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда.

В таблице 8.1 приведены данные о влиянии высокотемпературных обработок на величину удельного электрического сопротивления монокристаллов кремния. Данные об уровнях, которые, согласно [335, 425, 519, 521 - 525], появляются в монокристаллах кремния после отжига в атмосфере чистого водорода или водорода с добавками различных соединений хлора (ХСА) представлены в таблице 8.2. Концентрации соответствующих центров сильно зависят от условий обработки и обычно находятся в пределах  $10^9 - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Как видно из таблицы, имеющиеся данные о наборах возникающих при отжигах глубоководных центров весьма противоречивы. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего изучения процессов дефектообразования в слаболегированном кремнии при высокотемпературных обработках.

В слаболегированных монокристаллических образцах после высокотемпературной обработки кроме приведенных в таблице 8.2, наблюдали [530] также центры, образующие электронные уровни  $E_c - 0,24 \text{ эВ}$  и  $E_c - 0,36 \text{ эВ}$ . Первый из них предположительно связан с междоузельными атомами углерода или кремния. Наблюдали также уровень  $E_c - 0,08 \text{ эВ}$ , аналогичный уровням, индуцируемым упругими полями краевых дислокаций [352]. Со-

гласно [531], можно ожидать, что влияние отжига на тип образующихся центров должно зависеть от атмосферы.

Табл.8.1

Влияние высокотемпературного отжига на удельное электросопротивление слаболегированных кристаллов кремния

Источник	Условия проведения процесса	Изменение УЭС
[521]	10x10x1 мм, вакуум, 1370 К. Термоциклирование	870 Ом·см (исх.) → 520 Ом·см (4 час) → 180 Ом·см (45 час)
[526, 527]	1070 - 1470 К, 5 - 240 час, скорость охлаждения ≤ 1 К/мин, КЭФ-20, БЗП n-Si	УЭС 20 - 80 Ом·см, не изменяется при любых режимах
[335, 425, 528]	1270 К; n-Si	УЭС снижается от нескольких кОм·см до 300 - 500 Ом·см или от 200 - 250 Ом·см до 80 - 150 Ом·см
[529]	1570 К, 1 час, гелий, шайбы толщиной 8 мм	При медленном охлаждении уменьшение УЭС в n-Si и его рост в p-Si. При быстром (0,6 К/мин) охлаждении уменьшение УЭС в p-Si БЗП и конверсия типа проводимости в p-Si (Чохр)

Проведение процесса в водороде, вакууме, хлорсодержащей среде и других атмосферах, способствующих сублимации атомов кремния или травлению поверхности, вызывает генерацию вакансий и формирование дефектов вакансионного типа. В [110] отмечается возможность образования электрически активных комплексов водорода с вакансиями. При проведении процесса в окислительной атмосфере образуются междоузельные атомы кремния и сложные дефекты с их участием. Нанесение на поверхность кристаллов вольфрамового покрытия не изменяет природу дефектов, которые образуются при отжиге в вакууме, но существенно уменьшает их концентрацию и повышает термостабильность электрофизических параметров [521]. Согласно [524], к числу основных дефектов относятся реконструированные междоузельные атомы кремния, наблюдаемые после импульсного отжига, а также после обработок при температурах выше 1270 К, и оборванные связи, возникающие под действием микродефектов. При этом отмечается, что образование междоузельных центров в кристаллах, выращенных методом Чохральского, протекает легче, чем в полученных бестигельной зонной плавкой.

Возможность образования глубокоуровневых центров в слаболегированных автоэпитаксиальных слоях кремния была показана в работах [367, 532, 533]. При этом разные авторы наблюдали дефекты с уровнями:  $E_c - (0,20 - 0,25)$  эВ,  $E_v + (0,20 - 0,25)$  эВ, однако, природа этих дефектов не установлена. Обращает на себя внимание близость положения наблюдаемых уровней к параметрам некоторых центров, формирующихся при высокотемпературных обработках слаболегированных монокристаллов (табл. 8.2), что может свидетельствовать об общности механизмов дефектообразования при отжиге и осаждении эпитаксиальных слоев. Аналогичные глубокоуровневые центры наблюдали в  $p^+$ -n диффузионных диодах [534], при этом было обнаружено различие типов и концентраций дефектов в диодах, сформированных на пластинах с одинаковыми параметрами, полученных от разных производителей кремния. Это может свидетельствовать о существенной роли фо-

новых примесей в формировании возникающих при высокотемпературных обработках глубоководных центров.

Табл.8.2.

Уровни, образующиеся в кремнии при высокотемпературном отжиге.

Источник	Параметры уровней	Примечания
[335]	$E_c - 0,28, \sigma_n = 4 \cdot 10^{-17};$ $E_c - 0,54, \sigma_n = 10^{-15}, \sigma_p(300 \text{ K}) \approx 10^{-20},$ $\sigma_p \sim \exp(-0,067/kT)$ - двойные доноры	$T > 1270 \text{ K}$
[526]	$E_c - 0,28;$ $E_c - 0,54, \sigma_p(300 \text{ K}) \approx 10^{-20},$ $\sigma_p = 1,55 \cdot 10^{19} \exp(-0,067/kT)$ - двойные доноры - одиночные атомы серы; $E_c - 0,34$	n-Si, отжиг при $T > 1270 \text{ K}$
[526]	$E_v + 0,33;$ $E_v + 0,43$	p-Si, отжиг при $T > 1270 \text{ K}$
[527]	$E_v + 0,43$ (Д), $\sigma_p = 10^{-15}$ ( $\text{Fe}_i - ?$ )	p-Si с УЭС $> 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , 1420 K, 3 час, 2 K/мин
[425]	$E_c - 0,18$ (Д); $E_c - 0,32$ (Д); $E_c - 0,38$ (Д); $E_c - 0,53$ (Д), $\sigma_p(290 \text{ K}) = 10^{-20}$ все уровни серы	Отжиг при 1270 - 1370 в процессе термокомпрессионного соединения пластин
[522]	$E_c - 0,18, \sigma = 3 \cdot 10^{-16}$ (А-центр); $E_c - 0,23, \sigma = 7 \cdot 10^{-17};$ $E_c - 0,24, \sigma = 5 \cdot 10^{-14}$ ( $v_2$ ); $E_c - 0,30, \sigma = 2 \cdot 10^{-14}$ ( $v_2\text{-O}$ ); $E_c - 0,54, \sigma = 4 \cdot 10^{-13}$ (Au)	$\text{H}_2;$ 1420 K, 4 мин
[522]	$E_c - 0,12, \sigma = 5 \cdot 10^{-16};$ $E_c - 0,24, \sigma = 5 \cdot 10^{-14}$ ( $v_2$ ); $E_c - 0,27, \sigma = 5 \cdot 10^{-12}$ ( $v_3\text{-O}$ ); $E_c - 0,30, \sigma = 2 \cdot 10^{-14}$ ( $v_2\text{-O}$ ); $E_c - 0,54; \sigma = 4 \cdot 10^{-13}$ (Au)	ХСА; 1420 K, 4 мин
[523]	$E_c - 0,12, \sigma = 10^{-16};$ $E_c - 0,24, \sigma = 5 \cdot 10^{-14}$ ( $v_2$ ); $E_c - 0,30, \sigma = 2 \cdot 10^{-14}$ ( $v_2\text{-O}$ ); $E_c - 0,54, \sigma = 4 \cdot 10^{-13}$ (Au); $E_v + 0,45, \sigma = 7 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^{-13}$ ( $v_x\text{-O}$ или $v\text{-B}$ ); $E_v + 0,36$ ( $v_2\text{-C-O}$ ); $E_v + 0,19, \sigma = 3 \cdot 10^{-16}$ ( $v_2$ )	(111), ХСА; 1420 K, 4 мин
[523]	$E_c - 0,27, \sigma = 5 \cdot 10^{-12}$ ( $v_3\text{-O}$ ); $E_v + 0,27, \sigma = 10^{-16}$ (Al-v или $\text{Al}_I$ ); $E_v + 0,23, \sigma = 3 \cdot 10^{-13}$ (Al-v или $\text{Al}_I$ ) $E_v + 0,19$ ( $v_2$ )	(100), ХСА; 1420 K, 4 мин
[524]	$E_c - 0,27, \sigma_n = 1 \cdot 10^{-17};$	1170 - 1420 K;

	$E_c - 0,4, \sigma_n = (0,3 - 3) \cdot 10^{-12};$ $E_c - 0,45, \sigma_p = 6 \cdot 10^{-16};$ $E_c - 0,55, \sigma_n = 3 \cdot 10^{-15};$ $E_v + 0,3, \sigma_n = 3 \cdot 10^{-12}$	БЗП-Si
Источник	Параметры уровней	Примечания
[524]	$E_c - 0,22, \sigma_n = 2 \cdot 10^{-15};$ $E_c - 0,27, \sigma_n = 1 \cdot 10^{-17};$ $E_c - 0,38, \sigma_n = 4 \cdot 10^{-14};$ $E_c - 0,39, \sigma_n = 2 \cdot 10^{-16};$ $E_c - 0,4, \sigma_n = (0,3 - 3) \cdot 10^{-12};$ $E_c - 0,45, \sigma_p = 6 \cdot 10^{-16};$ $E_c - 0,55, \sigma_n = 3 \cdot 10^{-15}$	1170 - 1420 К; Si (Чохр.)
[521]	$E_c - 0,56;$ $E_v + 0,41;$ $E_v + 0,31$	БЗП- Si, 1370 К, вакуум, 4 - 45 час,
[519, 525]	$E_c - 0,277, \sigma = 1,9 \cdot 10^{-17};$ $E_c - 0,535, \sigma = 1,6 \cdot 10^{-15}$	1270 - 1520 К, 1 - 40 час, скорость охлаждения 4 К/мин примесно-дефектные кластеры междоузельного типа
[519, 525]	$E_c - 0,192, \sigma = 1,1 \cdot 10^{-12};$ $E_c - 0,266, \sigma = 4 \cdot 10^{-16};$ $E_c - 0,455, \sigma = 1,2 \cdot 10^{-14}$	1270 - 1520 К, 1 - 40 час, скорость охлаждения 4 К/мин; вакансионно-примесные кластеры

Единицы измерения величин в таблице 8.2: энергии - эВ; сечения захвата - см<sup>2</sup>.

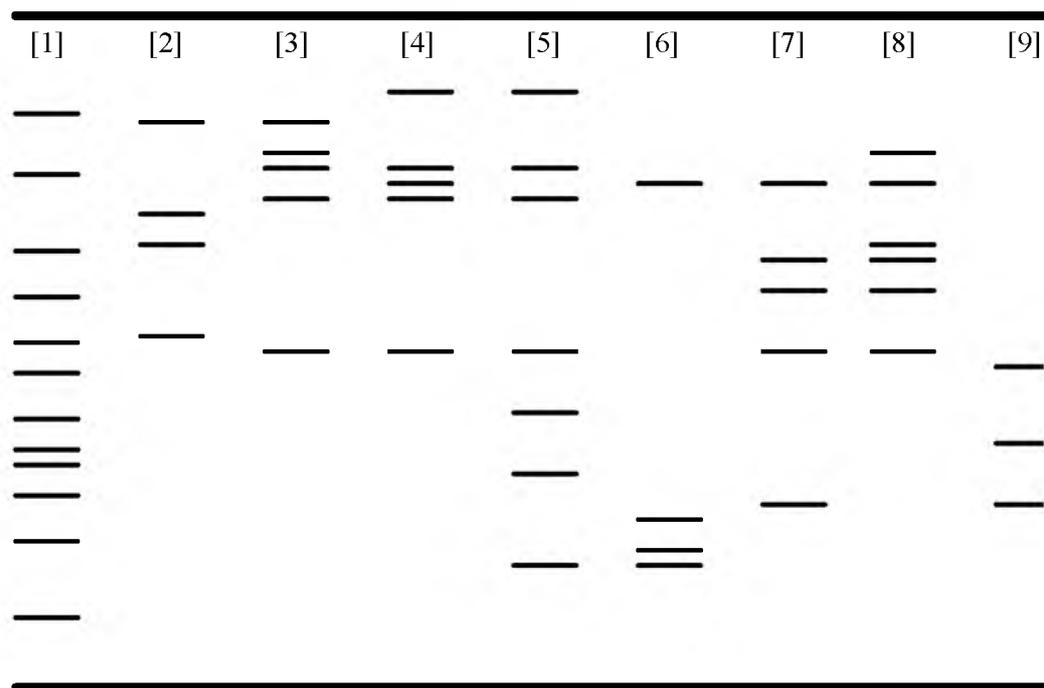


Рис. 8.1. Уровни, формирующиеся в кремнии при пластической деформации (1) и различных видах высокотемпературного отжига (2 - 9). 1 - [538]; 2 - [386]; 3, 4 - [478]; 5, 6 - [479]; 7, 8 - [480]; 9 - [484].

На рис. 8.1, показаны уровни дефектов, которые возникают в кремнии при различных обработках. Видно, что, несмотря на наличие уровней с близкими параметрами, в целом наборы дефектов, которые образуются при высокотемпературной обработке, существенно отличаются от набора дефектов, формирующегося при пластической деформации кремния. Они отличаются также и от набора уровней, которые появляются в кремнии при его облучении  $\alpha$ -частицами, электронами, нейтронами и другими частицами [86, 530, 550].

В работе [535] нами было проведено сопоставление влияния отжига в протоке высококачистого водорода (точка росы  $< 200$  К) на удельное электросопротивление слаболегированных пластин БЗП кремния и эпитаксиальных слоев, полученных методом водородного восстановления трихлорсилана. Отжиг проводили на установке Слой-202. Обрабатываемые композиции и пластины устанавливали в кварцевом реакторе на подложкодержателе, изготовленном из высококачистого графита и покрытом карбидом кремния и слоем нелегированного поликристаллического кремния толщиной 10-15 мкм. Для повышения чистоты подложкодержателя перед отжигом 3 раза проводили осаждение на нем нелегированного слоя поликристаллического кремния толщиной 20-30 мкм и его удаления травлением в смеси водорода и хлористого водорода. Пирометрическая температура отжига составляла 1370-1420 К. Величина фонового удельного электросопротивления эпитаксиальных слоев, осаждаемых в этой установке трихлорсилановым методом составляла не менее 300 Ом·см.

На рисунках 8.2, 8.3 показаны профили распределения удельного электросопротивления в приповерхностной области эпитаксиального слоя после отжига. Как видно из рисунка 8.2, термообработка вызывает резкое уменьшение величины удельного электросопротивления на всем протяжении эпитаксиального слоя за исключением приповерхност-

ной области толщиной около 5 мкм. При больших временах отжига величина удельного электросопротивления стабилизируется на уровне 20 - 30 Ом·см, независимо от его исходной величины.

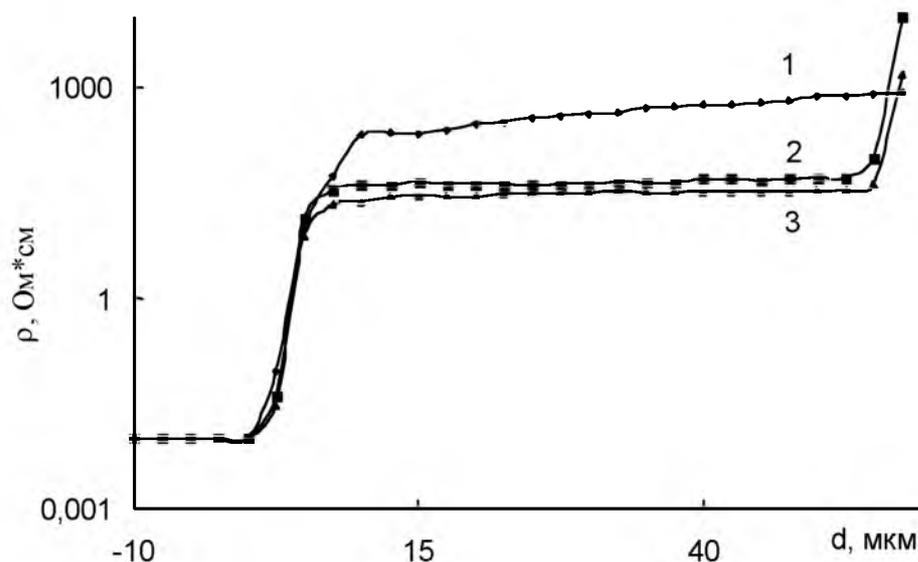


Рис. 8.2. Профили удельного электросопротивления эпитаксиальной композиции (нелегированный слой на подложке КЭС-0,01) после отжига в водороде при температуре 1400 К в течение 0,5 час (2) и 4 час (3). 1- исходный образец.

Для композиции, профили удельного электросопротивления которой приведены на рисунке 8.3, исходное сопротивление слоя было близким к значению, на котором в предыдущем случае наблюдалась стабилизация, поэтому изменение величины удельного сопротивления слоя при отжиге незначительно. Отличием от предыдущего случая является заметное уширение переходной области. Это обусловлено тем, что коэффициент диффузии фосфора в кремнии при температуре отжига примерно на порядок выше коэффициента диффузии сурьмы. На рисунке 8.4 показаны профили удельного электросопротивления приповерхностной области пластин БЗП кремния n- типа после аналогичных обработок. Здесь также наблюдается снижение величины УЭС более, чем на порядок.

Представленные на рисунках 8.2 - 8.4 профили были измерены методом сопротивления растекания, который не позволяет проводить исследование большого числа образцов с целью обеспечения возможности выполнения статистического анализа. Аналогичное исследование было проведено нами [536] на серийных кремниевых однослойных эпитаксиальных композициях n<sup>+</sup>-n типа с толщиной слоя 80 - 100 мкм и удельным сопротивлением 50 - 60 Ом·см. Для измерений использовали СВЧ-метод неразрушающего контроля удельного электросопротивления слаболегированного слоя на установке ИПС-1М [537]. При этом были получены результаты, представленные в таблице 8.3.

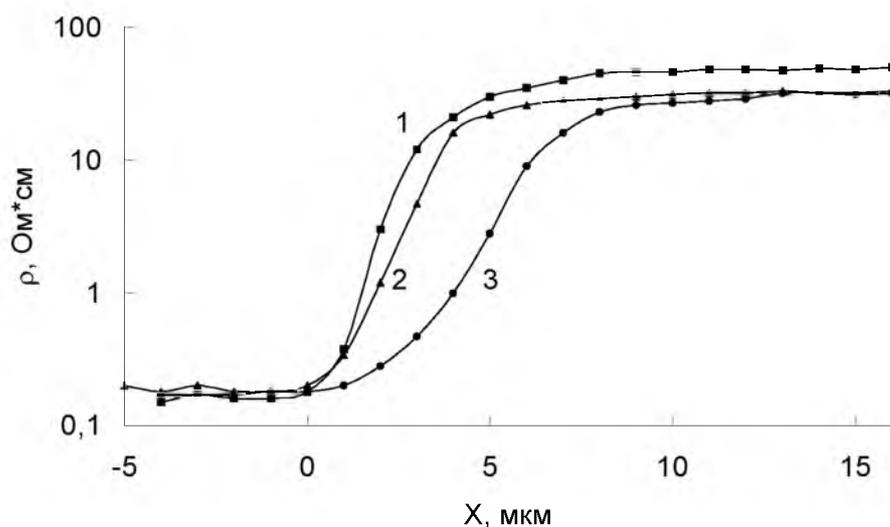


Рис. 8.3. Профили удельного электросопротивления эпитаксиального слоя композиции  $\frac{15KЭФ50}{380KЭФ0,2}$  после отжига в водороде при температуре 1400 К в течение 0,5 час (2) и 4 час (3); 1- исходный образец.

Приведенные результаты подтверждают полученные нами ранее данные о нестабильности удельного электросопротивления слаболегированных слоев кремния при высокотемпературных обработках. Нестабильность параметров слаболегированных кристаллов кремния при высокотемпературных обработках отмечалась ранее в [529]. В этой работе были исследованы полученные методами Чохральского и бестигельной зонной плавки кристаллы кремния n- и p- типа проводимости с исходной величиной удельного электросопротивления более 170 Ом·см. Авторы наблюдали формирование донорных центров после отжига при 1570 К и быстрого охлаждения. При охлаждении со скоростью 0,6 К/мин, формирование донорных центров происходило только в кристаллах, выращенных методом Чохральского, а в кристаллах, полученных бестигельной зонной плавкой формировались в этих условиях акцепторные центры.

Табл. 8.3. Влияние отжига на удельное электросопротивление эпитаксиального слоя кремния [469].

Продолжительность отжига	$\rho/\rho_{исх}$
0,5 часа	$0,84 \pm 0,04$
1 час	$0,78 \pm 0,01$

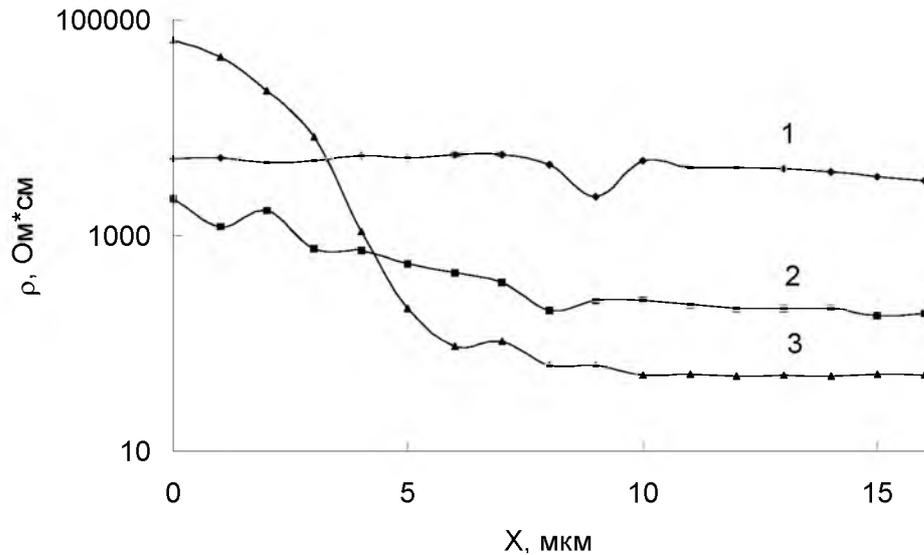


Рис. 8.4. Профили удельного электросопротивления приповерхностной области пластины БЗП кремния после отжига в водороде при 1400 К в течение 0,5 час (2) и 4 час (3). 1- исходный образец.

Авторы [529] считают, что при высокой скорости охлаждения на высокотемпературном участке кислород остается в твердом растворе до области температур, в котором формируются кислородные термодоноры. При медленном охлаждении вследствие преципитации кислорода, его концентрация в твердом растворе оказывается недостаточной для образования заметного количества термодоноров и удельное сопротивление после термообработки определяется концентрацией остаточных примесей и загрязнениями при отжиге. В наших исследованиях, однако, полное время охлаждения кристаллов и эпитаксиальных композиций от температуры отжига до комнатной температуры не превышало 15 мин, что, по-видимому, недостаточно для образования значительного числа термодоноров. Отжиг исследовавшихся пластин и композиций на воздухе при температуре 720 К в течение 2 - 10 час не привел к какому либо изменению удельного сопротивления. Поэтому механизм деградации удельного электросопротивления при высокотемпературных термообработках, по-видимому, является более сложным.

Нами была исследована [535] кинетика изменения концентрации нескомпенсированных доноров при высокотемпературном отжиге слаболегированных пластин и эпитаксиальных слоев кремния. Были использованы пластины кремния с проводимостью электронного типа, полученного методом бестигельной зонной плавки и имевшего удельное электросопротивление 3 - 5 кОм·см, а также  $n^+$ - $n$  и  $p$ - $n$  эпитаксиальные композиции с удельным электросопротивлением эпитаксиального слоя 100 - 1000 Ом·см, сформированные на подложках КЭС- 0,01 и КДБ - 10 (111). Концентрацию нескомпенсированных доноров рассчитывали, используя измеренные значения удельного сопротивления и литературные данные о подвижности электронов [18]. Кинетика изменения концентрации нескомпенсированных доноров (рис. 8.5) удовлетворительно описывается уравнением

$$\alpha = N^* - N(t) - N_0 = N^* \exp(-t/\tau), \quad (8.1)$$

где  $N^*$  - концентрация насыщения;  $N_0$  - концентрация нескомпенсированных доноров в слаболегированном слое до отжига;  $t$  - продолжительность отжига,  $\tau$  - время релаксации.

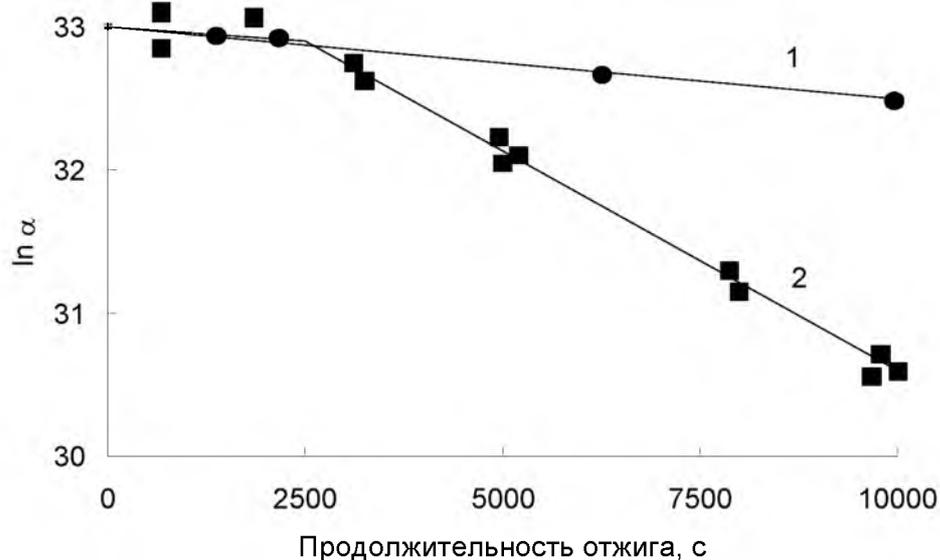


Рис. 8.5. Зависимость параметра  $\alpha$  уравнения (8.1) от продолжительности высоко-температурного отжига в водороде при 1400 К: 1- БЗП - кремний; 2- эпитаксиальный слой.

Параметры уравнения (8.1) для пластин составили:  $N^* = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  $\tau = 2 \cdot 10^4 \text{ с}$ , а для эпитаксиальных слоев -  $N^* = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  $\tau = 3 \cdot 10^3 \text{ с}$ . Как видно из рисунка 8.2, величина удельного сопротивления исходного слаболегированного эпитаксиального слоя на расстояниях, значительно превышающих ширину концентрационной переходной области, медленно уменьшается в направлении от его поверхности к границе раздела с подложкой. По нашему мнению, причиной этого может быть образование донорных центров в эпитаксиальном слое в процессе отжига. Более глубокие слои подвергаются отжигу в течение более длительного времени, и концентрация донорных центров в них оказывается более высокой. Обработка профилей распределения удельного сопротивления в предположении, что кинетика накопления донорных центров описывается уравнением (8.1), показала, что точки, соответствующие временам отжига до  $\approx 30$  мин. лежат на зависимости, описывающей кинетику изменения удельного сопротивления монокристаллических пластин. Точки, которые соответствуют временам отжига более 30 мин., укладываются на зависимость, характеризующую изменение удельного сопротивления эпитаксиального слоя (рис. 8.5). Полученные значения параметров  $N^*$ ,  $\tau$  не противоречат имеющемуся в литературе [522 - 524] предположению о связи образующихся донорных центров с комплексами собственных точечных дефектов. Это подтверждается также более легким образованием центров в эпитаксиальных слоях, содержащих в исходном состоянии дислокации, диффундирующий из подложки в процессе отжига кислород и другие дефекты, а также постепенным возрастанием величины удельного сопротивления после отжига (рис. 8.6), что может быть связано с распадом образовавшихся при отжиге комплексов.

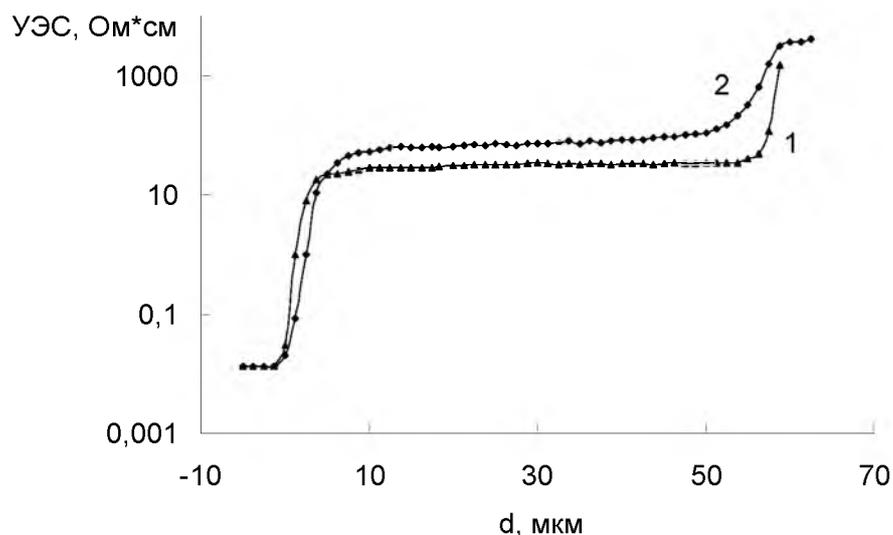


Рис. 8.6. Профили удельного электросопротивления эпитаксиальной композиции после отжига в водороде при 1400 К в течение 4 час: 1- измерения выполнены через сутки после отжига; 2- измерения выполнены через 10 мес. после отжига.

Высокотемпературная обработка слаболегированных эпитаксиальных слоев кремния в водороде приводит не только к изменению их электрофизических параметров, но и к существенным изменениям их структурного состояния. Мы исследовали [491] состояние поверхности, полированных пластин слаболегированных кристаллов кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки и слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния. Металлографический анализ поверхности проводили без ее предварительной обработки. На поверхности эпитаксиального слоя после термообработки в течение 0,5 час. имеются углубления в форме шестигранных усеченных пирамид со ступенчатыми боковыми гранями (рис. 8.7, а).

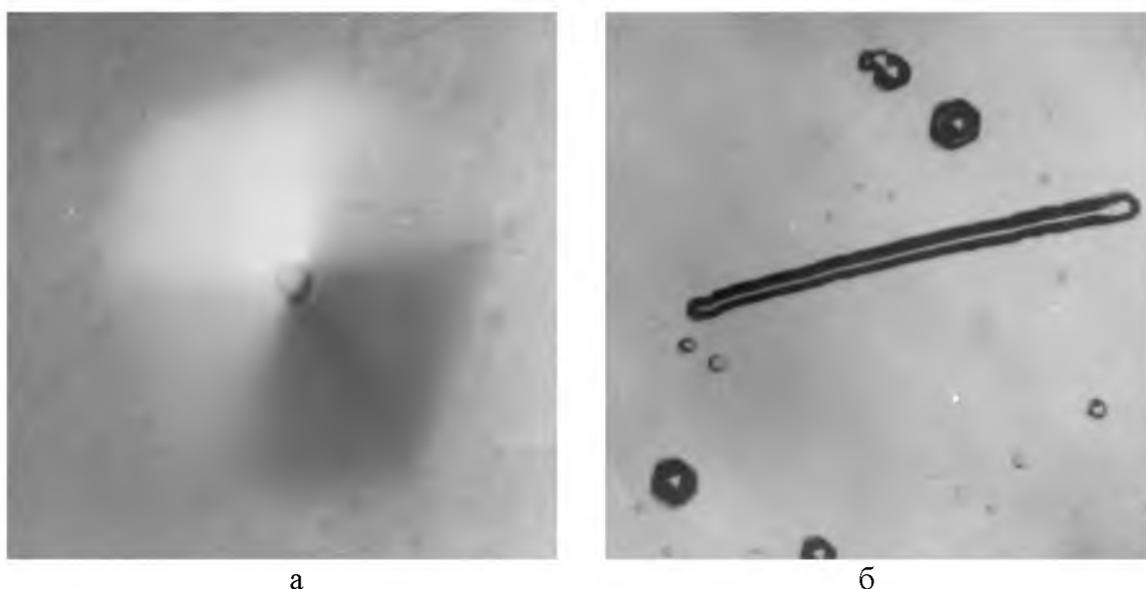


Рис. 8.7. Дефекты на поверхности эпитаксиальных слоев кремния после отжига в водороде при 1400 К в течение 0,5 час (а) и 2 час (б).

При больших временах термообработки на поверхности эпитаксиальных слоев появляются дефекты двух основных типов - четко огранные шестигранные ямки, сформиро-

вавшиеся на месте описанных выше, а также линейные дефекты образовавшиеся, по-видимому, на месте царапин и других дефектов поверхности (рис. 8.7, б). Их плотности составили соответственно  $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$  и  $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Металлографическое исследование образцов после обработки селективным травителем Сиртла показало, что образующиеся при отжиге ограненные ямки не связаны с наличием или отсутствием в месте их появления дислокаций. Аналогичные дефекты наблюдали авторы [539], после отжига в сходных условиях пластин кремния, выращенного методом Чохральского, и легированного фосфором до концентраций  $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а также авторы [540] в сильнолегированных ( $N_B > 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) бором эпитаксиальных слоях, полученных по хлоридной технологии.

Авторы [539] предполагают, что данные дефекты образуются в результате формирования при отжиге преципитатов  $\text{SiO}_2$ , обогащенных также хромом, марганцем, железом, кобальтом, никелем, алюминием, и другими примесями, так как Оже - спектроскопия показывает их повышенную концентрацию в области дефектов. Возможная роль кислорода подтверждается результатами наших экспериментов, показавших, что в пластинах, изготовленных из кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки и отжигавшихся вместе с эпитаксиальными композициями, дефектов на поверхности обнаружено не было. Основными источниками попадания кислорода в эпитаксиальный слой кремния являются [389, 541]: его диффузия из подложки, хемосорбированная на поверхности подложки тонкая окисная пленка, присутствие в газовой фазе следов кислорода, паров воды, оксихлоридов кремния и других кислородсодержащих соединений. Вероятность попадания кислорода в слой при использовании высокочистого водорода, по-видимому, невелика. Это подтверждается тем, что нами не наблюдалось образования термодоноров первого рода во время отжига при 720 К [542].

Как показано в [536], при реальных условиях отжига диффундирующий из подложки кислород будет проникать в эпитаксиальный слой на большую глубину. В результате этого его концентрация в слое может практически сравняться с концентрацией в подложке. В этом случае становится возможной генерация термодоноров во время охлаждения эпитаксиальной композиции. При достаточно низких концентрациях легирующей примеси образующиеся термодоноры могут влиять на удельную проводимость слаболегированного слоя. В работе [527] наблюдали синхронное изменение времени жизни неосновных носителей заряда и концентрации междоузельного кислорода в кристаллах n-Si, с удельным сопротивлением 20 Ом·см и концентрацией кислорода  $(7-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при отжиге в водороде при 1273-1350 К. Следует однако отметить, что проведенные нами после отжига исследования состава поверхности показали, что в пределах чувствительности Оже-спектроскопии и электронно-зондового микроанализа кислород и другие примеси в области дефектов не наблюдаются. Это может быть обусловлено как недостаточной чувствительностью методов, так и восстановлением кислорода в процессе водородного отжига.

Дефекты, подобные описанным выше, после высокотемпературных обработок наблюдаются также на поверхности металлов, в частности, ниобия [34, 257, 543], алюминия, олова, индия, висмута [544]. Образование правильно ограненных ямок в легкоплавких металлах связывается [544] с пересыщением приповерхностного слоя вакансиями во время отжига. Их формирование в ниобии может быть обусловлено также сублимацией ниобия, о протекании которой в наших экспериментах [34] свидетельствовало образование металлического налета на стенках камеры, в которой проводили отжиг. Согласно [543], сублимация ниобия при высокотемпературном отжиге происходит путем формирования в приповерхностном слое низших оксидов ниобия и их последующей десорбции. В наших экспериментах наблюдалось резкое уменьшение величины модуля нормальной упругости сплавов ниобий-вольфрам при концентрации вольфрама в сплаве около 2 ат.% [545]. Нами было показано [34], что уменьшение модулей упругости ниобия и сплавов на его основе при высокотемпературном вакуумном отжиге сопровождается резким увеличением пористости образца. Это подтверждается как результатами металлографических исследований [34], так и приведенными на рисунке 8.8 зависимостями плотности сплавов

после отжига от концентрации легирующего элемента, из которых видно, что значения плотности, полученные методом гидростатического взвешивания, существенно ниже значений, полученных рентгенографическим методом.

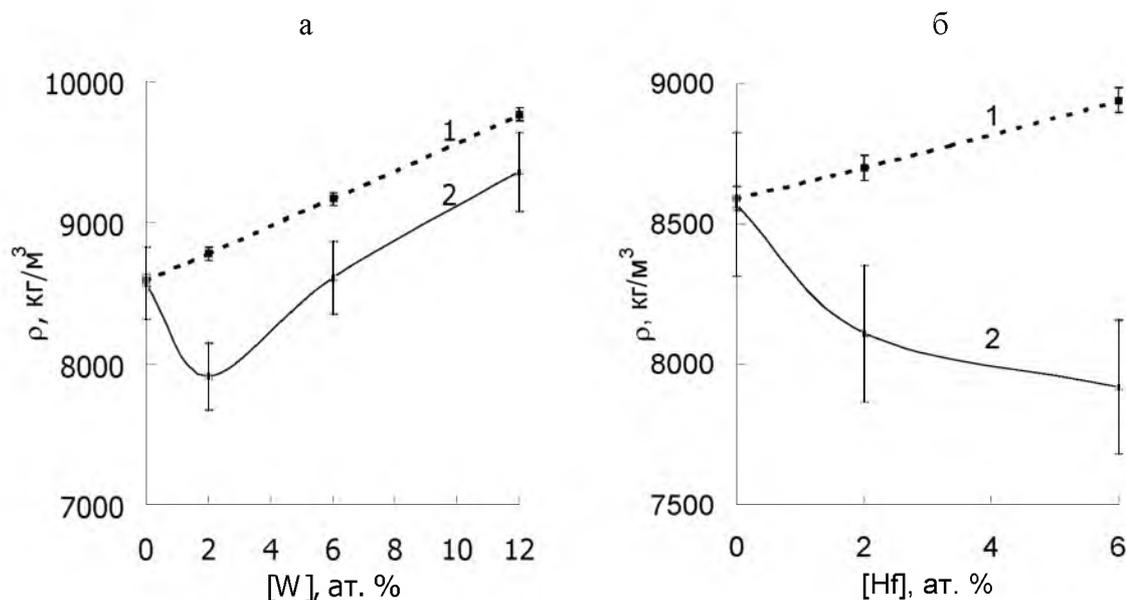


Рис. 8.8. Влияние вольфрама (а) и гафния (б) на плотность сплавов ниобия после высокотемпературного вакуумного отжига (1 - рентгенографический метод, 2 - метод гидростатического взвешивания).

Для получения дополнительной информации о дефектах, которые образуются в кремнии при внешних воздействиях, нами было исследовано влияние высокотемпературного отжига в водороде на эффективное время жизни неосновных носителей заряда, влияние низкотемпературной обработки атомарным водородом и гамма облучения на электрофизические свойства, а также проведено компьютерное моделирование влияния наблюдавшихся в [335, 522] глубоководных центров на удельное электросопротивление и время жизни неосновных носителей заряда в кремнии [546, 547]. Для экспериментального исследования были взяты кремниевые эпитаксиальные  $n^+ - n$  композиции и монокристаллический кремний  $n$ - и  $p$ - типов, выращенный методом бестигельной зонной плавки. Эпитаксиальные композиции были сформированы осаждением из парогазовой смеси водорода и трихлорсилана [364] легированного фосфором слоя толщиной 50 - 60 мкм с удельным сопротивлением 50 - 100 Ом·см на подложке КЭС - 0,01(111) диаметром 76 мм. Пластины БЗП кремния имели удельное электросопротивление около 3 кОм·см, толщину 750 мкм и диаметр 76 мм. Облучение  $\gamma$ -квантами проводилось на установке ЛМБ-ИМ "Гамма" с излучением изотопа  $^{137}_{55}\text{Cs}$ . Энергия фотонов 0,66 эВ, мощность дозы облучения составила 37,5 Р/с, активность изотопа  $1,1 \cdot 10^{15}$  Бк. Время облучения 75 ч, температура около 300 К. Неравномерность интенсивности потока  $\gamma$ -квантов в рабочей камере  $\pm 8\%$ . Время облучения 75 час. Обработка атомарным водородом проводилась в установке с диффузионной подачей атомов к поверхности образца. Для получения атомарного водорода использовали метод высокочастотного электрического газового разряда, создаваемого с помощью генератора высокой частоты. Диссоциация молекул водорода в разряде низкого давления происходит главным образом вследствие их столкновений с электронами. Рабочая частота генератора 40,7 МГц, мощность, отдаваемую генератором, изменяли ступенчато: 20  $\rightarrow$  40  $\rightarrow$  70 Вт. Обработку проводили при температуре 300 К в течение 2 часов. Концентрация атомов водорода в рабочем объеме составляла около  $10^{13}$  ат/см<sup>3</sup>. Измерения удельного электросопротивления выполняли четырехзондовым методом на пла-

стинах и СВЧ методом на слаболегированных эпитаксиальных слоях по стандартным методикам с погрешностью  $\pm 5\%$ .

Результаты измерений удельного электросопротивления и времени жизни неосновных носителей заряда представлены на рисунках 8.9, 8.10 и в таблице 8.4. Данные об уменьшении времени жизни неосновных носителей заряда согласуются с отмечаемым в литературе [551, 552] существенным падением времени жизни (от нескольких сотен до единиц микросекунды) слаболегированных слоев кремния при высокотемпературных технологических процессах. Согласно оценкам [552] концентрация центров рекомбинации при этом повышается до  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Наблюдаемое влияние обработки атомарным водородом хорошо согласуется с имеющимися в литературе [548] данными о том, что он пассивирует легирующую примесь, образуя с ее атомами комплексы, устойчивые при комнатной температуре. По-видимому, в аналогичные комплексы водород может частично связывать и центры рекомбинации. Из полученных данных следует, что наблюдаемое при высокотемпературном отжиге изменение электрофизических параметров не может быть объяснено только присутствием в кристалле водорода или образованием точечных дефектов и их кластеров вследствие пластической деформации при отжиге. В первом случае увеличение концентрации донорных центров должно было бы сопровождаться ростом времени жизни неравновесных носителей заряда, а во втором, при резком уменьшении времени жизни независимо от типа проводимости происходил бы рост удельного сопротивления.

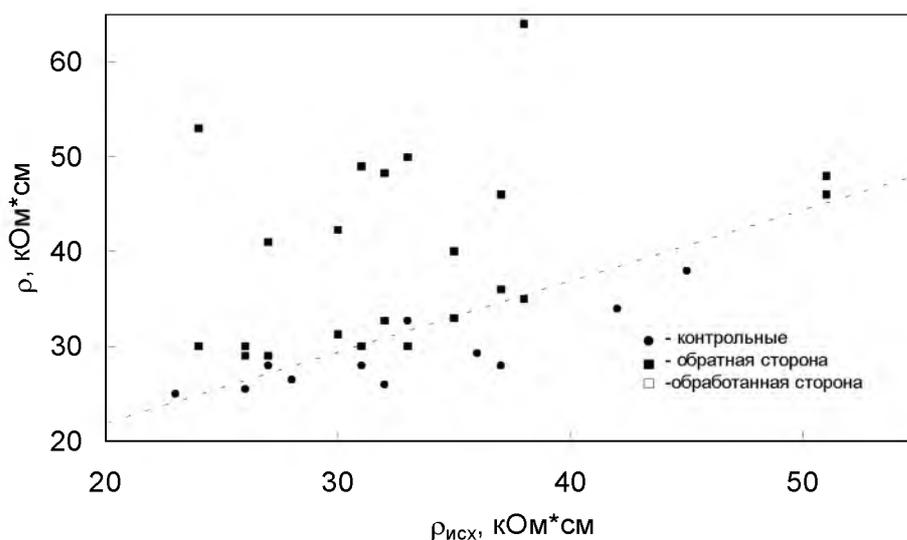


Рис. 8.9. Влияние обработки атомарным водородом на удельное сопротивление пластин БЗП p-Si.

Нами было проведено [546, 547] компьютерное моделирование зависимости удельного сопротивления и времени жизни неравновесных носителей заряда от типа и концентрации глубоководных дефектов, которые, согласно литературным данным, могут присутствовать в кремнии после высокотемпературного отжига. При моделировании положения энергетических уровней дефектов и сечения захвата ими электронов и дырок задавали, используя данные таблицы 8.2. Подвижности электронов и дырок принимали равными их величине в слаболегированных кристаллах.

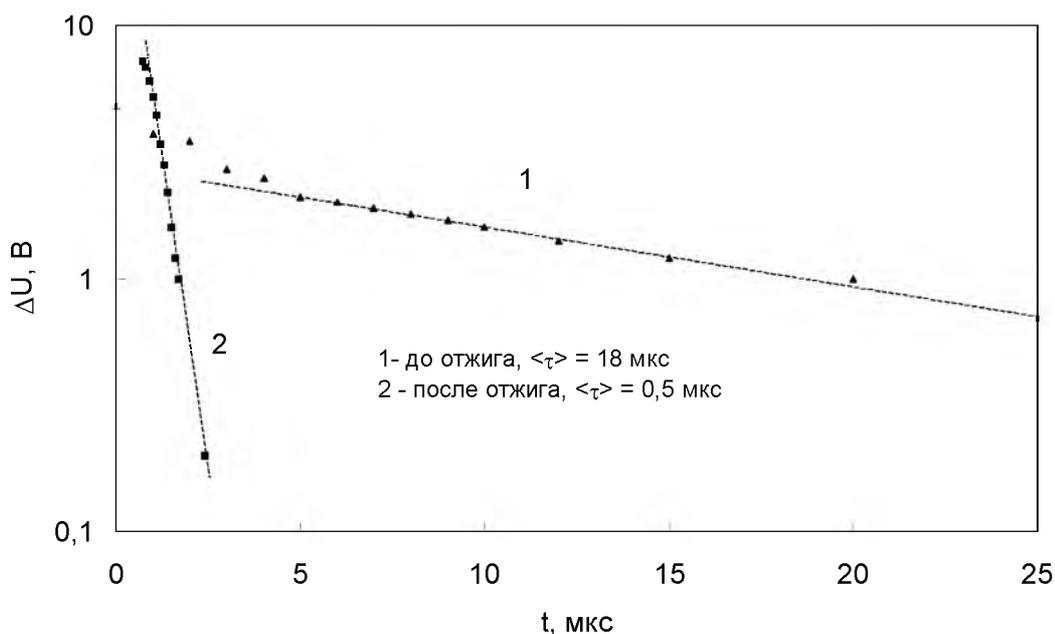


Рис. 8.10. Влияние высокотемпературного отжига в водороде (1400 К, 2 часа) на зависимость падения напряжения от времени задержки.

Табл. 8.4.

Изменение электрофизических параметров слаболегированного кремния после различных обработок.

Вид обработки	Параметры исследуемых образцов			
	до обработки		после обработки	
	УЭС, Ом·см	$\tau$ , мкс	УЭС, Ом·см	$\tau$ , мкс
Отжиг (эпит. слой)	50 - 1000	$17,9 \pm 0,3$	20 - 50	$< 0,5$
Отжиг (n -БЗП-Si)	3000 - 5000	-	30 - 200	-
Обработка атомарным водородом БЗП p-Si	$32000 \pm 2000$	$30 \pm 3$	$46000 \pm 2000^1$ $33000 \pm 1000^2$	$38 \pm 2$
Гамма-облучение эпитаксиального слоя	50 - 100	$16,3 \pm 0,8$	возрастает <sup>3</sup>	$1,3 \pm 0,2$

- 1 - измерения со стороны обработанной поверхности пластины,  
 2 - измерения с обратной стороны пластины (измерения выполнены через 2 дня после обработки);  
 3 - данные [549].

Моделирование показало, что наиболее вероятной причиной деградации параметров является формирование центров с энергией  $E_c - 0,25 - E_c - 0,30$  эВ с концентрацией  $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и сечением захвата неосновных носителей заряда  $10^{-14} - 10^{-15} \text{ см}^2$ . По данным [522] такие дефекты могут представлять собой комплексы атома кислорода с дивакансией или тривакансией. В слаболегированном кремнии их присутствие способно приводить к наблюдаемым величинам деградации удельного электросопротивления и времени жизни неравновесных носителей заряда. Можно предположить, что механизм деградации включает формирование стабильных примесно-дефектных комплексов и перераспределение легирующих и фоновых примесей в соответствии со стационарным распределением собственных точечных дефектов, устанавливающимся во время отжига. В этом случае следу-

ет ожидать существенной неоднородности электрофизических параметров в приповерхностном слое.

## **8.2. Время жизни неравновесных носителей заряда и геттерирование быстродиффундирующих примесей в слаболегированных автоэпитаксиальных слоях кремния**

Эффективное время жизни неравновесных носителей заряда в слаболегированных слоях кремния определяется в основном двумя типами процессов - поверхностной рекомбинацией и рекомбинацией на примесных и дефектных центрах [366, 367, 532]. Для слоев толщиной 10 - 100 мкм эффективное время жизни составляет 0,5 - 50 мкс, а объемное, соответствующее глубоководной рекомбинации, - 10 - 10<sup>3</sup> мкс. Пониженные значения времени жизни обычно связаны с присутствием глубоководных быстродиффундирующих примесей, которые проникают в слой из атмосферы и аппаратуры. Одним из методов повышения времени жизни является геттерирование рекомбинационно активных центров. На сегодняшний день разработано много различных вариантов геттерирования, однако, оптимальные результаты достигаются, как правило, при комбинированном использовании нескольких способов, например, создания геттерной области в объеме слаболегированного слоя и формирования планарного геттера на вскрытых участках его поверхности перед изготовлением базовой и эмиттерной областей биполярного транзистора [553, 554]. Эпитаксиальные слои имеют более низкие значения времени жизни по сравнению со слоями, изготовленными из слаболегированных исходных кристаллов, выращенных методом бестигельной зонной плавки. Вблизи боковой поверхности композиции время жизни неравновесных носителей заряда резко уменьшается [366, 532]. Отмечается также [555] значительный разброс времени жизни в зависимости от качества подготовки поверхности исходной подложки и последующих обработок.

В настоящее время используют два типа расположения геттерных областей [16, 366, 367, 532] - на поверхности (как правило, непланарной) слаболегированного слоя или в его объеме. В первом случае на поверхности создается геттерирующий слой - металлическая пленка, расплав, фосфоросиликатное стекло, нарушенный слой, сильнолегированный слой и т.п. Возможно также геттерирование внешней средой, например при проведении отжига в вакууме, хлорсодержащей или другой специально подобранной атмосфере. Во втором - в объеме кристалла формируются преципитаты фаз типа SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Gd, редкоземельных элементов, металлов и других, обладающие геттерирующими свойствами. Переход примеси в область геттера обычно обусловлен наличием градиента химического потенциала примеси.

Процесс геттерирования протекает в несколько стадий и включает [452] три основных этапа. Первым этапом является активация геттерируемых частиц, то есть их перевод в состояние, в котором они могут достаточно быстро перемещаться по кристаллу. Обычно активация осуществляется введением быстродиффундирующих точечных дефектов, как правило, собственных междоузельных атомов, которые вытесняют из междоузлий атомы примеси и переводят их в метастабильное состояние с высокой подвижностью. Для активации кристалл подвергают термическому, химическому или радиационному воздействию. В последнее время особое внимание уделяется разработке технологий радиационной активации. Она перспективна для реализации низкотемпературных процессов в электронике, так как позволяет производить геттерирование даже при криогенных температурах. Вторым этапом является массоперенос, который осуществляется путем направленной диффузии, в том числе радиационно-стимулированной, дрейфа в поле электрических или механических напряжений и других процессов. Заключительный этап - это реакция взаимодействия центров рекомбинации с геттером, в результате которой происходит закрепление или вынос частиц за пределы образца.

Один из вариантов геттерирования заключается в нанесении на поверхность пласти-

ны никеля, кобальта, цинка, галлия методами химического, электролитического или вакуумного осаждения, смешивания металлических порошков с диффузантом и др. [556]. При проведении диффузионного отжига на поверхности образуется тонкий слой расплава. Геттерирование происходит за счет чрезвычайно малых коэффициентов распределения быстро диффундирующих примесей. Геттерирование расплавами не позволяет повысить время жизни более чем до 20 - 25 мкс. Это обусловлено, с одной стороны, существованием термодинамического предела экстракции быстро диффундирующих примесей жидкой фазой, и, с другой стороны, возможностью диффузии металлов, используемых в качестве геттеров, в кристалл, где они создают глубоководные центры рекомбинации.

Геттерирующими свойствами обладают поверхностные жидкие и твердые стеклообразные слои, состоящие из смеси окислов фосфора, бора и кремния [556]. Следует отметить, что имеющиеся данные о геттерировании стеклообразными слоями противоречивы. Это может быть связано с тем, что количество быстро диффундирующего элемента в таких слоях часто определяется не геттерированием примесей из слаболегированного слоя, а загрязнением из кварцевой оснастки, используемой для проведения процесса геттерирования [557]. В рассматриваемом случае действуют два основных механизма геттерирования. Первый связан с диффузией рекомбинационно активных примесей на поверхность и образованием химических соединений типа фосфатов и боратов. Одновременно протекает диффузия вакансий к поверхности. Поэтому характеристики процесса сильно зависят от температуры. Геттерирование протекает лишь в том случае, когда стекло находится в жидком состоянии. Второй механизм связан с формированием в приграничной области сильнолегированного фосфором или бором слоя кремния. Геттерирующие свойства сильнолегированных слоев могут быть связаны [556] с повышенной растворимостью в них быстро диффундирующих примесей, пониженным коэффициентом ее диффузии в сильнолегированном слое или с формированием химических соединений металл - легирующий элемент. В работе [558] исследованы механизмы геттерирования примесей тяжелых металлов сильнолегированными слоями кремния. Показано, что эффективное геттерирование наблюдается в слоях, легированных фосфором и бором, в то время как легирование сурьмой или мышьяком не позволяет сформировать геттерирующий слой. По мнению авторов, фосфор и бор образуют устойчивые комплексы с междоузельными атомами металлов благодаря деформационному взаимодействию. Обращает на себя внимание то, что эффективное геттерирование обеспечивается примесями, атомный радиус которых существенно меньше, чем у кремния, и не обеспечивается примесями, имеющими большие атомные радиусы.

Одним из распространенных способов геттерирования является создание на непланарной стороне дефектов путем соответствующей механической (абразивной) обработки или имплантации ионов. В этом случае направленная диффузия примесей обеспечивается более высокой энергией связи примесных атомов с присутствующими в нарушенном слое структурными дефектами, а также [16] полями упругих напряжений. Показано [556], что если геттерирование осуществляется за счет механических дефектов, то основная часть атомов быстро диффундирующих примесей (Fe, Cu, Au) находится в прилегающем к непланарной стороне подложки слое толщиной около 0,2 мкм. Поверхностные концентрации примесей в этом слое составляют  $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Для геттерирования дефектами, возникающими при ионной имплантации, в непланарную сторону пластины используют обычно ионы аргона, кислорода, фосфора, кремния и мышьяка с энергиями 50 - 200 кэВ и дозами  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$  [556]. Способность к геттерированию определяется в данном случае междоузельной растворимостью примеси и коэффициентом ее диффузии. Эффективность получаемого геттера близка к эффективности  $n^+$ -слоев. Показано, что генерационное время жизни после геттерирования растет от 1 - 15 до 30 - 180 мкс при имплантации кислорода и до 25 - 900 мкс при имплантации аргона. Перспективным является сочетание формирования на непланарной стороне слоя германия толщиной порядка 100 нм с последующей имплантацией аргона [559].

При внутреннем геттерировании [16] роль геттеров играют преципитаты кислород-содержащих фаз, фосфора, мышьяка, редкоземельных металлов, а также внутренние структурные дефекты. В этом случае разрабатываются специальные режимы получения и обработки подложек, которые обеспечивают неоднородное распределение дефектов и образующих преципитаты примесей по толщине пластины. Как указывалось в §§ 3.3, 7.1, образование вблизи дефектов атмосфер, состоящих из быстродиффундирующих примесей и их преципитатов, может приводить к снижению объемной концентрации соответствующих элементов на порядок и более.

Процесс геттерирования быстродиффундирующих примесей из слаболегированных слоев твердотельных структур основан на термодинамической выгоды перехода примеси из слаболегированного слоя в геттер и осуществляется путем диффузии рекомбинационно активных центров к геттеру. Опираясь на общие представления о термодинамике и кинетике процессов в твердых телах [34], можно сформулировать [173] ряд общих требований, которые необходимо учитывать независимо от способа проведения процесса в каждом конкретном случае.

1. Геттер должен иметь высокую энергию связи с рекомбинационно активными центрами. В противном случае из-за относительно малой толщины геттерирующего слоя даже по достижении термодинамически равновесного распределения центров между слоями, основная их часть будет оставаться в слаболегированном слое.

2. Если глубокоуровневые примеси и дефекты уже присутствуют в слаболегированном слое, то продолжительность процесса геттерирования должна удовлетворять условию:

$$t > d^2 / D_{Si}, \quad (8.2)$$

где  $d$  - толщина слаболегированного слоя,  $D_{Si}$  - коэффициент диффузии центров рекомбинации в слаболегированном слое. В противном случае основная часть примеси не успеет перейти в геттерирующий слой.

3. Температуру процесса следует выбирать такой, чтобы коэффициент активности примеси в области геттера был значительно ниже, чем в слаболегированном слое, для того чтобы обеспечить достаточно высокую движущую силу процесса.

4. Емкость геттера, определяемая толщиной геттерирующего слоя или концентрацией дефектов, на которых происходит геттерирование, должна быть достаточной для удаления большей части центров рекомбинации.

Указанные требования противоречивы: например, поддержание высокой движущей силы требует снижения температуры геттерирования, а уменьшение продолжительности процесса - ее повышения. Во многих случаях нецелесообразно вводить геттерирование в качестве самостоятельной технологической операции из-за ухудшения структурного совершенства слоя, размытия концентрационных переходов и т.п. Поэтому возникает необходимость совмещать его с другими операциями, например окислением или осаждением поликристаллических слоев. При этом температура и продолжительность геттерирования диктуются условиями проведения основного процесса. Все это привело к существованию большого числа различных способов геттерирования, которые, однако, далеко не всегда оказываются эффективными. Поэтому существует необходимость дальнейшего теоретического и экспериментального изучения этих методов и протекающих при этом процессов.

Нами методами компьютерного моделирования было исследовано влияние условий процесса на эффективность планарного геттерирования быстродиффундирующих примесей из слаболегированных слоев кремниевых композиций [560]. Схема композиции с геттерирующим слоем показана на рис. 8.11. Максимальная емкость геттера принималась равной числу узлов решетки в его эффективном объеме. Ее величину выбирали равной глубине диффузионного слоя  $\sqrt{D_T t}$  ( $D_T$  - коэффициент диффузии примеси в геттере) или

толщине геттерирующего слоя  $h$ , если она оказывалась меньше величины  $\sqrt{D_r t}$ . В предположении, что коэффициент диффузии примеси в слаболегированном слое значительно превышает коэффициент ее диффузии в геттере, распределение примеси между слаболегированным слоем и геттером было принято близким к равновесному, определяемому из системы (2.1). В данном случае позиции атомов примеси в слаболегированном слое были выбраны в качестве позиций 1-го типа, а позиции в геттере - в качестве позиций 2-го типа. Предположение о термодинамически равновесном характере сегрегации примесей на межфазных границах во многих случаях является оправданным и широко используется при моделировании таких процессов [561].

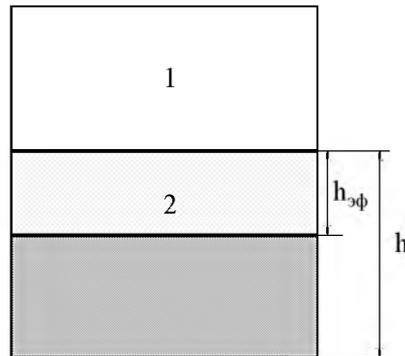


Рис. 8.11. Схема композиции с геттерирующим слоем: 1 - слаболегированный кристалл; 2 - геттерирующий слой.

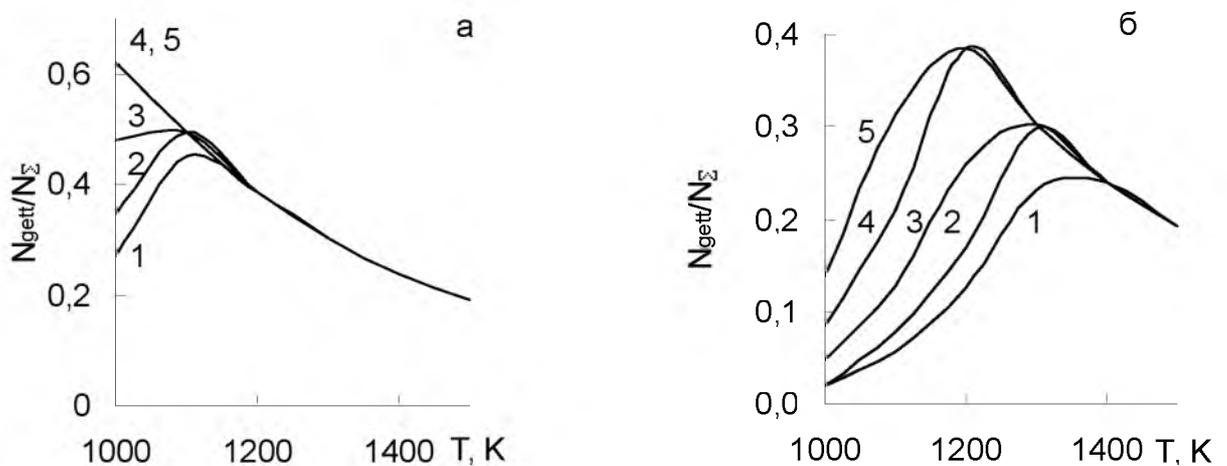


Рис. 8.12. Температурная зависимость эффективности геттерирования для  $u_1 - u_2 = 0,5$  эВ и энергиях активации диффузии примеси в геттере 2,5 эВ (а) и 3,0 эВ (б). Продолжительность процесса: 500 с (1), 1000 с (2), 3000 с (3), 10000 с (4) и 30000 с (5).

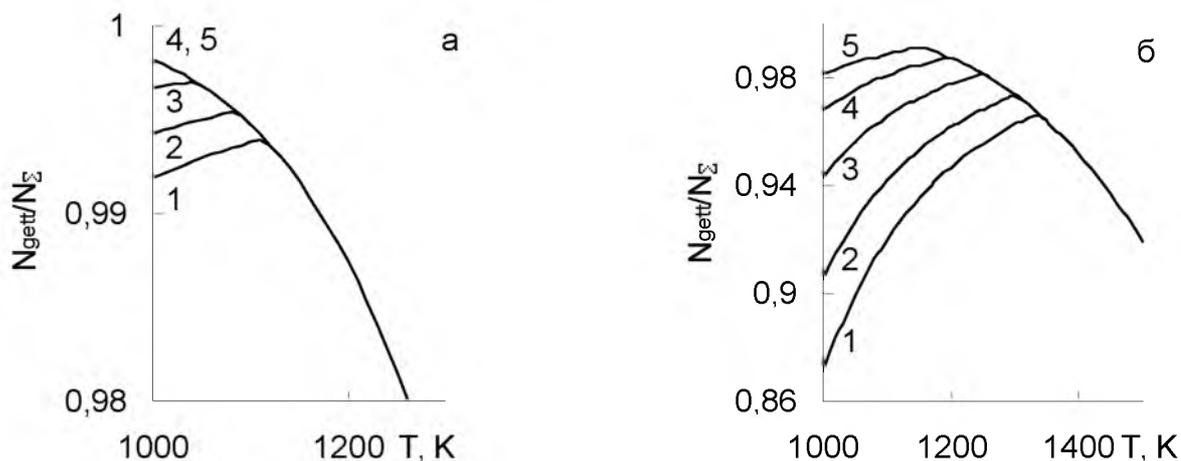


Рис. 8.13. Температурная зависимость эффективности геттерирования для  $u_1 - u_2 = 1,0$  эВ и энергиях активации диффузии примеси в геттере 2,5 эВ (а) и 3,0 эВ (б). Продолжительность процесса: 500 с (1), 1000 с (2), 3000 с (3), 10000 с (4) и 30000 с (5).

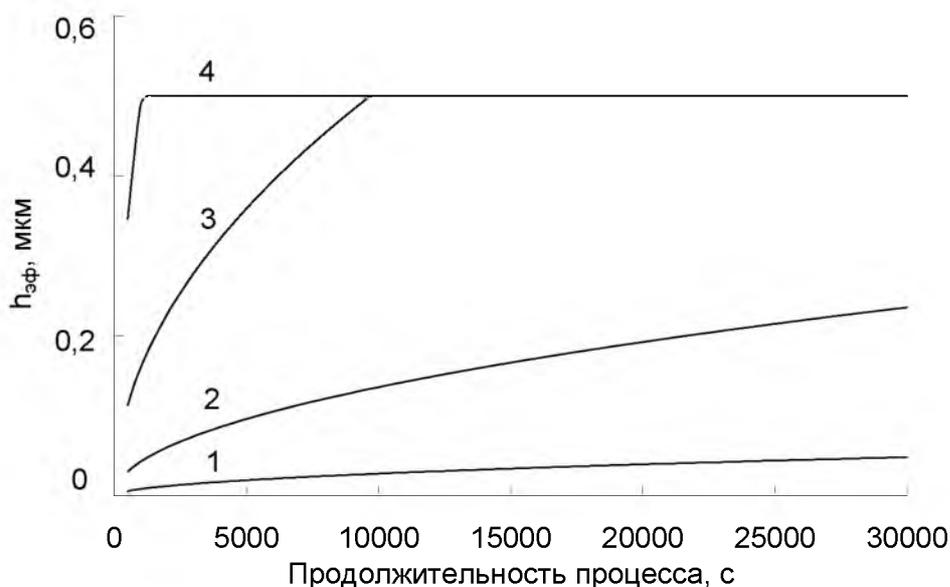


Рис. 8.14. Зависимость эффективной толщины геттерирующего слоя от продолжительности процесса: параметры диффузии примеси в геттере  $D_0 = 1 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $E = 3,0$  эВ, температура процесса 1000 К (1), 1100 К (2), 1200 К (3), 1300 К (4).

Точные значения величин  $u_i$  неизвестны, однако на результаты расчетов влияет только разность  $u_1 - u_2$ , равная разности энтальпий растворения примеси в слаболегированном кремнии и материале геттера. Эта величина для разных веществ находится в пределах от нескольких десятых долей электронвольта до 1 - 2 эВ. На рисунках 8.12, 8.13 приведены зависимости доли захваченных геттером атомов примеси для различных энергий связи примеси с геттером (величина  $u_1$  принята равной 0) и коэффициентов диффузии примеси в геттере. Из приведенных данных видно, что имеется оптимальная температура геттерирования: при отклонении от нее в сторону больших или меньших температур эффективность геттерирования снижается. Это связано со стремлением примеси к равномерному распределению между слаболегированным слоем и геттером при

высоких температурах и малой эффективной толщиной геттера (рис. 8.14) при низких.

Сходный результат был получен в работе [561]. На зависимости концентрации фосфора в кремнии от температуры окисления наблюдался минимум в области 1070 К. Авторы объясняли его появление наложением двух факторов. Один из этих факторов - малая скорость диффузии атомов фосфора по сравнению со скоростью перемещения межфазной границы Si-SiO<sub>2</sub> приводил к удалению фосфора из кремния и доминировал при относительно низких температурах окисления. Второй фактор - стремление к установлению более равномерного равновесного распределения фосфора между кремнием и диоксидом кремния доминировал при высоких температурах и приводил к повышению концентрации фосфора в кремнии.

## 9. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К основным параметрам, контролируемым при изготовлении слаболегированных слоев кремния относятся толщина, удельное электрическое сопротивление, а также плотности дислокаций и дефектов упаковки. В отдельных случаях может возникнуть необходимость измерений подвижности носителей заряда, времени жизни неравновесных носителей заряда, наличия ступенек сдвига и других дефектов. В последнее время разработаны также методы измерения положения и концентраций глубоководных центров, а также сечений захвата ими электронов и дырок. Традиционные методы измерения основных параметров достаточно подробно изложены в имеющейся литературе [3, 265, 562 - 564], поэтому мы ограничиваемся их кратким описанием.

### **Определение толщины слоя**

Понятие толщины слаболегированного слоя не является вполне определенным, так как вблизи границы его раздела с сильнолегированными слоями всегда имеются более или менее широкие переходные области. Поэтому измеряемое значение всегда зависит от способа определения толщины и договоренности о выборе границы между слаболегированным слоем и смежными областями структуры.

Основным методом измерения толщины слаболегированных слоев кремния на сильнолегированных подложках является метод, основанный на интерференции инфракрасного излучения при его отражении от слаболегированного слоя [562]. Коэффициент поглощения полупроводника зависит от концентрации свободных носителей заряда. Если она превышает примерно  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , то материал становится непрозрачным для излучения в области длин волн 2 - 35 мкм. Поэтому отражение будет происходить не только от поверхности слаболегированного слоя, но также и от границы его раздела с сильнолегированной областью структуры. В результате наблюдается интерференция двух отраженных пучков. Измеряется зависимость интенсивности попадающего в приемник излучения от длины волны падающего пучка. Эта зависимость имеет вид немонотонной кривой с повторяющимися максимумами и минимумами. С помощью специальных таблиц или компьютерных программ по расстоянию между максимумами можно определить толщину слаболегированного слоя. Метод используют для определения толщины в диапазоне 2 - 150 мкм. Относительная погрешность составляет 0,5 - 10 % в зависимости от типа структуры и измеряемых значений.

Более точным является метод инфракрасной фурье-спектроскопии [562], основанный на использовании интерферометра Майкельсона. Он позволяет уменьшить относительную случайную погрешность в 2 - 5 раз, а также уменьшить нижний предел измерения толщины до 0,6 мкм. В обоих методах зависимость величины фазового сдвига от длины волны приводит к систематическому завышению определяемых значений, которое зависит от уровня легирования эпитаксиального слоя и профиля распределения примесей в переходной области [562]. Для измерения толщины эпитаксиальных слоев кремния на сильнолегированных подложках в интервале 0,01 - 10 мкм используется также метод ИК эллипсометрии, однако при удельных сопротивлениях более 1 Ом·см в настоящее время он практически не применяется.

Если концентрация носителей заряда в обоих слоях ниже  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , то интерференции не будет и необходимо использовать другие методы измерения толщины. Наиболее часто ее определяют с помощью сферического или косого шлифа. После изготовления шлифа поверхность протравливают, создавая контраст между областями с различным типом или концентрацией легирующей примеси. Указанные методы применяются для измерения толщины в диапазоне 1 - 100 мкм с относительной погрешностью 2 - 15 %. Ограничением является необходимость различия концентрации легирующей примеси для изо-

типных слоев более чем на порядок, так как в противном случае положение границы раздела выявляется с большой ошибкой. Преимуществами метода сферического шлифа являются простота и возможность анализа неоднородности толщины слоя.

Еще один способ, который используется для определения толщины эпитаксиальных слоев и ее однородности, основан на том, что основная часть дефектов упаковки зарождается на границе раздела эпитаксиального слоя и подложки. Это позволяет рассчитать толщину, зная размер стороны фигур травления, образовавшихся в местах выхода дефектов упаковки на поверхность. Учитывая геометрическую форму дефектов, можно получить [265], что толщина слоя связана с длиной стороны дефекта ( $L$ ) упаковки соотношениями:

$$d = 0,707 L \quad \text{для ориентации подложки (100),} \quad (9.1)$$

$$d = 0,816 L \quad \text{для ориентации подложки (111).} \quad (9.2)$$

Применение этого метода на практике ограничено тем, что пластина, подвергшаяся травлению, уже не может быть использована для изготовления прибора. Кроме того, основная часть дефектов упаковки при современном уровне развития технологии находится вблизи ее боковой поверхности, где условия роста могут существенно отличаться вследствие повышенной дефектности подложки и нестационарности газового потока. В центральной (рабочей) области слоя для значительной части структур дефекты упаковки могут вообще отсутствовать.

### **Определение удельного электрического сопротивления**

Основным способом определения удельного электрического сопротивления слаболегированных слоев кремния является измерение поверхностного сопротивления четырехзондовым методом на p-n структурах. Четыре металлических зонда с малой поверхностью соприкосновения размещаются на поверхности образца вдоль прямой линии или в вершинах квадрата. В месте, где проводят измерение, с поверхности образца травлением или шлифованием удаляют оксидную пленку. Для получения правильного результата при использовании четырехзондового метода необходимо соблюдать [3] следующие условия:

- перед измерением образцы должны быть выдержаны в течение некоторого времени при минимальной освещенности при температуре  $296 \pm 2$  К, влажности 80 %,
- расстояние между ближайшим зондом и любой границей образца должно составлять не менее трех межзондовых расстояний;
- измерение удельного электросопротивления слаболегированных кристаллов и слоев необходимо проводить при затемнении слитка.

Преимуществом четырехзондового метода является то, что его применение не требует создания омических контактов к образцу и геометрия образца практически не влияет на результаты измерений. Методика измерений удельного сопротивления слаболегированных слоев практически не отличается от измерений на объемных монокристаллах, однако, обязательным является учет поправки на краевой эффект [564]. Это связано с относительно малой толщиной слоя. При пересчете поверхностного сопротивления в удельное, необходимо иметь в виду, что для слаболегированных слоев, осажденных на сильнолегированных подложках, область пространственного заряда при пропускании тока через слаболегированный слой расширяется в направлении этого слоя. Поэтому использование для пересчета значений толщины, измеренных при отсутствии смещения, может оказаться некорректным. Четырехзондовый метод [564] используется для измерения значений удельного электросопротивления, соответствующих произведению  $\rho_p < 10 - 100$  Ом·см<sup>2</sup>, что составляет для наиболее распространенных типов структур 100 - 500 Ом·см. Данный способ не может быть использован для измерений в n<sup>+</sup>-n и p<sup>+</sup>-p структурах, так как распро-

странение тока в них будет идти преимущественно по сильнолегированной области. Относительная погрешность метода составляет обычно 5 - 10 %. При измерениях на слаболегированных слоях необходимо учитывать возможность генерации неравновесных носителей заряда при освещении образца, а также повышенную роль колебаний температуры как в помещении, где выполняются измерения, так и в образце за счет флуктуаций плотности тока. Источниками ошибки могут быть также возрастание обратного смещения р-п перехода и увеличение области пространственного заряда при увеличении приложенного к зондам напряжения, недостаточный импеданс входного прибора, наличие приповерхностного слоя с повышенной проводимостью, инжекция контактов, токовый нагрев приконтактной области, неоднородность материала и другие факторы [8, 565].

Трехзондовый метод позволяет определять удельное электросопротивление слаболегированного слоя на изотипной сильнолегированной подложке в диапазоне 0,1 - 10 Ом·см [562]. Однако из-за малой точности он применяется лишь для оценочных замеров.

До настоящего времени для определения удельного электросопротивления слаболегированных слоев на сильнолегированных изотипных подложках наиболее часто используют тестовые структуры, в которых этот слой формируется на подложках противоположного типа проводимости в тех же условиях, что и на рабочих структурах. Недостатком этого метода является существенная погрешность, связанная с неоднородностью температуры, концентраций компонентов и других параметров процесса по объему реактора. Выше было показано (§ 5.3), что величина удельного электросопротивления слаболегированных автоэпитаксиальных слоев, осаждаемых в одном процессе на подложках с различными типом и концентрацией легирующего элемента, может различаться более чем на порядок. В связи с этим актуальной является разработка способов непосредственного измерения удельного электросопротивления на рабочих структурах. Наибольшее распространение получили СВЧ метод и метод сопротивления растекания.

В основе СВЧ метода измерения удельного электросопротивления слаболегированного [564] слоя лежит определение изменения добротности объемного резонатора при закрывании образцом отверстия в стенке резонатора. Метод позволяет измерять значения, соответствующие произведению  $d\rho < 10^2$  Ом·см<sup>2</sup> с относительной погрешностью до 5 %. Для определения удельного сопротивления необходимо знать толщину слоя в точке, где производится замер. Достоинством этого способа является возможность организации сплошного контроля при массовом производстве из-за неразрушающего характера и высокой скорости измерений. В нашей работе для таких измерений применялся компьютеризированный измеритель ИПС-1М [537], использующий при работе записанный в память градуировочный график импеданс (произведение  $d\rho$ ) - напряжение. Он основан на резонансном принципе работы. Прибор регистрирует величину импеданса по изменению параметров резонатора при наложении на него образца. Характер зависимости регистрируемого напряжения от импеданса для ИПС-1М является обратно степенным. В результате крутизна характеристики при больших (порядка 6000 - 7000) значениях  $d\rho$  становится недостаточной для выполнения измерений с надлежащей точностью.

Метод сопротивления растекания в двухзондовом или трехзондовом варианте наиболее часто используется для определения однородности удельного электросопротивления и нахождения профиля легирования [265]. Он позволяет измерять значения удельного электросопротивления в диапазоне  $10^{-3}$  -  $10^4$  Ом·см с разрешением до 1 мкм. Достоинством метода является высокая локальность. Получаемые значения характеризуют объем  $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Погрешность может достигать 20 - 50% и существенно зависит от состояния поверхности и износа зондов. Определение профиля легирования требует изготовления косяго шлифа, что приводит к разрушению образца и требует значительных затрат времени. Измерения удельного сопротивления в этом случае не являются прямыми и требуют использования калибровочных зависимостей, которые получают путем определения сопротивления растекания на образцах, для которых величина удельного сопротивления была

уже найдена каким-либо другим методом [3]. Косвенный характер рассматриваемого метода позволяет получить правильное значение удельного электросопротивления образца только при учете различных поправок. Установка ASR-100 (США), использовавшаяся в нашей работе, обеспечивает получение профиля сопротивления растекания на специально подготовленных образцах и пересчет этих данных в концентрационный профиль или профиль удельного сопротивления с шагом 1 - 500 мкм в автоматическом режиме работы. Случайная составляющая погрешности измерения величины микронеоднородности удельного электросопротивления с доверительной вероятностью 0,95 составляет  $\pm 2$  % от измеренного значения неоднородности.

### **Измерение концентрации и подвижности свободных носителей заряда**

Во многих случаях концентрация свободных носителей заряда может быть найдена по известной величине удельного электросопротивления образца с помощью имеющихся в литературе графических зависимостей или таблиц. Однако необходимо иметь в виду, что эти зависимости построены для определенных значений подвижности носителей заряда, которые соответствуют, как правило, образцам с малыми концентрациями примесей и высоким структурным совершенством. Если подвижность в образце будет отличаться от стандартной величины за счет высокой концентрации скомпенсированных примесей, наличия структурных дефектов или по иным причинам, то полученные значения концентрации будут сильно отличаться от истинных.

Существует ряд методов, позволяющих непосредственно находить концентрацию свободных носителей заряда в слаболегированных слоях. Наиболее часто используется способ, основанный на измерении вольт-фарадных характеристик структур с барьером Шоттки, МДП или МОП структур [562, 563]. При измерении вольт-фарадных (С-V) характеристик определяют высокочастотную ( $f > 1$  МГц) или низкочастотную ( $f < 0,1$  Гц) емкость структуры и ее зависимость от постоянного или медленно изменяющегося напряжения, прикладываемого между металлическим и полупроводниковым электродами. Изменение емкости при варьировании напряжения связано с изменением емкости области пространственного заряда и обусловлено изменением в ней концентрации подвижных носителей заряда. Поскольку основные и неосновные носители заряда обладают существенно различными временами генерации, то их вклад в емкость соизмерим только в низкочастотном (квазистатическом) режиме. В высокочастотном режиме неосновные носители заряда практически не проявляются. При больших отрицательных смещениях высокочастотная емкость определяется толщиной слоя диэлектрика, а при больших положительных - уровнем легирования полупроводника [452]. Вольт-фарадный метод позволяет измерять концентрации носителей заряда в диапазоне  $10^{13} - 10^{16}$  см<sup>-3</sup> за пределами области пространственного заряда [562]. Основными источниками ошибок служат неполное обеднение области пространственного заряда и присутствие глубокоуровневых центров. Влияние последних на результаты измерений может быть устранено применением метода второй гармоники [562]. Погрешность составляет 1 - 2 % при изготовлении барьера Шоттки напылением и до 5 % при использовании ртутного зонда.

Метод используется также для определения профиля концентрации свободных носителей заряда в слаболегированном слое по зависимости барьерной емкости перехода от приложенного обратного смещения [314]. В случае измерений на барьерах Шоттки концентрацию можно определять также и в сильнолегированных областях. Связь между распределениями концентраций примесей  $N(x)$  и свободных носителей заряда  $n(x)$  может быть найдена из уравнения непрерывности для тока основных носителей заряда и уравнения Пуассона:

$$\frac{1}{n(x)} \frac{dn(x)}{dx} + \frac{e^2}{\varepsilon kT} \int_x^\infty n(x) dx = \frac{e^2}{\varepsilon kT} \int_x^\infty N(x) dx, \quad (9.3)$$

Из этого уравнения можно получить следующее соотношение, связывающее распределения концентраций свободных носителей заряда и мелкой электрически активной примеси:

$$N(x) = n(x) + \frac{\varepsilon kT}{e^2} \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{n(x)} \frac{dn(x)}{dx} \right] \quad (9.4)$$

Анализ (9.4) показывает, что различие между истинным распределением концентрации атомов и распределением концентрации носителей заряда возрастает с увеличением отклонения исследуемой области от электронейтральности и уменьшением концентрации легирующей примеси. Как показано в [566] для  $n^+$ - $n$  кремниевых структур это различие становится существенным при удельном сопротивлении слаболегированного слоя более 300 Ом·см. При концентрации легирующей примеси менее  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> дополнительные ошибки могут возникать также из-за геометрии барьера Шоттки и наличия ловушек. Вольт-фарадный метод позволяет определить ширину области объемного заряда  $p$ - $n$  перехода на МДП структурах [314]  $x_i = \varepsilon S / C$ , где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $S$  - площадь  $p$ - $n$  перехода,  $C$  - барьерная емкость перехода.

Другим широко распространенным способом измерения концентрации свободных носителей заряда, а также их подвижности является метод, основанный на изучении эффекта Холла [563, 564]. Могут быть определены значения концентрации в широком диапазоне, однако, для слаболегированных слоев  $n^+$ - $n$  и  $p^+$ - $p$  структур этот метод неприменим, так как распространение тока идет преимущественно по сильнолегированной области. При измерениях на слаболегированных слоях  $p$ - $n$  структур необходимо учитывать влияние возникающих при освещении образца фотопроводимости и фотоЭДС, а также наличие токов утечки, протекающих как в измерительной цепи, так и по поверхности образца. Кроме того, существенными могут быть погрешности, связанные с инжекцией неравновесных носителей заряда через контакты и с разогревом образца. При анализе результатов необходимо учитывать профиль распределения носителей заряда в слаболегированном слое, а также различие между холловской ( $\mu_H$ ) и дрейфовой ( $\mu$ ) подвижностью, которые связаны [567] соотношением  $\mu = A \mu_H$ , где  $A$  - коэффициент, равный  $3\pi/8$  для чистого полупроводника и стремящийся к 1 для вырожденного.

Если концентрация свободных носителей заряда и удельное электросопротивление определены независимыми методами, то дрейфовую подвижность можно рассчитать, используя известное соотношение  $\frac{1}{\rho} = \mu n e$ .

Температурная зависимость концентрации носителей заряда, полученная из холловских измерений при 4 - 300 К, позволяет определять энергию ионизации основной легирующей примеси. По ее величине можно произвести идентификацию примеси, а также рассчитать степень компенсации [3].

Обычные методы определения степени компенсации основаны на анализе температурной зависимости подвижности носителей заряда, получаемой из измерений эффекта Холла и удельного электросопротивления. Их общим недостатком является то, что любое изменение подвижности приписывается компенсации [568]. Наличие рассеяния на структурных дефектах приводит поэтому к завышению степени компенсации. Холловские измерения на слаболегированных образцах требуют достаточно сложной аппаратуры, изготовления специальных образцов, омических контактов и тщательного анализа результа-

тов. Кроме того, получаемые значения степени компенсации являются усредненными по всему образцу.

### ***Измерение времени жизни неосновных носителей заряда.***

Имеется ряд способов, позволяющих измерять время жизни неосновных носителей заряда в слаболегированных слоях кремния. Для  $n^+-p$  и  $p^+-p$  структур можно воспользоваться методом модуляции проводимости в точечном контакте [564, 569]. Он применим, если время жизни находится в пределах от 3 до 500 мкс, а удельное электросопротивление слоя не превышает 500 Ом·см. Погрешность метода составляет 20 - 30 %. Для измерения времени жизни образец включается в электрическую цепь [3], одним из токоподводов которой служит омический контакт большой площади, создаваемый нанесением алюмогаллиевой пасты, а другим - точечный металлический зонд, который прижимают к поверхности образца. Для кремния  $n$ - типа применяют алюминиевый зонд, для кремния  $p$ - типа - зонд из фосфористых бронзы или меди, либо других материалов, обеспечивающих инжекцию. Точечный контакт является эмиттером, через который в прямом направлении пропускают два сдвинутых во времени импульса тока с одинаковой и постоянной амплитудой. Падение напряжения на образце, обусловленное прохождением этих импульсов, наблюдают на экране осциллографа. При прохождении первого импульса в образец вводятся неравновесные носители заряда, которые увеличивают проводимость образца. По окончании инжектирующего импульса неравновесные носители заряда рекомбинируют и сопротивление контакта возвращается к исходной величине. Напряжение на образце в момент начала второго импульса определяется концентрацией сохранившихся в образце неравновесных носителей заряда. В этих условиях падение напряжения на образце в начале измерительного импульса есть экспоненциальная (для процессов, описываемых одним временем релаксации) функция промежутка времени между импульсами.

Основными достоинствами метода модуляции проводимости [564] является слабая зависимость результатов от формы образца, качества обработки поверхности и наличия центров прилипания. При интерпретации результатов необходимо учитывать, что диффузионная длина неосновных носителей заряда, как правило, значительно выше толщины слаболегированного слоя. Поэтому значительная их часть будет рекомбинировать на границе его раздела с сильнолегированной областью. Поэтому полученные значения будут эффективными, а не объемными.

Для измерения времени жизни неосновных носителей заряда в слаболегированных слоях  $p$ - $n$  и  $p$ - $i$ - $n$  структур можно воспользоваться методом спада послеинжекционного импульса напряжения [569]. Как и в предыдущем случае определяется эффективное, а не объемное время жизни.

Еще одним методом, который получил достаточно широкое распространение для измерения времени жизни неравновесных носителей заряда в кремнии, является метод спада фотопроводимости [3]. Неравновесные носители заряда вводятся путем освещения образца импульсным источником света. По окончании импульса неравновесные носители заряда релаксируют к равновесному значению концентрации. Время их жизни определяется как время, в течение которого сигнал фотопроводимости падает от некоторого начального значения в  $e$  раз. Генерацию неравновесных носителей заряда можно проводить с помощью различных источников. При использовании ксеноновой лампы-вспышки нижний предел измерения времени жизни составляет 20 мкс. Для измерения времени жизни менее 20 мкс требуются источники света с более крутым спадом заднего фронта импульса. В этих случаях успешно используются светодиоды на основе GaAs, максимальная длина волны излучения которых близка к 1 мкм, а достижимое время спада импульса составляет 100 нс [3]. Глубина анализируемого слоя определяется глубиной возбуждения и диффузионной длиной носителей заряда.

Если известны коэффициент диффузии и диффузионная длина неосновных носите-

лей заряда, то время их жизни можно рассчитать [388] по формуле  $\tau = l_D^2 / D$ . Если известна подвижность, а не коэффициент диффузии, то последний можно найти, воспользовавшись известным соотношением Эйнштейна  $D_{n,p} = \mu_{n,p} kT / e$ , где  $k$  - постоянная Больцмана.

### **Определение концентраций примесей**

Во многих случаях, для прогнозирования физических свойств слоя и их изменения при различного рода внешних воздействиях необходимо знать содержание в нем отдельных примесей, в частности кислорода, углерода, переходных металлов, центров рекомбинации и других. Для определения содержания кислорода, углерода, бора и фосфора в монокристаллическом кремнии широко используется метод спектроскопии инфракрасного поглощения. В последнее время показано, что его можно использовать также для контроля содержания галлия, алюминия и азота [3]. Метод основан на том, что присутствие кислорода и углерода приводит к изменению спектра колебаний кристаллической решетки. При совпадении частоты падающего света с частотами собственных колебаний примесных атомов появляется дополнительная полоса поглощения, которая располагается в области 9,1 мкм для кислорода и в области 16,5 мкм для углерода [129]. Измерения проводят при комнатной температуре. Концентрация оптически активного кислорода (углерода) пропорциональна его коэффициенту поглощения. Для определения содержания этих примесей измеряют спектральную зависимость коэффициента пропускания в области пика кислородного (углеродного) поглощения. По полученной зависимости и толщине образца рассчитывают [3] концентрацию кислорода (углерода) в кремнии:

$$N = (\gamma / D) \ln(T_1 / T_2), \quad (9.5)$$

где  $\gamma$  - калибровочный коэффициент (для кислорода  $\gamma = 2,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , для углерода  $\gamma = 1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ );  $d$  - толщина образца (мм),  $T_1$ ,  $T_2$  - максимальное и минимальное значения коэффициента пропускания (%). Этим методом можно определять содержание кислорода в кремнии от  $1 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а углерода от  $5 \cdot 10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Получаемая величина соответствует концентрации атомов, находящихся в позиции замещения (углерод) или внедрения (кислород). Атомы примеси, которые связаны в химические соединения, например  $\text{SiO}_2$ , не дают вклада в поглощение, а атомы, которые связаны в комплексы с другими примесями или дефектами, изменяют частоту своих колебаний и дают дополнительные полосы поглощения. Погрешность определения концентрации кислорода обычно не превышает 10 %, а концентрации углерода - 50 %. Однако необходимо учитывать, что часть атомов кислорода и углерода может находиться в составе примесно-дефектных кластеров и преципитатов. Такие атомы не вносят вклад в оптическое поглощение либо создают полосы поглощения при других длинах волн. Их доля может быть значительной. В частности, авторы [578] наблюдали повышение концентрации оптически активного кислорода в 2 раза после двухчасового отжига при 1520 К, приводившего к растворению преципитатов. Выполненное нами моделирование спектров отражения слаболегированных слоев кремниевых композиций показало [570], что на дифференциальных спектрах отражения также должны иметься полосы, связанные с локальными колебаниями кислорода и углерода. Это обуславливает принципиальную возможность использования спектроскопии инфракрасного отражения для определения концентраций этих примесей в слое.

Присутствие атомов бора и фосфора (электрически активных примесей в кремнии) приводит к появлению в спектрах полос поглощения, обусловленных электронными переходами под влиянием излучения (ионизации). Спектры поглощения измеряют при темпе-

ратуре образца 20 К, так как при более высоких температурах основная часть примесных атомов уже ионизирована. Пики ИК поглощения, связанные с ионизацией мелких доноров и акцепторов в кремнии при гелиевых температурах наблюдаются вблизи 30 мкм для фосфора и бора, а для более глубоких примесей (алюминия и галлия) - вблизи 20 мкм [284]. Концентрации бора и фосфора рассчитывают в соответствии с уравнением (9.5). При этом (калибровочный коэффициент принимают равным  $3,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  для бора и  $2,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  для фосфора [3]. Пределы измерения концентраций бора и фосфора в кремнии составляют  $1 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Недостатками стандартных инфракрасных спектрофотометров являются большая погрешность при измерениях концентраций кислорода и углерода, невозможность выполнения измерений на стандартных подложках, а также большая продолжительность измерений. Этим недостаткам лишены Фурье-спектрометры [284]. Чувствительность ИК Фурье-спектроскопии при контроле пластин толщиной 400 мкм при комнатной температуре составляет  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  для кислорода и  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для углерода. При проведении измерений в жидком азоте она может быть улучшена соответственно до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Метод позволяет также фиксировать выпадение при термических обработках кристобалита ( $1125, 1120 \text{ см}^{-1}$ ) и аморфной двуокиси кремния ( $1040 \text{ см}^{-1}$ ). Метод инфракрасной спектроскопии может быть использован также для определения концентраций примесных и примесно-дефектных комплексов. Например, термодоноры порождают множество пиков поглощения в интервале  $400 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , обусловленных электронными возбуждениями термодоноров [267].

Метод фотолюминесценции используется для анализа содержания примесей III и V групп в кремнии [568, 571]. Основой метода является анализ характеристического излучения, возникающего при рекомбинации с участием многочастичных электрон-примесных комплексов в области гелиевых температур. Область применимости метода составляет ( $\text{см}^{-3}$ ): фосфор -  $5 \cdot 10^{11} < N < 1 \cdot 10^{15}$ ; бор -  $1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{15}$ , галлий -  $8 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{14}$ ; азот -  $5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15}$ . Метод применяют для оценки содержания примесей в эпитаксиальных слоях с удельным электросопротивлением  $300 - 400 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  толщиной  $40 - 70 \text{ мкм}$ , выращенных на сильнолегированных подложках. Недостатком метода является невозможность определения фоновой примеси, если ее концентрация существенно ниже концентрации легирующей. Согласно стандартам ASTM и JEIDA, погрешность определения концентраций бора и фосфора в кремнии по спектрам фотолюминесценции при гелиевых температурах (линии свободных и связанных на примесях экситонов) составляет 30% для диапазона  $10^{11} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , чувствительность менее  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичные показатели чувствительности и точности стандарт JEIDA устанавливает для определения алюминия и мышьяка [572]. Более высокую чувствительность имеет метод фотоэлектрической спектроскопии [520], позволяющий определять все основные и компенсирующие мелкие примеси с концентрациями до  $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-3}$ . Он также дает возможность регистрации комплексов типа C-H, O-H и др.

Для анализа примесного состава методом нейтронной активации [3] материал облучают потоком нейтронов. При этом за счет ядерной реакции образуются радиоактивные изотопы примесных элементов. Распад изотопов сопровождается излучением электронов и  $\gamma$ -квантов, которые регистрируются специальными датчиками. По виду и интенсивности излучения определяют тип примесного элемента и его количество. Метод позволяет одновременно определить более 60 элементов без разрушения образца. Предел обнаружения основных примесей в кремнии имеет следующие значения ( $\text{ат}/\text{см}^3$ ): Ag-  $5 \cdot 10^{10}$ ; As-  $1 \cdot 10^{10}$ ; Au-  $1 \cdot 10^8$ ; Cd-  $3 \cdot 10^{10}$ ; Co-  $2 \cdot 10^{10}$ ; Cr-  $8 \cdot 10^{10}$ ; Cu-  $2 \cdot 10^{10}$ ; Fe-  $4 \cdot 10^{12}$ ; Ga-  $7 \cdot 10^{10}$ ; In-  $1 \cdot 10^{11}$ ; K-  $1 \cdot 10^{13}$ ; Mn-  $4 \cdot 10^{13}$ ; Mo-  $1 \cdot 10^{12}$ ; Na-  $2 \cdot 10^{13}$ ; Ni-  $1 \cdot 10^{12}$ ; Pd-  $7 \cdot 10^{12}$ ; Pt-  $2 \cdot 10^{10}$ ; Sb-  $2 \cdot 10^9$ ; Sn-  $3 \cdot 10^{12}$ ; Sr-  $5 \cdot 10^{12}$ ; Ta-  $5 \cdot 10^9$ ; W-  $1 \cdot 10^{10}$ ; Zn-  $3 \cdot 10^{11}$ .

Для исследования глубоководных дефектов используют методы нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ), спектроскопии ловушек неосновных носителей заряда (СЛНУ) и дважды дифференцированной фотоемкости (ДДФ) [563,

573]. В методе НЕСГУ определяется зависимость скорости релаксации емкости барьерной структуры, в состав которой входит исследуемый полупроводник от температуры. Метод позволяет определять скорости эмиссии носителей заряда из глубоких уровней, энергетическое положение ловушек, их концентрации и сечения захвата неравновесных носителей заряда. Известен вариант метода (фотоемкостная спектроскопия глубоких уровней), позволяющий определять параметры ловушек как основных, так и неосновных носителей заряда, используя барьер Шоттки. Некоторые ограничения этого метода преодолены в методе СЛНУ.

В методе ДДФ [573] измерения проводятся при постоянной температуре 77 К. Заполнение ловушек происходит при облучении низкой интенсивности с постоянным уровнем. Затем ловушки селективно опустошаются с помощью зондирующего излучения с переключающейся длиной волны от низкой до высокой энергии. Емкостной сигнал дифференцируется. Спектр представляет зависимость  $dC/dT$  от энергии фотона. Положительный пик соответствует электронной ловушке, а отрицательный - дырочной. Преимуществами этого метода перед DLTS являются более высокая скорость и лучшее разрешение при использовании оптического возбуждения по сравнению с тепловым, возможность обнаружения ловушек как основных, так и неосновных носителей заряда, а также значительно более простое оборудование. Метод пригоден для быстрой оценки качества эпитаксиальных слоев, выращенных из газовой фазы и предназначенных для изготовления полевых транзисторов Шоттки.

### **Определение структурного совершенства слоя**

Для нахождения плотностей дислокаций и дефектов упаковки в слаболегированных слоях кремния в настоящее время используют главным образом металлографический метод, основанный на образовании ямок определенной формы, которая зависит от ориентации кристалла, при взаимодействии поверхности слоя с травителями [3]. Наиболее часто для выявления дислокаций и дефектов упаковки используют травитель Сиртла: 50 г  $\text{CrO}_3$  + 100 мл  $\text{HF}$  + 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Травление проводят при комнатной температуре в течение 10-30 мин. Данный способ используют, если плотность дислокаций или дефектов упаковки не превышает  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . При более высокой дефектности применяют рентгеновский или электронно-микроскопический методы. Однако, в слаболегированных слоях кремниевых структур плотности дислокаций и дефектов упаковки обычно невелики, поэтому два последних способа чаще используются при анализе механизмов формирования дефектов, а также при необходимости их более точной идентификации. Особенностью металлографического метода является существенное влияние состава атмосферы дислокации и состояния поверхности кристалла на образование ямок травления. Поэтому отсутствие дислокационных ямок при использовании стандартных методик травления для образцов, прошедших нестандартную обработку, не может служить доказательством отсутствия дислокаций. Вторая особенность заключается в том, что образование ямок происходит лишь в тех случаях, когда дислокации выходят на поверхность под углом, близким к  $90^\circ$ . Поэтому определяемые значения плотности дислокаций оказываются заниженными.

Если в качестве материала слаболегированного слоя используется кристалл, полученный бестигельной зонной плавкой или вытягиванием из расплава по Чохральскому, то наряду с дислокационными ямками травления могут присутствовать ямки, связанные с микродефектами [3]. Основным отличием этих ямок является плоское дно, что связано с малыми размерами микродефектов. Эти ямки обычно бывают более светлыми, чем дислокационные.

Для определения плотности дислокаций и их распределения в кристалле используют также метод рентгеновской топографии [340]. Высокая трудоемкость ограничивает возможность его применения в производственных условиях, однако в исследовательской практике он получает все большее распространение. В настоящее время рентгенотопогра-

фический контроль является обязательным дополнением к металлографическому при разработке новых структур и технологий.

Рентгеновская дифракционная топография основана [340] на локальном изменении интенсивности дифрагированного пучка вблизи дефекта, за счет чего формируется контраст изображения. Из-за отсутствия возможности фокусировки разрешающая способность ограничивается разрешающей способностью высокочувствительной рентгеновской пленки. Наилучшее разрешение которое достигается на практике составляет 5 - 10 мкм (теоретически - до 1 мкм). Геометрия съемки в различных вариантах метода (аномального прохождения, Ланга, Берга - Баррета, двухкристальной топографии) такова, что изображение на пленке не увеличено. Обычными фотографическими приемами его можно увеличить до 100 крат. Методы применяются, как правило, для исследования больших площадей на относительно толстых кристаллах при плотности дефектов не выше  $10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Наиболее распространенными методами рентгеновской топографии являются методы Берга - Баррета, Ланга и Бормана [171]. Во всех методах кристалл устанавливается в отражающее положение по отношению к выбранной плоскости (hkl), а дифрагированный пучок регистрируется на фотопластинке, расположенной, по возможности, ближе к образцу, для того чтобы зафиксировать неискаженное изображение. В методах Берга-Баррета и Ланга контраст изображения возникает за счет уменьшения первичной экстинкции вблизи дислокаций. Амплитуда отраженной от кристаллографической плоскости волны определяется интерференцией между однократно и многократно дифрагированными пучками. Так как при каждом отражении фаза изменяется на  $\pi/2$ , дважды отраженный пучок имеет то же направление, что и падающий, но оказывается в противофазе с ним. Поэтому взаимодействие волн в дифрагированном и падающем пучках приводит к быстрому, по сравнению с нормальным поглощением, уменьшению интенсивности дифрагированного в совершенном кристалле пучка. Дислокации, нарушая строгую периодичность решетки, уменьшают экстинкцию, то есть проявляются как места повышенной интенсивности отражения.

Метод Ланга позволяет с помощью острофокусной рентгеновской трубки, дающей коротковолновое характеристическое излучение (вольфрамовый анод), исследовать отдельные дислокации, если их плотность не превышает  $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$  [343]. Пучок рентгеновских лучей проходит через щель и попадает на кристалл, установленный под брегговским углом к плоскости (hkl). Отраженный пучок фиксируется на пленке, а прошедший через кристалл попадает в ловушку. Кристалл и фотопленка синхронно (возвратно-поступательно) перемещаются. На рентгенограмме можно наблюдать отдельные дислокации достаточно тонких монокристаллов ( $\mu t \sim 1$ ,  $\mu$ - линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей,  $t$ - толщина образца). Метод Ланга позволяет также исследовать микродефекты в кремнии [343]. Для этого используют отражения типа (220) и излучения  $\text{Ag } K_{\alpha 1}$  и  $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ . Микродефекты обладают очень слабыми упругими полями, поэтому для их исследования методом Ланга необходимо их декорировать быстродиффундирующими примесями, например, медью или золотом.

В методе Бормана использовано явление аномального прохождения рентгеновских лучей. Метод используют для исследования относительно толстых ( $\mu t > 10$ ) кристаллов с плотностью дислокаций менее  $10^5 \text{ см}^{-2}$  [574]. При этом необходимо правильно выбрать излучение и систему отражающих плоскостей (hkl). При большом расстоянии от кристалла до пленки необходимо использовать острофокусную трубку. Образец и пленку при съемке перемещают синхронно. Волновое поле в кристалле состоит из двух стоячих волн [171]. Узлы одной из них совпадают, а другой- не совпадают с положением отражающих кристаллографических плоскостей. Поэтому первая волна испытывает малое (аномальное) рассеяние, а вторая- большое (нормальное) поглощение. В случае толстого образца испытывающая нормальное поглощение волна практически не выходит за пределы кристалла, а аномально поглощаемая расщепляется на дифрагированный и проходящий пучки. Вбли-

зи дислокации нарушается периодичность кристалла, и аномальное поглощение сменяется нормальным. Поэтому дислокации дают "теневое" изображение в виде светлых и темных полос, а для перпендикулярных к поверхности дислокаций - в виде розеток изменения интенсивности. Критерий отсутствия изображения связан с изгибом кристаллографических плоскостей у дислокации и оказывается таким же как и для дифракции электронов ( $\mathbf{nb}=0$ ,  $\mathbf{n}$  - дифракционный вектор (единичный вектор нормали к отражающей плоскости),  $\mathbf{b}$  - вектор Бюргерса). Изменяя вектор дифракции и добиваясь отсутствия контраста на снимке, по топограмме можно определить направление вектора Бюргерса. Основным преимуществом рентгеновской топографии является возможность наблюдения дислокаций и дефектов упаковки в толстых образцах. Однако увеличение не превышает 100 - 150 крат, разрешающая способность около 5 мкм. Поэтому метод может быть использован при плотности дислокаций не более  $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Метод Берга-Баррета [574] применяется для исследования несовершенств моно- и поликристаллов. Поверхность образца помещают под малым углом к первичному пучку рентгеновских лучей, а мелкозернистую пленку помещают как можно ближе к поверхности образца. Первичный пучок не должен засвечивать пленку. Метод позволяет определять углы разориентации зерен и субзерен. При этом их границы проявляются в виде темных или светлых линий. Полученное на пленке изображение анализируется под микроскопом при увеличении 100 - 200 крат. На микрорентгенограммах можно наблюдать также двойники и отдельные дислокации.

В методе двухкристального спектрометра [574] используются два монокристалла-исследуемый образец и эталонный кристалл, структурное совершенство которого должно быть значительно более высоким. В качестве эталона обычно берут бездислокационные монокристаллы с углом мозаичности 8-15 градусов. Наиболее удобной является параллельная схема, так как полуширина кривой качания не зависит от естественной ширины спектральной линии, а определяется только геометрическими и физическими факторами. Пучок излучения падает на совершенный кристалл, установленный под брегговским углом. Отраженный пучок падает на исследуемый кристалл, установленный в отражающее положение. Исследуемый кристалл поворачивают на небольшие углы до тех пор, пока он не выйдет из отражающего положения. При этом записывают кривую качания- зависимость интенсивности от угла. Для повышения разрешающей способности через выходную щель выпускается только компонента  $K_{\alpha 1}$ . В случае мозаичного кристалла кривая качания разбивается на несколько кривых, число которых соответствует числу субзерен, находящихся в освещенной области исследуемого кристалла. При этом на кривых качания наблюдаются зубцы, указывающие на тонкую структуру. Метод позволяет исследовать поля деформаций вокруг отдельных дислокаций в кристаллах с их плотностью не более  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Чувствительность этого метода к малым изменениям периода решетки позволяет использовать его также для исследования строения примесных полос и других дефектов в высокосовершенных бездислокационных кристаллах кремния [174].

Следует отметить, что для улучшения контраста часто оказывается необходимым декорировать дислокации атомами меди или другими примесями. В настоящее время разработаны методы, в которых вместо рентгеновского используется синхротронное излучение. Так как интенсивность излучения в этом случае значительно повышается, удается снизить время съемки одного образца с 3 - 6 часов до нескольких минут [575], что открывает новые возможности применения рентгеновской топографии.

Для изучения дислокаций в некоторых полупроводниках используют взаимодействие инфракрасного излучения с полями упругих напряжений вокруг дислокаций или изменение коэффициента поглощения излучения вблизи дефекта [340]. Во втором случае дислокации декорируют примесями (литий, медь, ...). Декорирование проводится при высоких температурах, что может сопровождаться перераспределением имевшихся и образованием новых дислокаций. Декорированные области сильно поглощают инфракрасное излучение и имеют вид темных линий или пятен. Ширина декорированных дислокаций

составляет около 5 мкм, что позволяет использовать метод при плотности дислокаций не более  $10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Использование поляризованного инфракрасного излучения (метод фотоупругости) позволяет исключать неопределенности, связанные с высокотемпературным декорированием, а также в ряде случаев определять тип дислокаций по симметрии формируемых дислокационных розеток [340]. Метод фотоупругости основан на изменении скорости света в напряженном теле. Он позволяет исследовать и измерять внутренние напряжения в кристаллах, прозрачных в ближней инфракрасной области спектра, где могут быть использованы электроннооптические преобразователи и видиконы, преобразующие инфракрасное излучение в видимое.

Метод трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) позволяет исследовать малые площади весьма тонких кристаллов с высоким ( $> 0,2 \text{ нм}$ ) пространственным разрешением в области увеличений  $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^6$  крат [340]. По сравнению с методами оптической и инфракрасной микроскопии, а также рентгеновской топографии трансмиссионная электронная микроскопия позволяет наблюдать дефекты, размеры которых лежат за пределами разрешения вышеперечисленных методов. Электронно-микроскопические методы позволяют также исследовать дислокационную структуру полупроводниковых кристаллов при высоких (более  $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ ) плотностях дислокаций. Кроме того, использование режима микродифракции дает возможность определять плоскости залегания и векторы Бюргерса дислокаций. Недостатком метода является необходимость приготовления образцов толщиной менее 1 мкм. В отличие от металлов, при приготовлении образцов полупроводниковых кристаллов удается зафиксировать дислокационную структуру, сформировавшуюся при высокотемпературных обработках, так как подвижность дислокаций в них при комнатной температуре мала.

Высокоразрешающая электронная микроскопия позволяет получить изображения атомных плоскостей соответствующим образом подобранных веществ. Разрешение микроскопа можно увеличить "геометрически" наложением на объект второго тонкого кристалла со сходной, но несколько разориентированной относительно образца структурой [171]. В этом случае вследствие дифракции в электронном микроскопе наблюдается картина Муара - система контуров, расстояния между которыми больше расстояний между соответствующими плоскостями. В случае наложения двух решеток с одинаковым периодом  $a$  и углом разориентации  $\Theta$  расстояние между образовавшимися контурами  $D = a/\Theta$ . При наложении параллельных решеток с близкими периодами  $a_1$  и  $a_2$   $D = a_1 a_2 / (a_1 - a_2)$ . Дислокации кристаллической решетки изображаются дислокациями на картине Муара. По картинам Муара можно определить плотность дислокаций и увидеть их движение, а по погасанию изображений от различных плоскостей - установить направление и величину вектора Бюргерса.

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет наблюдать топографию образцов с разрешением и глубиной резкости, значительно превосходящими соответствующие показатели оптической микроскопии, дает возможность проводить локальный анализ состава, наблюдать контраст электрических и магнитных полей и т.п. [574]. Основными источниками информации в растровой электронной микроскопии служат вторичные и отраженные электроны. Пространственное разрешение в отраженных электронах и рентгеновских лучах определяется характерными размерами областей генерации и значительно больше диаметра пучка. Пространственное разрешение во вторичных и Оже-электронах не зависит от этих размеров и примерно равно диаметру пучка. Глубина фокуса (резкости) в растровом микроскопе пропорциональна половине апертуры и зависит от увеличения. При увеличении 500 глубина фокуса составляет около 550 мкм. С ростом увеличения она резко падает. На качество изображения оказывает влияние соотношение единичной площади растра и диаметра пучка. В зависимости от топографического контраста вторичных электронов и расположения элементов разрешения по отношению к детектору, разрешающая способность растровой электронной микроскопии может колебать-

ся в современных микроскопах от 3 до 20 нм. Используемые в настоящее время микроанализаторы позволяют локально (0,5 - 5 мкм по поверхности и 0,01 - 5 мкм по глубине) с относительной чувствительностью 0,01 - 0,5 % и относительной точностью 1 - 4% определить химический состав и характер распределения элементов в микрообъемах образцов. При взаимодействии первичного пучка электронов с образцом возникают рентгеновское излучение, катодолюминесценция, отраженные, вторичные и Оже - электроны, ток, индуцированный электронным зондом, а также электронная и рентгеновская микродифракция, которые используются для получения информации о качественном и количественном составе образца и его свойствах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Салли И.В., Фалькевич Э.С. Производство полупроводникового кремния.- М.: Металлургия, 1970. - 156 с.
2. Нашельский А.Я. Технология полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1987. - 336 с.
3. Технология полупроводникового кремния / Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червонный И.Ф. и др. - М.: Металлургия, 1992. - 408 с.
4. Гуляев А.П. Металловедение. - М.: Металлургия, 1986. - 544 с.
5. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. - М.: Наука, 1980. - 256 с.
6. Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. - М.: Металлургия, 1972. - 384 с.
7. Электроника: Энциклопедический словарь / Гл. ред. В.Г. Колесников. - М.: Советская энциклопедия, 1991. - 688 с.
8. Волпянский А.Е., Мейер А.А., Альтман Ж.И. К вопросу об источниках погрешности четырехзондового метода измерения удельного сопротивления// Науч. труды ГИРЕДМЕТ, М.: ОНТИ, 1977, т. 80, с. 97 - 105.
9. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Глубокая очистка веществ. - М.: Высшая школа, 1990. - 192 с.
10. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках, Л.: Наука, 1972. - 384 с.
11. Фистуль В.И. Сильнолегированные полупроводники. - М.: Наука, 1967. - 416 с.
12. П. Тейлор. Расчет и проектирование тиристоров.- М.: Атомиздат, 1990. - 208 с.
13. Н.А. Чарыков. Физические явления в р-п переходах. М.: МЭИ, 1982. - 80с.
14. Маллер Р., Кейминс Т. Элементы интегральных схем: М.: Мир, 1989. - 630 с.
15. Федотов Я.А. Основы физики полупроводниковых приборов. М.: Советское радио, 1970. - 592 с.
16. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Металловедение полупроводников и диэлектриков. - М.: Металлургия, 1988. - 574 с.
17. Куликов В.А., Горобец А.Е. Способ получения термоэлектрических материалов на основе  $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ , легированных  $\text{BiBr}_3$  // Физика твердого тела. - Барнаул: Барнаульский государственный педагогический университет. - С. 5 - 6.
18. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Корицкого Ю.В., Пасынкова В.В., Тареева Б.Н. - Л.: Энергоатомиздат, 1988. - Т. 3. - 728 с.
19. Термоакцепторы в облученном кремнии/ Стась В.Ф., Антонова И.В., Неустроев Е.П. и др.// ФТП, 2000.- Т. 34, № 2. - С. 162 – 167.
20. Салам Бадей Салем. Дефектная структура и физические свойства минерального кварца. Автореферат дисс. канд. физ.- матем. наук. Донецк: ДонГУ, 1993. - 19 с.
21. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. - М.: Металлургия, 1987. - 686 с.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1.- М.: Наука, 1976. - 584 с.
23. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. - М.: Металлургия, 1989. - 503 с.
24. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. - М.: Наука, 1979. - 368 с.
25. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. - М.: Металлургия, 1984.- 208 с.
26. Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А. Исследование взаимодействия и диффузии примесей в сплавах на основе ниобия методом внутреннего трения // В кн. Внутреннее трение в исследованиях металлов и неорганических материалов. - М.: Наука, 1989. - С. 146 -150.
27. Блантер М.С. Деформационное взаимодействие растворенных атомов в металлах VI группы. // Физика металлов и металловедение, 1985.- Т.60, №6. - С. 1096 - 1105.

28. Блантер М.С., Гладилин В.В. Деформационное взаимодействие атомов внедрения и замещения в хроме, молибдене и вольфраме // Известия АН СССР. Металлы, 1985. - N 6. - С. 124 - 130.
29. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматлит, 1997. - 352 с.
30. Булярский С.В., Приходько В.В. Химический потенциал бинарного раствора/ Письма в ЖТФ, 1999. Т. 25, № 7.- С. 33 - 37.
31. Бахрушин В.Е. Уширение сноковских пиков, связанное с образованием межатомных комплексов// Металлофизика, 1988. - Т.10, N 5. - С. 106 - 108.
32. Бахрушин В.Е., Новиков А.В. Влияние примесных атомов на диффузию кислорода и азота в ниобии // Известия АН СССР. Металлы, 1989. - N 3. - С. 173 - 175.
33. Bakhruшин V.E. Redistribution Effect on the Specific Heat of Solutes in Solid Solutions // 14th European Crystallographic Meeting. Abstracts - Enschede, The Netherlands, 1992. - P. 410.
34. Бахрушин В.Е. Взаимодействие и диффузия примесей внедрения в сплавах на основе ниобия. Автореферат дисс. канд. физ.- матем. наук. М.: МИСиС, 1988. - 22 с.
35. Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А. Влияние температуры закалки на температурную зависимость внутреннего трения сплавов ниобий-азот // Металлофизика, 1985. - Т.7, N 3. - С.109 - 110.
36. Бахрушин В.Е. Термодинамика примеси, распределенной между узлами и междоузлиями алмазоподобной решетки // Тез. докл. XIV Всес. совещ. по теории полупроводников, Донецк: ФТИ, 1989. - С. 161.
37. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.1.- М.: Наука, 1979. - 400 с.
38. Берзин А.А., Морозов А.И., Сигов А.Г. Метастабильные состояния в сплавах внедрения // Известия РАН. Сер. Физическая, 1996. - Т. 60, N 9. - С. 201 - 205.
39. Елесин В.Ф. О механизме образования скоплений дефектов в твердых телах// ДАН СССР, 1987.- Т. 298, N 6.- С. 1377 - 1379.
40. Новик А.С. Атомная релаксация в кристаллах. - М.: Атомиздат, 1985. - 410 с.
41. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. - М.: Металлургия, 1990. - 360 с.
42. Вагнер К. Термодинамика сплавов. - М.: Металлургиздат, 1957. - 180 с.
43. Бахрушин В.Е. Получение и свойства слаболегированных слоев кремниевых структур. - Запорожье: Видавець, 1997. - 270 с.
44. Бахрушин В.Е. Влияние хаотических деформаций решетки на термодинамические свойства разбавленных твердых растворов // Придніпровський науковий вісник. Природничні та технічні науки, 1997.- N 21(32) .- С. 43 - 47.
45. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. - М.: Радио и связь, 1981. - 248 с.
46. Блантер М.С. Деформационное взаимодействие атомов замещения и внедрения в металлах VA группы и  $\alpha$ - железе // Физика металлов и металловедение, 1981.- Т. 51, N 3.- С. 609 - 614.
47. Бахрушин В.Е. Термодинамические свойства примесей в твердых растворах кремний - германий // Тез. докл. VIII коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний - германий. - Ташкент: ФАН, 1991.- С. 53.
48. Дугаев В.К., Петров П.П. Термодинамика системы взаимодействующих примесей // Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по термодинамике и материаловедению полупроводников. Ч. 1.- М.: 1989.- С. 48-49.
49. Палатник Л.С., Рогачева Е.И. Концентрационные аномалии свойств в полупроводниковых твердых растворах // Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по термодинамике и материаловедению полупроводников. - Ч. 1.- М.: 1989. - С. 144.

50. Ратишвили И.Г. О возможности перераспределения примесных атомов в растворах внедрения // *Физика твердого тела*, 1979. - Т. 21, N 7. - С. 1990 - 1996.
51. Смирнов А.А. О фазовых превращениях в системе внедренных атомов на разнотипных междоузлиях сплавов внедрения // *Физика металлов и металловедение*, 1984. - Т. 57, N 6. - С. 1072 - 1078.
52. Бахрушин В.Е. Взаимодействие примесей в  $\text{Si}\langle\text{Ge},\text{O}\rangle$  // *Неорганические материалы*, 1996. - Т. 32, N 8. - С. 913 - 915.
53. Beshers D.N. On Investigation of Interstitial Sites in BCC Lattice // *Journal of Applied Physics*, 1965. - V. 36, N 1. - P. 290 - 300.
54. Von Kothe A., Schlät F. Diffusion von Interstitiellen Fremdatomen in Metallen // In "Diffusion in Metallischen Werkstoffen. Vortr. 7, Metalltag, DDR, 1 - 2 Apr., 1970, Dresden". - Leipzig, 1970. - S. 89 - 127.
55. Tewary V.K. Lattice Distortions due to Gas Interstitials in BCC Metals // *Journal of Phys.*, 1973. - V. F3, N 8. - P. 1515 - 1523.
56. Большов Л.А. О распределении атомов азота по междоузлиям решетки феррита при высоких температурах // *Физика металлов и металловедение*, 1983. - Т. 55, N 3. - С. 615 - 617.
57. Farraro R.J., McLellan R.B. The Diffusion of Heavy Interstitial Atoms in Body-Centered Cubic Metals // *Mater. Sci. Eng.*, 1979. - V. 39, N 1. - P. 47 - 56.
58. Штремель М.А. Прочность сплавов. - Ч. 1. - М.: *Металлургия*, 1982. - 280 с.
59. Скакун Н.А. Применение ориентационных явлений для определения местоположения примесных атомов в кристаллической решетке // *Труды VIII Всесоюзного совещания по физике взаимодействия атомных частиц с монокристаллами*. - М.: МГУ, 1977. - С. 212 - 221.
60. Матяш П.П., Скакун Н.А., Дикий Н.П. Использование каналирования протонов для определения местоположения кислорода, растворенного в монокристалле ниобия // *Письма в ЖЭТФ*, 1974. - Т. 19, N 1. - С. 31 - 33.
61. Местоположение атомов азота в ниобии / Скакун Н.А., Светашов П.А., Сторишко В.Е. и др. // *Физика твердого тела*, 1984. - Т. 26, N 10. - С. 3188 - 3190.
62. Атомная диффузия в полупроводниках. Под ред. Д. Шоу. - М.: *Мир*, 1975. - 686 с.
63. Товстюк К.Д. Проблемы полупроводникового материаловедения // В кн. "Физическое материаловедение в СССР". - Киев: *Наукова думка*, 1986. - С. 47 - 53.
64. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. *Физика полупроводников*. - М.: *Наука*, 1990. - 688 с.
65. Шалимова К.В. *Физика полупроводников*. - М.: *Энергия*, 1976. - 416 с.
66. Талипов Ф.М. Влияние иттербия на радиационное дефектообразование в кремнии // *ФТП*, 1997. - Т. 31, № 6. - С. 728 - 729.
67. Хируненко Л.И., Шаховцов В.И., Шумов В.В. Радиационное дефектообразование в кремнии, легированном германием, при низкотемпературном облучении // *ФТП*, 1998. - Т. 32, № 2. - С. 132 - 134.
68. Об особенностях радиационного дефектообразования в  $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Pt}\rangle$  Юнусов М.С., Каримов М., Аликулов М. и др. // *ФТП*, 1997. - Т. 31, № 6. - С. 722 - 723.
69. Примесные атомы эрбия в кремнии / Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П. и др. // *ФТП*, 1998. - Т. 32, № 6. - С. 708 - 711.
70. Процессы дефектообразования в кремнии, легированном марганцем и германием / Абдурахманов К.П., Утамурадова Ш.Б., Далиев Х.С. и др. // *ФТП*, 1998. - Т. 32, № 6. - С. 676 - 678.
71. Казакевич Л.А., Лугаков П.Ф. Влияние ростовых нарушений структуры на дефектообразование в кремнии при внешних воздействиях // *Физика и техника полупроводников*, 1995. - Т. 29, N 7. - С. 1226 - 1230.

72. Кинетика распада в системе кремний - марганец и межпримесное взаимодействие в кремнии, легированном марганцем и цинком// Лебедев А.А., Абдурахманов К.П., Утамурадова Ш.П. и др. // Свойства легированных полупроводниковых материалов. - М.: Наука, 1990. - С. 14 - 18.
73. Murin L.I. On the Electrical Activity of the C-O Complex in Silicon // *Physica Status Solidi*, 1987.- V. A101, N 2. - K107 - K109.
74. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов.- М.: Высшая школа, 1970. - 504 с.
75. Song L.V., Benson B.W., Watkins G.D. Identification of a Bistable Defect in Silicon: The Carbon Interstitial- Carbon Substitutional Pair // *Applied Physics Letters*, 1987.- V.51, N 15.- P. 1155 - 1157.
76. Kimerling L.C. // In "Point and Extended Defects in Semiconductors / Ed. by G.Benedek, A.Gavallini, W.Schroter. NATO ASI Series : Physics.- V. 202, Plenum Press: New York & London, 1989. - P. 1 - 14.
77. Белявский В.И., Капустин Ю.А., Свиридов В.В. Интерпретация неравновесных емкостных спектров А-центров, вводимых при импульсной фотонной обработке // *Физика и техника полупроводников*, 1992. - Т. 26, N 10. - С. 1832 - 1835.
78. Фистуль В.И., Яковенко А.Г., Шелонин Е.А. Определение растворимости меди в германии методом внутреннего трения // В кн. "Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах". - М.: Наука, 1982.- С. 163 - 167.
79. Кучинский П.В., Ломако В.М., Шахлевич Л.Н. О природе дефектов с уровнем  $E_c - 0,18$  эВ в кремнии // *Физика и техника полупроводников*, 1988. - Т. 22, вып. 7. - С. 1213 - 1218.
80. Об акцепторных уровнях дивакансии в кремнии/ Коршунов Ф.П., Маркевич В.П., Медведева И.Ф., Мурин Л.И. // *Физика и техника полупроводников*, 1992. - Т.26, N 11. - С. 2006 - 2009.
81. *Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. Фистуля В.И.* - М.: Металлургия, 1987. - 232 с.
82. Кузнецов Н.В., Соловьев Г.Г. Радиационная стойкость кремния.- М.: Энергоатомиздат, 1989. - 96 с.
83. Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. - М.: Наука, 1988. - 192 с.
84. Сложная природа распада пересыщенного твердого раствора кремний-железо / Яковенко А.Г., Шелонин Е.А., Гвелесиани А.А., Хорт А.М. // В кн. "Свойства легированных полупроводников". - М.: Наука, 1990. - С. 223 - 226.
85. Павлов П.В., Демидов Е.С., Карзанов В.В. Влияние ионной бомбардировки на кинетику распада пересыщенного твердого раствора хрома в кремнии// В кн. "Свойства легированных полупроводников". - М.: Наука, 1990. - С. 234 -238.
86. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. - М.: Наука, 1981. - 368 с.
87. Мирзаев А., Махкамов Ш., Турсунов Н.А. Радиационное дефектообразование в кремнии, легированном палладием // *Физика и техника полупроводников*, 1988. - Т.22, N 7.- С. 1177 - 1180.
88. Чернышев А.А. Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных схем. - М.: Радио и связь, 1988. - 256 с.
89. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. - М.: Мир, 1985. - 304 с.
90. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. - М.: Наука, 1990. - 216 с.

91. Васильев А.В., Смагулова С.А., Смирнов Л.С. Отжиг дивакансий в кремнии, облученном быстрыми нейтронами // Физика и техника полупроводников, 1986.- Т.20, вып. 3. - С. 561-564
92. Трансформация дефектов при отжиге Si:Ge, облученных нейтронами и электронами/ Помозов Ю.В., Хируненко Л.И., Шаховцов В.И. и др. // VIII коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний-германий. Тез. докл. - Ташкент, ФАН, 1991.- С. 40.
93. Корбетт Дж., Бургуэн Ж. Дефектообразование в полупроводниках // В кн. Точечные дефекты в твердых телах. - М.: Мир, 1979.- С. 9-162.
94. Болотов В.В., Стучинский В.А. Накопление вакансионных дефектов в областях пространственного заряда диодов Шоттки Au-n-Si // Физика и техника полупроводников, 1991.- Т. 25, N 12. - С. 2168-2172.
95. Маркевич В.П., Мурын Л.И. Селективный захват междоузельных атомов углерода в облученном кремнии // Физика и техника полупроводников, 1988.- Т. 22, N 5. - С. 911-914.
96. Заставной А.В. Влияние примесей щелочных металлов (литий, натрий) на процессы радиационного дефектообразования в n- кремнии. Автореферат дисс. канд. физ.- матем. наук. - Ростов на Дону: РГУ, 1991.- 19 с.
97. Термоакцепторы в облученном кремнии/ Стась В.Ф., Антонова И.В., Неустроев Е.П. и др.// ФТП, 2000.- Т. 34, № 2. - С. 162 – 167.
98. Таскин А.А., Тишковский А.Г. Образование квазимолекул Se<sub>2</sub> в кремнии, легированном селеном// ФТП, 1998,- Т. 32, № 11.- С. 1306 – 1312.
99. Мукашев Б.Н., Абдулин Х.А., Горелкинский Ю.В. Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии// УФН, 2000. - Т. 170, № 2.- С. 143 – 155.
100. Влияние углерода на образование термодоноров и преципитацию кислорода в бездислокационном кремнии / Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Ильин М.А. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1985.- Т. 21, N 5.- С. 744.
101. Макаренко Л.Ф. Проверка применимости модели моновалентного дефекта для описания свойств комплекса вакансии - кислород в кремнии // ФТП, 2000.- Т. 34, № 10.- С. 1162 – 1165.
102. Смит Т. // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. - М.: Мир, 1982.- С. 65 - 76.
103. Бояркина Н.И. Участие электронной подсистемы кристалла в реакциях распада комплексов дефектов в полупроводниках// ФТП, 2000. Т. 34, № 4.- С. 425 – 429.
104. Александров Л.Н., Зотов М.И., Сурин Б.П. Отжиг дефектов в кремнии, облученном нейтронами // В кн. "Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов". - М.: Наука, 1985.- С.165-167.
105. О.В. Александров, Р.З. Тумаров. Низкотемпературная диффузия фосфора из высоколегированного слоя кремния // Легирование полупроводников. - М.: Наука, 1982.- С. 97 -102.
106. Радиационные методы в твердотельной электронике / Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Н.С. и др. - М.: Радио и связь, 1990.- 184 с.
107. Влияние примеси олова на накопление радиационных дефектов в n-Si / Добровинский Ю.М., Соснин М.Г., Цмоць В.М. и др. // Физика и техника полупроводников, 1988.- Т. 22, N 6. - С. 1149-1151.
108. Процессы радиационного дефектообразования в кремнии, легированном элементами IV группы / Критская Т.В., Фалькевич Э.С., Хируненко Л.И. и др. // Перспективные материалы твердотельной электроники. Твердотельные преобразователи в автоматике и робототехнике. Тез. докл. науч, техн. конф. - Минск: БелНИИТИ, 1990. - Ч.1. - С. 20.

109. Накопление и отжиг рекомбинационных центров в Si<Ge>, облученном гамма-квантами Co<sup>60</sup> / Далиев Х.С., Зайнабидинов С.З., Лебедев А.А., Утамурадова Ш.Б. // Перспективные материалы твердотельной электроники. Твердотельные преобразователи в автоматике и робототехнике. Тез. докл. науч, техн. конф.- Минск: БелНИИНТИ, 1990. - Ч.1. - С. 28-29.
110. J.Chevallier, M.Ancouturier. Hydrogen in Crystalline Semiconductors // Annual Revue on Material Sciences, 1988. - N 18. - P. 219-256.
111. Lattice Relaxation due to Hydrogen Passivation in Boron-Doped Silicon / Stutzmann M., Harsanyi J., Breitschwerdt A., Herrero C.P. // Applied Physics Letters, 1988.- V. 52, N 20. - P. 1667 - 1669.
112. Фетисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А. Образование электрически активных комплексов водорода с точечными дефектами в кремнии// Материалы второй Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния (Кремний-2000). Москва, 2000. - С. 121.
113. М.И. Василевский, В.А. Пантелеев Электрически неактивная фракция примеси с неглубокими уровнями в кремнии // Физика твердого тела, 1977. - Т.23, N8. - С. 3072-3076.
114. Примесные центры в кремнии, легированном редкоземельными примесями диспрози-ем, гольмием, эрбием, иттербием/ Емцев В.В., Емцев В.В. (мл.), Полоскин Д.С. и др.// ФТП, 1999. Т. 33, № 6. - С. 649 - 651
115. Эффективная термическая энергия ионизации в присутствии малой концентрации более мелких центров / Воронков В.В., Воронкова Г.И., Омельяновский Э.М., Рябцев А.Л. // В кн. Свойства легированных полупроводниковых материалов. - М.: Наука, 1990. - С. 5 - 10.
116. Некоторые особенности взаимодействия серы с медью в кремнии/ Бахадырханов М.К., Аскараров Ш.И., Норкулов Н., Сражев С.Н.// Неорганические материалы, 1992. - Т. 28, N 8. - С. 1606 - 1608.
117. Витман Р.Ф., Куликов Г.С., Юсупова Ш.А. Влияние кислорода на концентрационное распределение никеля в кремнии// Материалы второй Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния (Кремний-2000). М, 2000. - С. 174 - 175.
118. Мильвидский М.Г., Хируненко Л.И., Шаховцов В.И. Оптические свойства и дефектно-примесное взаимодействие в твердых растворах кремний-германий. Препринт N 29, Институт физики АН УССР, Киев, 1986. - 60 с.
119. Кекуа М.Г., Хуцишвили Э.В. Твердые растворы полупроводниковой системы германий-кремний, Тбилиси: Мецниераба, 1985. - 176 с.
120. Особенности взаимодействия изовалентной примеси Ge с собственными точечными дефектами в кремнии / Емцев В.В., Клиндер П.М., Фистуль В.И., Шмарцев Ю.В. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991.- Вып. 6 (260). - С. 53 - 56.
121. Критская Т.В., Хируненко Л.И., Яшник В.И. Термическое дефектообразование в кристаллах Si:Ge // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991.- Вып. 6 (260). - С. 56 - 58.
122. Термическое дефектообразование в кремнии, легированном германием и гадолинием / Бринкевич Д.И., Горбачева Н.И., Петров В.В., Просолович В.С. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6 (260). - С. 58 - 61.
123. Влияние германия на поведение кислорода в кремнии / Дашевский М.Я., Лымарь С.Г., Докучаева А.А. и др. // Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1985.- Т. 21, N 11.- С. 1827 - 1830.
124. Дашевский М.Я., Докучаева А.А., Анисимов К.И. Влияние германия на образование термодоноров в кремнии / Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1986.- Т. 22, N 10. - С. 1599 - 1601.

125. Получение и свойства монокристаллов кремния, легированного германием / Бахрушин В.Е., Кустов В.Е., Критская Т.В., Шкляр Б.Л. // Тез. докл. 3-го межгосуд. совещ. "Материалы для термоэлектрических преобразователей". - Санкт-Петербург: ФТИ РАН, 1993. - С. 55.
126. Причины неоднородности распределения времени жизни в кислородсодержащем кремнии, подвергнутом низкотемпературной (450 °С) термообработке / Литвинов В.В., Тарасик М.И., Явид В.Ю., Якубеня С.Н. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991.- Вып. 5. - С. 28-31.
127. Дефектно-примесное взаимодействие в твердых растворах Si:Ge / Критская Т.В., Помозов Ю.В., Харатишвили И.Г. и др. // VIII коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний-германий. Тез. докл.- Ташкент, ФАН, 1991. - С. 36.
128. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Петров В.В. Примеси в кремнии, легированном германием // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния.- Москва, МИСиС, 1996. - С. 39.
129. Нашельский А.Я. Производство полупроводниковых материалов. - М.: Metallurgy, 1987.- 272 с.
130. Хируненко Л.И., Шаховцов В.И., Шинкаренко В.Н. Особенности ИК поглощения кремния в твердых растворах Si<Ge> // Тез. докл. VI коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний - германий. - Тбилиси: Мецниераба, 1986.- С.79 - 80.
131. Мирзухин Л.В., Мильвидский М.Г., Хируненко Л.И. и др. // Физика и техника полупроводников, 1986.- Т. 20, N 9. - С. 1647 - 1653.
132. Хируненко Л.И., Шаховцов В.И., Шинкаренко В.К. Исследование колебательных спектров поглощения кислорода в твердых растворах Si<Ge> // Физика и техника полупроводников, 1986. - Т. 20, N 12. - С. 2222 - 2225.
133. Chen C.S. Вибрационные моды и поглощение ИК излучения междуузельным кислородом в кремнии// Appl. Phys., 1987, A42, N 4, p. 257-262 (цит. по РЖ Электроника, 1987, N 8, 8Г62)
134. Быткин С.В., Критская Т.В., Фалькевич Э.С. Выращивание монокристаллов кремния, легированного германием, для приборов с улучшенными качественными характеристиками // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния.- Москва, МИСиС, 1996. - С. 42.
135. Термическое дефектообразование в кремнии, легированном германием / Бринкевич Д.И., Горбачева Н.И., Петров В.В. и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1989. - Т. 25, N 8. - С. 1376 - 1378.
136. Генерация термодоноров в кремнии, легированном германием / Бабицкий Ю.М., Горбачева Н.И., Гринштейн П.М. и др. // Физика и техника полупроводников, 1984. - Т.18, вып.7. - С.1309 - 1311.
137. Бабицкий Ю.М., Горбачева Н.И., Ильин М.А. Кинетика генерации низкотемпературных термодоноров в кремнии с изовалентными примесями / Физика и техника полупроводников, 1988. - Т. 22, N 2. - С. 307 - 312.
138. Электрофизические параметры кремния, легированного германием, после термической обработки при 720 К / Дашевский М.Я., Докучаева А.А., Корляков Д.Н. и др. // Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1988.- Т. 24, N 9. - С. 1413 - 1418.
139. Исследование монокристаллов кремния, легированных изовалентной добавкой / Дашевский М.Я., Докучаева А.В., Корляков Д.Н., Салманов А.Р. // Физика кристаллизации. - Калинин: КГУ, 1987. - С. 4 - 9.

140. Термическое дефектообразование в кристаллах Si:Ge / Критская Т.В., Харатишвили И.Г., Хируненко Л.И. и др. // VIII коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний-германий. Тез. докл. - Ташкент: ФАН, 1991. - С. 38.
141. Емцев В.В., Оганесян Г.А., Шмальц К. Новые доноры в термообработанном кремнии с изоэлектронной примесью германия // Физика и техника полупроводников, 1993.- Т. 27, N 11/12. - С. 2021 - 2023.
142. Образование термодоноров в кристаллах Si<Ge, O> / Бринкевич Д.И., Маркевич В.П., Мурин Л.И., Петров В.В. // VIII коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний-германий. Тез. докл. - Ташкент, ФАН, 1991. - С. 76.
143. Дашевский М.Я., Корляков Д.Н. Физические свойства термообработанных монокристаллов Si и Si<Ge> // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991.- Вып. 6. - С. 45 - 47.
144. Электрические свойства кристаллов Si<Ge>, облученных быстрыми электронами / Коршунов Ф.П., Маркевич В.П., Медведева И.Ф., Мурин Л.И. // VIII коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний-германий. Тез. докл. - Ташкент, ФАН, 1991. - С. 34.
145. Влияние германия на процессы дефектообразования в кремнии / Бринкевич Д.И., Горбачева Н.И., Колковский И.И. и др. // Неорганические материалы, 1992. - Т. 28, № 3.- С. 480 - 483.
146. Влияние германия на внутренние упругие напряжения в кислородсодержащем кремнии / Кустов В.Е., Критская Т.В., Трипачко Н.А., Шаховцов В.И. // Физика и техника полупроводников, 1988.- Т.22, N 2.- С. 313 - 315.
147. Исследование процессов кластеризации германия в монокристаллах кремния, легированного германием / Горбачева Н.И., Кубаков А.И., Мильвидский М.Г. и др. // Тез. докл. VI коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний - германий. - Тбилиси: Мецниераба, 1986. - С. 104.
148. Курбаков А.И., Рубинова Э.Э., Трунов В.А.  $\gamma$ -дифрактометрическое исследование монокристаллов кремний-германий // Материалы VII коорд. совещ. по исследованию и применению твердых растворов германий- кремний. - Баку: Элм, 1990. - С. 68.
149. Кислород в кремнии, легированном различными примесями / Витман Р.Ф., Гусева Н.Б., Лебедев А.А. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6 (260). - С. 61 - 63.
150. Мильвидский М.Г., Рытова Н.С., Соловьева Е.В. Влияние упругой деформации, создаваемой примесями, на концентрацию и поведение собственных точечных дефектов в полупроводниках // В кн. "Проблемы кристаллографии". - М.: Наука, 1987. - С. 215 - 232.
151. Дашевский М.Я., Докучаева А.А., Садилов С.И. О растворимости кислорода в кремнии, легированном германием // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1989. - Т.25, N 4. - С. 673 - 674.
152. Исследование влияния германия на поведение кислорода в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Дашевский М.Я., Кибизов Р.В., Докучаева А.А., Макеев Х.И. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1984.- Вып. 1(186). - С. 76 - 77.
153. Горбачева Н.И., Туровский Б.М. Физико-химические особенности получения и свойства монокристаллов кремния, легированных германием // Тез. докл. 6-го коорд. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний - германий. - Тбилиси: Мецниераба, 1986. - С. 14 - 15.
154. Влияние германия на внутренние упругие напряжения в кислородсодержащем кремнии / Кустов В.Е., Критская Т.В., Трипачко Н.А., Шаховцов В.И. // Материалы VII коорд. совещания по исследованию и применению твердых растворов германий- кремний. - Баку, Элм, 1988. - С. 18.

155. Поведение кислорода в твердых растворах кремний-германий / Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Горбачева Н.И. и др. // Тез. докл. VI коорд. совещания по исследованию и применению сплавов кремний-германий. - Тбилиси, Мецниераба, 1986. - С. 77 - 78.
156. Дашевский М.Я., Корляков Д.Н. Физические свойства термообработанных монокристаллов Si и Si<Ge> // Электронная техника. Материалы, 1991.- Вып. 6.- С. 45 - 47.
157. Корляков Д.Н. Влияние германия на диффузию кислорода в кремнии // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1991.- Т.27, N 7. - С. 1333 - 1336.
158. Особенности образования термодоноров II в кристаллах кремния, легированных германием / Бабич В.М., Баран Н.П., Блецкан Н.И. и др. // Украинский физический журнал, 1989.- Т.34, N 5. - С. 730 - 735.
159. Масштаб флуктуаций состава в сплавах  $Ge_{1-x}Si_x$  / Шаховцова С.И., Шаховцов В.И., Шпинар Л.И., Ясковец И.И. // Физика и техника полупроводников, 1993.- Т. 27, N 6. - С. 1035 - 1039.
160. Кристалл М.А., Волков А.И. Многокомпонентная диффузия в металлах.- М.: Металлургия, 1985. - 480 с.
161. Монокристаллы кремния, легированного германием / Левшин Е.С., Пузанов Н.И., Сухарева И.С., Эйдензон А.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1988. - Т. 24, N 5. - С. 709 - 714.
162. Взаимодействие примесей и сложных дефектов в нейтронно легированном кремнии / Батюта С.П., Дубовой В.К., Литовченко П.Г., Шматко Г.Г. // В кн. "Свойства легированных полупроводниковых материалов". - М.: Наука, 1990. - С. 202 - 206.
163. Бригинец А.В., Хрупа В.И. Рентгеновский дифрактометрический анализ интегральных характеристик микродефектов в толстом слабоискаженном кристалле // Металлофізика та новітні технології, 1994.- Т. 16, N 12. - С. 28 - 32.
164. Алиев М.А., Алиева Х.О., Селезнев В.В. Электрические свойства пластически деформированных кристаллов кремния/ ФТТ, 1998.- Т. 40, № 10. - С. 1816 - 1817.
165. Алиев М.А., Алиева Х.О., Селезнев В.В. Диффузионные свойства пластически деформированных кристаллов кремния// ФТТ, 1999. Т. 41, № 6. - С. 1028 - 1029.
166. Физика кристаллов с дефектами / Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Бушуева Г.В.- М.: МГУ, 1986. - 240 с.
167. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. - М.: Металлургия, 1983. - 232 с.
168. Павлов П.В., Доброхотов Э.В. Диффузия элементов V группы в кремний, подвергнутый пластической деформации // Легирование полупроводников, М.: Наука, 1982. - С. 93 - 97.
169. Родес Р.Г. Несовершенства и активные центры в полупроводниках. - М.: Металлургия, 1968. - 371 с.
170. Koji Sumino. Interaction of Impurities with Dislocations in Semiconductors // In "Point and Extended Defects in Semiconductors / Ed. by G.Benedek, A.Gavallini, W.Schroter. NATO ASI Series: Physics. - V. 202. - New York & London: Plenum Press, 1989. - P. 77 - 94.
171. Новиков Н.Н. Структура и структурно-чувствительные свойства реальных кристаллов. - К.: Вища школа, 1983. - 264 с.
172. Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И. Электронное взаимодействие доноров с дислокацией // Физика и техника полупроводников, 1990.- Т. 24, вып.7. - С. 1330 - 1332.
173. Sumino K. Interactions of Dislocations with impurities in Silicon // In "Defects and Properties of Semiconductors: Defect Engineering; Ed. by J.Chikawa, K.Sumino and K.Wada. - Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1987. - P. 227 - 259.
174. Leroy B. Silicon Wafers for Integrated Circuit Process // Revue Phys. Appl., 1986. - V. 21, N 8. - P. 467 - 488.

175. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. - М.: Мир, 1984. - 475 с.
176. Клявин О.В., Лиходеев Н.П., Орлов А.Н. Моделирование на ЭВМ атомного механизма миграции и взаимодействия примесей внедрения с ядром винтовой дислокации в ОЦК решетке // Физика твердого тела, 1986.- Т. 28, N 1. - С. 156 - 162.
177. Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И. ЭПР, DLTS и оптические спектры доноров на дислокации в полупроводниках // Тез. докл. 14 Всес. (Пекаровского) совещания по теории полупроводников. - Донецк, ДОНФТИ, 1989. - С. 53.
178. Бобырь А.М., Матысина З.А., Рыжков В.И. Равновесное распределение внедренных атомов на поверхности и в объеме кристалла // Украинский физический журнал, 1984. - Т. 29, N 1.- С. 92 - 96.
179. Криштал М.А., Троицкий И.В. Равновесная концентрация примесных атомов вокруг дислокаций // Физика и химия обработки материалов, 1971.- N 1. - С. 55 - 60.
180. Могутнов Б.М., Томилин И.А. Термодинамические свойства твердых растворов внедрения, содержащих дефекты кристаллической решетки // Журнал физической химии, 1971. - Т. 45, N 8. - С. 1935 - 1938.
181. Beshers D.N. On the Distribution of Impurity Atoms in the Stress Field of a Dislocation // Acta Metallurgica, 1958.- V. 6, N 8.- P. 521 - 523.
182. Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Токарев В.П. Влияние дислокаций на термодинамические свойства твердых растворов на основе кремния и германия // Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. по термодинамике и материаловедению полупроводников. - М: МИЭТ, 1989, Ч. 1. - С. 92 - 93.
183. Бахрушин В.Е. Влияние плотности дефектов на температуру конденсации примесной атмосферы // Придніпровський науковий вісник. Природничні та технічні науки, 1997. - N 21(32). - С. 14 - 19.
184. Блантер М.С. Внедренные атомы в решетке ОЦК твердых растворов. Автореферат дисс. докт. физ.-матем. наук. - М.: МИСиС, 1981. - 54 с.
185. Джонсон Р.А. Вычисление характеристик точечных дефектов в  $\alpha$ -железе // В кн. "Диффузия в металлах с ОЦК решеткой". - М.: Металлургия, 1969.- С. 357-373.
186. Laciana C.E., Pedraza A.J., Savino E.J. Lattice Distortion due to Oxygen and Nitrogen Di-interstitial Clusters in Niobium and Vanadium // Physica Status Solidi (a), 1978.- V. 47, N 2. - P. 425 - 436.
187. Blanter M.S., Khachaturian A.G. Stress-Induced Interaction of Pairs of Point Defects in BCC Solid Solutions // Metallurgical Transactions, 1978.- V. A1, N 6.- P. 753 - 762.
188. Блантер М.С. Использование методов математического моделирования для анализа механизмов релаксации // В кн. "Внутреннее трение и тонкое строение металлов и неорганических материалов". - М.: Наука, 1985. - С. 20 -23.
189. Гринберг Б.А. Микроскопический расчет расположения атомов в дислокации // Физика металлов и металловедение, 1961. - Т. 11, N 4. - С. 481 - 484.
190. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П. Об образовании комплексов циркония с азотом в сплавах на основе ниобия // Металлофизика. - Киев: Наукова думка, 1979. - Вып. 75. - С. 32 - 37.
191. Елютин В.П., Мозжухин Е.И., Максимов Д.Г. Исследование распределения атомов кислорода в твердых растворах на основе ниобия // Физика металлов и металловедение, 1974. - Т. 38, N 3. - С. 564 - 570.
192. Максимов Д.Г., Мозжухин Е.И. Исследование распределения атомов кислорода в твердых растворах на основе ниобия // В кн. "Металлургия и металловедение". - Алма-Ата: Казахский политехнический институт, 1974.- Вып. 3.- С. 222 - 223.
193. Bunn P.M., Cumming D.G., Leavenworth H.W. The Effect of Zirconium on Internal Friction in Columbium // Journal of Applied Physics, 1962. - V. 33, N 10.- P. 3009 - 3013.

194. Heulin B., Gessier R., Vercaemer C. The effect of Zirconium on Internal Friction in Colum-  
bium // *Les Mem. Sci. De la Revue de Metallurgie*, 1972. - N 4. - P. 309 - 314.
195. Mosher D., Dollings D., Wert C. Clustering of Zirconium in Niobium // *Acta Metallurgica*,  
1970. - V. 18, N 7. - P. 797 - 803.
196. Cantelli R., Szkopiak Z.C. Substitutional-Interstitial Interactions in Niobium-Titanium Al-  
loys. An Internal Friction Study.- *Applied Physics*, 1976. - V. 9, N 2.- P. 153-160.
197. Szkopiak Z.S., Smith J.T. The Internal Friction of Niobium - 1 at. % Substitutional Alloys //  
*Journal of Physics (D)*, 1975.- V. 8, N 11. - P. 1273 - 1284.
198. Новиков А.В., Павлов Ю.А., Бахрушин В.Е. Внутреннее трение сплавов ниобий-азот и  
ниобий-гафний-азот // *Известия вузов. Черная металлургия*, 1982. - N 11. - С. 154 -155.
199. Бахрушин В.С., Чиріков О.Ю. Внутрішнє тертя сплавів ніобію, що загартовані від те-  
мператур, близьких до температури плавлення// *Вісник Запорізького державного уні-  
верситету. Фізико-математичні та біологічні науки*, 1999. - № 2.- С. 165 – 168.
200. Szkopiak Z.S. The Snoek Peaks in Nb - 25 at.% Ta Alloys // *Nuovo Cimento*, 1976. - V.  
B33, N 1.-P. 293 - 301.
201. Яковенко П.Г. Внутреннее трение ниобия и его сплавов в различном структурном со-  
стоянии. Автореферат дисс. канд. техн. наук. - Киев: ИМФ АН СССР, 1983.- 21 с.
202. Кушнарева Н.П., Сульженко В.К. Внутреннее трение и предел текучести сплавов Nb-  
Mo-O // *Металлофизика*, 1986.- Т. 8, N 5. - С. 94 - 96.
203. Барабаш О.М., Кушнарева Н.П., Ярош И.П. Распределение атомов внедрения в спла-  
вах ниобий - молибден и ванадий - ниобий// В кн. Внутреннее трение в исследовании  
металлов, сплавов и неорганических материалов. М.: Наука, 1989. - С. 116 - 120.
204. Gessier R., Vercaemer C., Guille J. Frottement interieur et proprietes mecaniques dans l'air  
dans l'alliages Nb-5Mo-N // *C. r. Acad. Sci.*, 1970. - V. C270, N 3.- P. 290 - 293.
205. Новиков А.В., Павлов Ю.А., Бахрушин В.Е. Внутреннее трение сплавов ниобий-  
вольфрам-азот // *Известия вузов. Черная металлургия*, 1982.- N 7. - С. 113 - 116.
206. Gibala R., Wert C. Clustering of Oxygen in Solid Solutions in Niobium. I. Experimental. //  
*Acta Metallurgica*, 1966.- V. 14, N 9. - P. 1095 - 1103.
207. Gibala R., Wert C. Clustering of Oxygen in Solid Solutions in Niobium. II. Interpretation. //  
*Acta Metallurgica*, 1966. - V. 14, N 9. - P. 1105 - 1113.
208. Новые максимумы внутреннего трения в ОЦК металлах, закаленных от предплави-  
льных температур / Блантер М.С., Иванов И.И., Гарбузова Н.Е. и др. // В кн. "Внутрен-  
нее трение в металлах и неорганических материалах". - М.: Наука, 1982. - С. 79 - 102.
209. Ahmad M.S., Szkopiak Z.S. Snoek Relaxation Peaks in Solid Solutions of Niobium // *Jour-  
nal of Physics and Chemistry of Solids*, 1970. - V. 31, N 8.- P. 1799 - 1804.
210. Van Ooijen D.J., Van der Goot A.S. Internal Friction Caused by Oxygen and Nitrogen in  
Niobium // *Philips Research Reports*, 1964. - V. 19, N 6.- P. 505 - 519.
211. Mattas R.F., Birnbaum H.K. Isotope Effects in Motion of O-H Clusters in Niobium // *Acta  
Metallurgica*, 1975.- V. 23, N 6. - P. 973 - 977.
212. Pfeiffer G., Wipf H. The trapping of Hydrogen in Niobium by Nitrogen Interstitials // *Jour-  
nal of Physics*, 1976.- V. F6, N 2. - P. 167 - 179.
213. Фаст Дж.Д. Взаимодействие металлов с газами. - Т. 2. - М.: Металлургия, 1975. - 352 с.
214. Уэрт Ч. Определение коэффициентов диффузии примесей методами неупругости // В  
кн. "Физическая акустика" / Под ред. У. Мезона. - Т.3, Ч. А.- М.: Мир, 1969. - С. 61 - 98.
215. Fast J.D. Frottement interieur des Metaux // *Metaux Cor. Ind.*, 1961. - N 436. - P. 431 - 454.
216. Максимов Д.Г. Исследование однофазных сплавов на основе ниобия, содержащих  
азот. Дисс. канд. техн. наук. - М.: МИСиС, 1972. - 181 с.
217. Фазовые равновесия в сплавах квазибинарного разреза ниобий - нитрид циркония /  
Баньковский О.И., Гордеева Т.И., Моисеев В.Ф. и др. // *Известия АН СССР. Металлы*,  
1974. - N 4. - С. 198 - 293.

- 218.Новиков А.В. Разработка методов повышения высокотемпературных свойств сплавов на основе ниобия. Автореферат дисс. канд. техн. наук. - М: МИСиС, 1983. - 26 с.
- 219.Фром Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. - М.: Metallurgiya, 1980. - 712 с.
- 220.Taylor A., Doyle N.J. The Solute Solubility of Nitrogen in Niobium and Nb-rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W Alloys // Journal of the Less-Common Metals, 1970. - V. 13, N 4. - P. 413 - 430.
- 221.Елютин В.П., Мозжухин Е.И., Максимов Д.Г. Термодинамические характеристики взаимодействия азота со сплавами на основе ниобия при высоких температурах // Известия АН СССР. Металлы, 1972. - N 6. - С. 64 - 68.
- 222.Williams A.J., Briggs D.C. Ageing in Nb-rich Niobium-Hafnium-Carbon Alloys // Journal of the Less-Common Metals, 1970. - V. 21, N 3. - P. 255 - 273.
- 223.Арзамасов В.Б., Васильева Е.В. Фазовый состав сплавов ниобия // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv, 1978. - N 4. - С. 32 - 34.
- 224.Попова Н.М., Шамрай Ф.И. О совместной растворимости вольфрама и углерода в ниобии в твердом состоянии // Известия АН СССР. Металлы, 1972.- N 2.- С. 185-187.
- 225.Копецкий Ч.В. Строение и свойства тугоплавких металлов. - М.: Metallurgiya, 1974.- 208 с.
- 226.Ulitchni M.G., Gibala R. The Effect of Interstitial Solute Additions on the Mechanical Properties of Niobium and Tantalum Single Crystals // Journal of the Less-Common Metals, 1973.- V. 33, N 1.- P. 105 - 116.
227. Cost J.R. On the Existence of the Interstitial Clustering of Oxygen in Nb-O Solid Solutions // Acta Metallurgica, 1984.- V. 32, N 1.- P. 123 - 130.
- 228.De Novion C.-H., Just W. Diffuse Neutron Scattering in Niobium Containing Interstitial Oxygen Impurities // Journal of Physics, 1978.- V. F8, N 8.- P. 1627-1636.
- 229.Блантер М.С. Моделирование начальных стадий распада растворов внедрения в металлах с ОЦК решеткой // Физика металлов и metallovedenie, 1982. - Т. 53, N 1. - С. 60 - 67.
230. Accurate Determination of Activation Enthalpies Associated with Stress Induced Migration of Oxygen and Nitrogen in Tantalum and Niobium / Weller W., Li C.Y., Zhang J.X. et al. // Acta Metallurgica, 1981. - V. 29, N 6. - P. 1047 - 1054.
231. Internal Friction Study on the Existence of the Oxygen Pairs in Interstitial Solid Solutions of Tantalum with Oxygen / Weller W., Li C.Y., Zhang J.X. et al. // Acta Metallurgica, 1981.- V. 29, N 6. - P. 1055 - 1064.
232. Примесный релаксационный спектр внутреннего трения  $\beta$ - сплавов титана / Гриднев В.Н., Кушнарeва Н.П., Печерский В.С. и др. // Физика металлов и metallovedenie, 1983.- Т. 56, N 6. - С. 1146 - 1151.
- 233.Гриднев В.Н., Кушнарeва Н.П. О существовании комплексов атомов кислорода в ниобии по данным внутреннего трения // Физика металлов и metallovedenie, 1987.- Т. 64, N 3.- С. 504 - 510.
- 234.Блантер М.С. Машинное моделирование структуры и свойств твердых растворов внедрения// В кн. Моделирование на ЭВМ дефектов в металлах/ Отв. ред. Ю.А. Осипьян. Л.: Наука, 1990. - С. 105 - 118.
- 235.Farraro R.J., McLellan R.B. Diffusivity of Oxygen and Nitrogen in Niobium // Mat. Sci. Eng., 1978. - V. 33, N 1.- P. 113-116.
- 236.Boratto F., Reed-Hell R. On the Calculation of the Diffusion Constants of Oxygen and Nitrogen in Niobium // Metallurgical Transactions, 1978. - V. A8, N 8. - P. 1233 - 1238.
- 237.Бахрушин В.Е., Павлов Ю.А. Статистический анализ температурной зависимости коэффициента диффузии кислорода в ниобии // Известия вузов. Черная металлургия, 1986. - N 1. - С. 155.
238. Диффузия кислорода в ниобии / Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А., Рослякова Н.В. // Известия АН СССР. Металлы, 1986. - N 5. - С. 71 - 74.

239. Lauf R.J., Altstetter C.J. Diffusion and Trapping of Oxygen in Refractory Metals and Alloys // *Acta Metallurgica*, 1979. - V. 37, N 7. - P. 1157 - 1163.
240. Perkins R.A., Padgett R.A. Oxygen Diffusion in Nb and Nb-Zr Alloys // *Acta Metallurgica*, 1977. - V. 25, N 10. - P. 1221 - 1230.
241. Диффузия углерода в ниобии с малыми добавками титана / Жаринов В.П., Зотов В.Ч., Сухарев В.И. и др. // *Известия АН СССР. Металлы*, 1985. - N 1. - С. 135 - 139.
242. Диффузия углерода в сплавах ниобия с титаном, цирконием, вольфрамом и молибденом / Любимов В.Д., Гельд П.В., Богомолов Г.Д. и др. // *Известия АН СССР. Металлы*, 1969. - N 3. - С. 201 - 206.
243. Зониашвили В.В., Наскидашвили И.А., Мелик-Шахназаров В.А. Акустические исследования взаимодействия дислокаций с поляризованной атмосферой атомов кислорода в ниобии // *Физика твердого тела*, 1989. - Т. 31, N 1. - С. 161 - 166.
244. Копецкий Ч.В. Некоторые современные тенденции развития технологии // *Вестник АН СССР*, 1985. - N 1. - С. 50 - 64.
245. Нечаев Ю.С., Расторгуев Л.Н. К вопросу о влиянии дислокаций на диффузию примесей внедрения в металлах // *Деп. В ВИНТИ*. - N 7133 - В85, 1985. - 19 с.
246. Червонный И.Ф., Фалькевич Э.С. Легирование кристаллов кремния из газовой фазы в процессе бестигельной зонной плавки // *Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния*. - М.: МИСиС, 1996. - С. 228.
247. Особенности взаимодействия дислокаций с атомами внедрения в деформированной стали / Тавадзе Ф.Н., Зоидзе Н.А., Луарсабишвили Н.Н. и др. // В кн. "Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах". - М.: Наука, 1982. - С. 102 - 106.
248. Теплов В.А. Максимум Снука-Кестера в сталях, легированных молибденом. // В кн. "Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах". - М.: Наука, 1982. - С. 85 - 92.
249. Блантер М.Е., Иванов И.И., Блантер М.С. Упрочнение ванадия, ниобия и тантала кислородом и азотом // В кн. "Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов". - М.: Всесоюзный заочный машиностроительный институт, 1978. - Вып. 2. - С. 86 - 93.
250. Гриднев В.Н., Кушнарева Н.П. Взаимодействие дислокаций с легирующими элементами в сплавах на основе ниобия // *Металлофизика*, 1981. - Т. 3, N 1. - С. 97 - 101.
251. Гаврилюк В.Г., Ягодзинский Ю.Н. Определение энергий связи примесей внедрения с дислокациями по данным релаксации Снука-Кестера // *Физика металлов и металловедение*, 1986. - Т. 62, N 6. - С. 1229 - 1231.
252. Ксенофонов В.А., Михайловский В.М. Атомная конфигурация ядер смешанных дислокаций  $1/2\langle 111 \rangle$  в сплаве Nb-Zr // *Металлофизика*, 1986. - Т. 8, N 3. - С. 65 - 68.
253. Берри Б., Новик А. Неупругость и внутреннее трение, обусловленные точечными дефектами в кристаллах // В кн. "Физическая акустика" / Под ред. У. Мезона. - М.: Мир, 1969. - Т. 3, Ч. А. - С. 11 - 60.
254. Пигузов Ю.В., Блантер М.С. Влияние температуры закалки на азотный пик внутреннего трения в железе // *Физика металлов и металловедение*, 1960. - Т. 10, N 6. - С. 931 - 933.
255. Бахрушин В.Є., Чиріков О.Ю. Моделювання впливу взаємодії домішок на релаксаційний спектр внутрішнього тертя подвійних твердих розчинів ніобій-кисень // *Вісник Запорізького державного університету. Фізико-математичні та біологічні науки*, 2000. - № 1. - С. 165 - 168
256. Бахрушин В.Е., Чириков А.Ю. Внутреннее трение сплавов ниобия после высокотемпературной вакуумной дегазации // *Труды научно-практического симпозиума "Обору-*

- дование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении". Харьков: ННЦ ХФТИ, 2000. - С. 258 – 262.
257. Исследование структуры и свойств монокристаллов ниобия высокой чистоты / Елютин А.В., Шишков В.В., Вороненко Л.И. и др. // Процессы цветной металлургии при низких температурах. - М.: Металлургия, 1983. - С. 177 - 181.
258. Турков С.А., Шермегор Т.Д. Внутреннее трение, обусловленное взаимодействием дислокаций с точечными дефектами кристаллической решетки. В кн. «Релаксационные явления в твердых телах». М.: Металлургия, 1968. - С. 157 – 162.
259. Блантер М.С., Фрадков М.Я. Расчет спектров внутреннего трения твердых растворов внедрения, содержащих атомы замещения В кн. Внутреннее трение в исследовании металлов, сплавов и неорганических материалов// М.: Наука, 1989.- С. 77 – 83.
260. Miner R.E., Gibbons D.F., Gibala R. Substitutional-Interstitial Interactions in Niobium - 1% Zirconium Alloys // Acta Metallurgica, 1970.- V. 18, N 4.- P. 419 - 428.
261. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. - М.: Высшая школа, 1975. - 302 с.
262. Левинзон Д.И. Критерии оценки качества германия для электронно-дырочных переходов с улучшенными вольтамперными характеристиками // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - М.: Металлургия, 1974. - Т.51.- С. 167 - 172.
263. Отличительные особенности технологии и исследования физпараметров монокристаллов кремния диаметром 200 мм / Елютин А.В., Кравцов А.А., Карась Н.И. и др. // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий выращивания легированных монокристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С. 201.
264. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. Справочник. - М.: Радио и связь, 1991.- 288 с.
265. Технология СБИС: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи. - М.: Мир, 1986. - 404 с.
266. Электрические свойства кремния, обработанного при 530 °С и облученного электронами/ Неймаш В.В., Сирацкий В.М., Крайчинский А.М., Пузенко В.А.// ФТП, 1998. Т. 32, № 9. - С. 1049 – 1053.
267. Воронков В.В., Ильин М.А., Фоминых Я.В. Оптические свойства ростовых термодоноров в кремнии// Неорганические материалы, 1993. - Т. 29, № 9.- С. 1301 - 1303.
268. Александров Л.Н., Зотов М.И. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. - Новосибирск: Наука, 1979.- 161с.
269. Образование и свойства термодоноров при отжигах ниже 550 °С в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Бабич В.М., Баран Н.П., Доценко Ю.П. и др. // Физика и техника полупроводников, 1992. - Т. 26, N 3. - С. 447 - 452.
270. Баран Н.П., Бугай А.А., Литовченко В.Г. Особенности образования термодоноров II в имплантированном углеродом кремнии // Украинский физический журнал, 1990.- Т. 35, N 5. - С. 735 - 738.
271. Ускоренное образование термодоноров в облученном германии/ Клечко А.А., Литвинов В.В., Маркевич В.П., Мурин Л.И.// ФТП, 1999. - Т. 33, № 11. С. 1287 – 1289.
272. Бабич В.М., Баран Н.П., Валах М.Я. и др. // Тез. докл. I Всероссийской конф. по материаловед. и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. М.: МИСиС, 1996. - С. 32.
273. Магнитное упорядочение кислородсодержащих термодоноров в кремнии / Неймаш В.В., Саган Т.Р., Цмоць В.М. и др. // Украинский физический журнал, 1992. - Т. 37, N 5. - С. 437 - 441.
274. О природе зародышей для образования термодоноров в кремнии/ Неймаш В.В., Пузенко Е.А., Кабалдин А.Н. и др.// ФТП, 1999. - Т. 33, № 12. - 1423 – 1427.

275. Microfluctuations of Oxygen Impurity Concentration as a Reason of Accelerated Oxygen Diffusion in Silicon/ Neimash V.B., Puzenko O.O, Kraitchinski A.M. et al// Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2000. - V. 3, N 1. - P. 11 – 14.
276. Inoue N., Wada K., Osaka J. Oxygen in Silicon // In "Defects and Properties of Semiconductors: Defect Engineering; Ed. by J.Chikawa, K.Sumino and K.Wada. - Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1987.- P. 197-218.
277. Маркевич В.П., Мурин Л.И. Механизм ускоренной диффузии кислорода в кремнии// В кн. "Свойства легированных полупроводников". М.: Наука, 1990.- С. 107 - 112.
278. Chen C.S., Schroden D.K. Model Potential Calculation of the Thermal Donor Energy Spectrum in Silicon // Journal of Applied Physics, 1988. - V. 63, N 12. - P. 5761 - 5765.
279. Комаров Б.А., Коршунов Ф.П., Мурин Л.И. Роль полевых эффектов при определении концентрации термодоноров в кремнии методом DLTS // Физика и техника полупроводников, 1994. - Т. 28, N 3. - С. 498 - 505.
280. Schroder D.K. Number of Oxygen Atoms in a Thermal Donor in Silicon // Journal of Applied Physics, 1988. - V. 63, N 1. - P. 136 - 141.
281. Selishchev P.A. Accumulation Dynamics of Oxygen Clusters in Silicon and Formation of their Nonhomogeneous Distribution// Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2000. - V. 3, N 1. - P. 19 - 21.
282. Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Кислородные преципитаты и образование термодоноров в кремнии// ФТП, 1998.- Т. 32, № 6. - С. 712 – 713.
283. Kamiura Y. A New Family of Thermal Donors Generated Around 450 °C in Phosphorus-Doped Czochralski Silicon // Journal of Applied Physics, 1989. - V.65, N 2. - P. 600 - 605.
284. Я. Таруи. Основы технологии сверхбольших интегральных схем, М.: Радио и связь, 1985. - 480 с.
285. Образование термоакцепторов, сопутствующих термодонорам II в кислородсодержащих кристаллах кремния / Бабич В.М., Баран Н.П., Доценко Ю.П. и др. // Украинский физический журнал, 1988. - Т. 33, N 4. - С. 593 - 598.
286. Thermal Acceptor Formation in Nitrogen-Doped Silicon / Yang D., Lu J., Li L., et al. // Applied Physics Letters, 1991. - V. 59, N 10. - P. 1227 - 1229.
287. Образование и свойства акцепторных центров при термообработке кислородсодержащего кремния / Бабич В.М., Баран В.П., Бугай А.А. и др. // Украинский физический журнал, 1992. - Т. 37, N 10. - С. 1552 - 1556.
288. Petrov V.V., Prosolovitch V.S. Thermal Defects in Silicon Doped with Rare-Earth Elements // Physica Status Solidi, 1989. - V. 112(a), N 9. - P. 561 - 568.
289. Оптические и электрические свойства легированного германием и термообработанного кремния / Бабич В.М., Валлах М.Я., Ковальчук В.Б. и др. // Украинский физический журнал, 1990. - Т. 35, N 10. - С. 1561 - 1565.
290. Радиационное и термическое дефектообразование в Si<Ge> / Бринкевич Д.И., Колковский И.Н., Петров В.В., Шуша В.В. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып.5 (259). - С. 73 - 76.
291. Талипов Ф.И. Влияние самария на электрофизические параметры монокристаллов кремния при температуре термообработки 450 °C // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991.- Вып.2 (256). - С. 73 - 74.
292. Низкотемпературная диффузия кислорода и образование термодоноров в кремнии, легированном изовалентной примесью германия / Бабич В.М., Баран Н.П., Зотов К.И. и др. // Физика и техника полупроводников, 1995. - Т. 29, N 1. - С. 58 - 65.
293. Мурин Л.И., Маркевич В.П. Образование термодоноров и механизм ускоренной диффузии кислорода в кремнии // Физика и техника полупроводников, 1988. - Т. 22, N 7.- С. 1324 - 1328.

294. Особенности поведения углерода в кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского / Гришин В.П., Лайнер Л.В., Ремизов О.А. и др. // Диэлектрики и полупроводники. - Киев: Вища школа, 1980. - Т.18. - С. 71 - 75.
295. Пономарев К.В., Коржавый П.А., Векилов Ю.Х. Теоретический анализ распределения примесей в кристаллическом кремнии// ФТП, 1997. - Т. 39, № 11. - С. 2001 – 2002.
296. Исследование свойств монокристаллического кремния, выращенного по Чохральскому в атмосфере азота / Критская Т.В., Думбров В.И., Бидуха В.И., Левченко В.М. // Весці Акад. навук БССР. Сер. фіз.- матэм. навук, 1991. - N 3. - С. 7 - 10.
297. Петров В.В., Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А. Si:Ge, выращенный в атмосфере азота / Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С.60.
298. Маркевич В.П., Мурин Л.И. Влияние водорода на образование термодфектов в CZ-Si / Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С. 58.
299. Ускоренная генерация термодоноров в кремнии / Бринкевич Д.И., Крюков В.Л., Петров В.В. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - N 6. - С. 15 - 17.
300. Влияние быстродиффундирующих примесей на генерацию термодоноров в кремнии / Бринкевич Д.И., Крюков В.Л., Петров В.В. и др. // Письма в ЖТФ, 1991. - Т. 17, вып.1. - С. 14 - 16.
301. Бахадырханов М.К., Аскарлов Ш.И., Наркулов Н. Влияние быстродиффундирующих примесей на кинетику генерации термодоноров в кремнии при 300-500 °С // Физика и техника полупроводников, 1995. - Т. 29, N 8. - С. 1396 - 1401.
302. Влияние кислорода на поведение примеси золота в кремнии/ Бринкевич Д.И., Крюков В.Л., Мерааи Ф. и др. // Неорганические материалы, 1993. - Т. 29, N 12. - С. 1587 - 1589.
303. Эффект подавления кислородных термодоноров в кремнии диффузией магния/ Салманов А.Р., Рыгалин Б.Н., Батавин В.В., Прокофьева В.К. // Неорганические материалы, 1983. - Т. 19, N 10. - С. 1605 - 1608.
304. Борщевский В.В., Бринкевич Д.И., Петров В.В. Свойства кремния, легированного магнием в процессе выращивания по методу Чохральского // Неорганические материалы, 1994. - Т. 30, N 1. - С. 30 - 32.
305. Донорные центры в CZ-Si с примесью магния, введенной методом ядерных трансмутаций / Емцев В.В., Полоскин Д.С., Соболев Н.А., Шек Е.И. // Физика и техника полупроводников, 1994. - Т. 28, вып. 6. - С. 1084 - 1091.
306. Влияние примесей переходных металлов на образование термодоноров в высокоомном кремнии / Бахрушин В.Е., Критская Т.В., Цыганок Д.В., Янус А.В. // Деп. в ДНТБУ, 29.05.1996, N 1321 - УК96.
307. Влияние титана на концентрацию оптически активного кислорода, генерацию термодоноров и термостабильность кремния / Соколов Е.Б., Прокофьева В.К., Беянина Е.В., Гиоргадзе А.Л. // Известия Вузов. Электроника, 1997. - N 1. - С. 44 - 48.
308. Формирование донорных центров при различном давлении в кремнии, облученном ионами кислорода/ Неустроев Е.П., Антонова И.В., Попов В.П. и др.// ФТП, 1999. Т. 33, № 10. - С. 1153 – 1157.
309. Comprehensive Investigation of Defects in Highly Perfect Silicon Single Crystals/ Procopenko I.V., Kislovskii E.N., Olikhovskii S.I. et. al// Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2000. - V. 3, N 3. - P. 275 – 281.
310. Булярский С.В., Светухин В.В., Приходько О.В. Моделирование неоднородной по объему преципитации кислорода в кремнии// ФТП, 1999.- Т. 33, № 11.- С. 1281– 1286.

311. Исследование процесса формирования кислородных преципитатов в кремнии Чохральского / Антонова И.В., Мисюк А., Попов В.П., Шаймеев С.С. // Тез. докл. I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. - Москва: МИСиС, 1996. - С. 30.
312. Дашевский М.Я., Докучаева А.А., Абаева Т.В. Свойства монокристаллов кремния, легированного германием после термообработки // Известия Ан СССР. Неорганические материалы, 1987. - Т. 23, N 7. - С. 1061 - 1064.
313. Полянский А.М. Кремниевые эпитаксиальные пленки // Обзоры по электронной технике. Сер.6. Материалы, 1981. - Вып.9 (843). - 40 с.
314. Джафаров Т.Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 288 с.
315. Примесная неоднородность и структура бездислокационных монокристаллов кремния, выращенных методом Чохральского в магнитном поле / Ткачева Т.М., Горин С.Н., Лаптев А.В. и др. // В кн. "Свойства легированных полупроводниковых материалов". - М.: Наука, 1990. - С. 127 - 131.
316. Исследование влияния примесей-геттеров на свойства монокристаллов кремния и германия / Соколов Е.Б., Прокофьев В.К., Макеев М.Х., Суанов М.Е. // В кн. "Свойства легированных полупроводниковых материалов". - М.: Наука, 1990. - С. 48 - 51.
317. Соколов Е.Б., Прокофьева В.К., Суанов М.Е. Влияние примесей титана, циркония и гафния на процесс очистки кремния от кислорода // Высокочистые вещества, 1988. - N 6. - С. 72 - 75.
318. Монокристаллический кремний, выращенный в магнитном поле / Бочкарев Э.П., Борщевский В.В., Бринкевич Д.И. и др. // Тез. докл. научно-технической конференции "Перспективные материалы твердотельной электроники. Твердотельные преобразователи в автоматике и робототехнике. - Минск, БелНИИНТИ, 1990. - Ч. 1. - С. 3 - 4.
319. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. - М.: Высшая школа, 1990. - 423 с.
320. Неймарк К.Н., Трубицын Ю.В., Захаров О.А. Исследование распределения углерода в монокристаллах кремния // Цветные металлы, 1989. - N 1. - С. 85 - 86.
321. Влияние углерода на электрофизические параметры и поведение примесей в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского / Бевз В.Е., Критская Т.В., Саенко О.В. и др. // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. - Москва: МИСиС, 1996. - С. 37.
322. Глинчук К.Д., Литовченко Н.М., Сальник З.А. Превращения кислорода при различных термообработках кремния. Влияние кислородных образований на рекомбинационные свойства кремния / Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам получения легированных кристаллов кремния. - Москва: МИСиС, 1996. - С. 49.
323. Определение состава примесей в полупроводниках методом возбуждения электрических колебаний / Аболтиных Э.Э., Кугель Х.И., Обулевич С.И. и др. // Заводская лаборатория, 1988. - Т. 54, N 8. - С. 62 - 64.
324. Глазов В.М., Тимошина Г.Г., Панкина Т.С. Исследование растворимости натрия в кремнии // Тез. докладов V международной конференции по термодинамике и материаловедению полупроводников. - М.: МИЭТ, 1997. - С. 41.
325. Trubitsyn Yu.V., Zverev S.V. Specificity of High Pure Monocrystalline Silicon Production for Various Registering and Converting Devices// Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 2000. - V. 3, N 2. - P. 195 - 199.

326. Srour J.R., Othmer S., Chui K.T. Electron and Proton Damage Coefficients in Low-Resistivity Silicon // IEEE Transactions of Nucl. Sci., 1975. - V. NS-22, N 6. - P. 2656-2662.
327. A Comparison of Minority Carrier Lifetime in as-Grown and Oxydized Float-Zone, Magnetic Czohralski and Czohralsky Silicon / Pang S.K., Rohatgi A., Sopori B.L. et. al. // Journal of Electrochemical Society, 1990. - V. 137, N 6. - P. 1977 - 1981.
328. Шлимак И.С. Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников// ФТТ, 1999. - Т. 41, № 5. - С. 794 – 798.
329. О возможности изготовления низкоомного нейтроннолегированного кремния на реакторе РБМК-1000 / Боровикова Н.В., Волле В.М., Воронков В.Б. и др. // Журнал технической физики, 1987. - Т. 57, N 6. - С. 1127 - 1129.
330. Синюков В.А. Азот в кремнии / В кн. "Кристаллизация тонких пленок". - Ташкент: ФАН, 1970. - С. 173 - 189.
331. В.А. Синюков, Ю.А. Коростылев, Э.Н. Витоль. Азот как примесь в кремнии // В кн. "Кристаллизация тонких пленок". - Ташкент: ФАН, 1970. - С. 189 - 194.
332. Синюков В.А., Церфас А.А., Коростылев Ю.А. Водород как примесь в кремнии // В кн. "Кристаллизация тонких пленок". - Ташкент: ФАН, 1970. - С. 194 - 200.
333. Горелкинский Ю.В., Мукашев Б.Н., Абдулин Х.А. Обнаружение низкотемпературной диффузии примесных атомов алюминия в имплантированном водородном кремнии// ФТП, 1998. - Т. 32, № 4.- С. 421 – 428.
334. Бахмен К. Материалы для солнечных элементов // В кн. "Актуальные проблемы материаловедения". - Вып.1.- М.: Мир, 1982. - С. 7 - 195.
335. Электрически активные центры в высокоомном кремнии n- типа / Астрова Е.В., Волле В.М., Воронков В.Б. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6 (260). - С. 63 - 65.
336. Связь микротвердости со структурой монокристаллического кремния и распределением удельного электрического сопротивления/ Соколов Е.Б., Прокофьева В.К., Белянина Е.В., Михайлова М.М.// Изв. Вуз. Электроника, 1997, N 2, с. 35 – 39.
337. Воронков В.В. Агрегация точечных дефектов в кристаллах кремния, растущих из расплава // В кн. Рост кристаллов. - Т. 18. - М.: Наука, 1990. - С. 183 - 197.
338. Гусева Н.Б., Шульпина И.Л., Шейхет Э.Г. Микродефекты в бестигельном кремнии. Проблема типов и их трансформации // Электронная техника. Материалы, 1991. - N 6. - С. 74 -76.
339. А. Зегер, Х. Фелль, В. Франк. Собственные междоузельные атомы, вакансии и их скопления в кремнии и германии // В кн. Точечные дефекты в твердых телах. - М.: Мир, 1979. - С. 163 - 186.
340. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. - М.: Радио и связь, 1982. - 240 с.
341. Foll H., Gosele U., Kolbersen B.O. On the Formation of Swirl Defects in Silicon by Agglomeration of Self Interstitials// J. Cryst. Growth, 1977. - V. 40, N 1. - P. 90 - 108.
342. Влияние легирования на поведение микродефектов в бездислокационном кремнии / Постолов В.Г., Бублик В.Т., Ковьев Э.К., Литвинов Ю.М. // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1987. - N 11. - С. 1765 - 1768.
343. Влияние степени легирования на образование и распределение микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния большого диаметра / Горин С.Н., Калюжная С.И., Сидоров Ю.А. и др. // В кн. Легированные полупроводниковые материалы. - М.: Наука, 1985. - С. 162 - 168.
344. Милевский Л.С., Высоцкая В.В., Сидоров Ю.А. Растворение микродефектов в бездислокационном кремнии// В кн. "Легирование полупроводников". М.: Наука, 1982. - С. 137 – 139.

345. Распределение микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского/ Милевский Л.С., Сидоров Ю.А., Ткачева Т.М. и др. // В кн. "Легирование полупроводников". М.: Наука, 1982. - С. 152 – 158.
346. Строителева Н.И. Структурные преобразования и токовые флуктуации в кремнии с различными видами дефектов. Автореферат дисс. канд. физ. - матем. наук. - Запорожье: ЗГУ, 1994. - 17 с.
347. Таланін В.І., Таланін І.Є., Левінзон Д.І. Трансформація мікродефектів у процесі технологічних впливів// Український фізичний журнал, 2001. - Т. 46, № 1. - С. 74 - 76.
348. Влияние примесей на дислокационную активность ростовых микродефектов в бестигельном кремнии / Шульпина И.Л., Шлейзман В.В., Гусева Н.Б., Трайнин А.Л. //Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. - М.: МИСиС, 1996. - С. 66.
349. Латышенко В.Ф. Исследование электрической активности микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния и приборных структурах на его основе. Автореферат дисс. канд. физ. - матем. наук. - Черновцы: ЧГУ, 1987. - 16 с.
350. Рекомбинация носителей заряда в термообработанном кремнии с различными типами ростовых микродефектов / Колковский И.И., Латышенко В.Ф., Лугаков П.Ф., Шуша В.В. // Физика и техника полупроводников, 1992. - Т.26, вып.1. - С. 176 - 180.
351. Казакевич Л.А., Лугаков П.Ф. Рекомбинация носителей заряда в бездислокационном кремнии, содержащем ростовые микродефекты различных типов// ФТП, 1998. - Т. 32, № 2. - С. 129 – 131.
352. Генерация и отжиг дефектов при геттерировании в БЗП - кремнии / Баграев Н.Т., Высоцкая В.В., Горин С.Н., Сидоров Ю.А. // В кн. "Свойства легированных полупроводниковых материалов" - М.: Наука, 1990. - С. 181 - 185.
353. Природа центров, определяющих высокую степень компенсации в нелегированном кремнии/ Воронкова Г.И., Веселова Л.И., Головина В.Н. и др.// Получение полупроводниковых материалов для новой техники. Сб. научных трудов ГИРЕДМЕТ. М.: ГИРЕДМЕТ, 1984. - Т. 124. - С. 77 - 80.
354. Махкамов Ш.М., Абдурахманова С.Н. Влияние биографических SiO<sub>2</sub> включений на электрофизические свойства кремния // Письма в ЖТФ, 1996.- Т. 22, N 11.- С. 61-66.
355. Четвериков Н.И., Полутин В.С. Материаловедение в микроэлектронике. - М.: Знание, 1979. - 64 с.
356. De Kock A.J.R., Roksnoer P.J., Boonen P.J.T. The introduction of dislocations during the Growth of Float-Zone Silicon Crystals as Results of Point Defect Condensation // Journal of Crystal Growth, 1975. - V.30, N 2. - P. 279 - 294.
357. Классификация крупномасштабных примесных скоплений в кремнии, выращенном методом Чохральского и легированном бором / Астафьев О.В., Бузыкин А.Н., Бувальцев А.И. и др. // Физика и техника полупроводников, 1994.- Т. 28, вып. 3.- С. 407 - 415.
358. Базылева И.В., Булаев И.Ю. Дефектообразование в процессе получения кремниевых обращенных эпитаксиальных структур // Компоненты и материалы электронной техники. - Киев: УМК ВО, 1989. - С. 13 - 17.
359. Эволюция микродефектов в процессе получения эпитаксиальных слоев и подложек кремниевых композиций / Галкин П.Н., Головки О.П., Левинзон Д.И., Токарев В.П. // Цветные металлы, 1993. - N 3. - С. 38 - 40.
360. Курносое А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. - М.: Высшая школа, 1986. - 368 с.
361. Величко А.А., Кольцова Е.Б., Омельченко И.А. Новый КМОП транзистор на основе гетероструктуры Si - CaF<sub>2</sub>Si // Электронная промышленность, 1992. - N 5. - С. 50.

362. Гетероэпитаксиальные кремниевые структуры на фианитовых подложках / Шенгуров В.Г., Шабанов В.Н., Бузынин А.Н. и др. // Микроэлектроника, 1996. - Т. 25, N 6. - С. 464 - 466.
363. Федоров Л.П., Багров В.М., Тихонов Ю.Н. Производство полупроводниковых приборов. - М.: Энергия, 1979. - 432 с.
364. Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Токарев В.П. Получение кремниевых эпитаксиальных структур методом термического разложения трихлорсилана и дихлорсилана // Цветные металлы, 1990. - N2. - С. 63 - 66.
365. Шварцман Л.Я., Гускина Л.Г. Влияние параметров процесса эпитаксиального наращивания кремния гидридным методом на электрофизические характеристики получаемых слоев // Научные труды Гиредмет.- Т. 51.- М.: Металлургия, 1974.- С. 23-28.
366. Salih A.S.M., Ryu J.S., Rozgony G.A. Extrinsic Gettering via Epitaxial Misfit Dislocations: Electrical Characterization // Journal of Electrochemical Society, 1986.- V. 133, N3. - P. 475 - 478.
367. Inoue Y., Takaya S. Characterization of Silicon Epitaxial Layers Grown by a New RF-Induction Heated Hot-Wall Type Reactor for high Volume, Low Cost Epitaxy // Extended Abstracts of the 19-th Conference of Solid State Devices and Materials. - Tokyo, 1987. - P. 243 - 246.
368. Получение кремниевых эпитаксиальных слоев, легированных галлием/ Гранков И.В., Гуревич В.М., Демин Л.Н. и др. // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - М.: ОНТИ, 1977. - Т. 80. - С. 24 - 32.
369. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. - М.: Высшая школа, 1984. - 288 с.
370. Зотов В.В., Петров С.В., Стаценко В.Н. Импульсное наращивание эпитаксиальных слоев из газовой фазы // Электронная промышленность, 1986. - N 6. - С. 60 - 61.
371. Дефектообразование при росте кремниевых многослойных эпитаксиальных композиций / Галкин П.Н., Головкин О.П., Токарев В.П. и др. // Цветные металлы, 1990. - N 12. - С. 74-76.
372. Дефектообразование при росте эпитаксиальных слоев кремния с переменным уровнем легирования / Токарев В.П., Бахрушин В.Е., Головкин О.П., Базылева И.В. // Тез. докл. областной научной конференции "Компоненты и материалы электронной техники". - Запорожье: ЗИИ, 1990. - С. 24 - 25.
373. Динамические вольт-амперные характеристики фоточувствительных слоистых структур на основе сильнолегированного Si<As> с блокированной проводимостью по примесной зоне / Ждан А.Г., Козлов А.М., Костинская Т.А. и др. // Физика и техника полупроводников, 1992. - Т. 26, N 12. - С. 2024 - 2030.
374. Нечипоренко Ю.Л. Фотопреобразователи на основе кремния с использованием прозрачных проводящих оксидов. Автореферат дисс. канд. техн. наук. – Херсон: Херсонский индустриальный институт, 1994. - 19 с.
375. Низкотемпературные методы выращивания эпитаксиальных слоев кремния / Белых Н.К., Борисова Т.А., Иванов Л.С., Прокошин В.Д. // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - Т. 72. - М.: ГИРЕДМЕТ, 1977. - С. 18 - 23.
376. Вьюков Л.А., Емельянов А.В., Ермолов А.В. Лазерные процессы в технологии микроэлектроники // Известия АН СССР. Сер. Физическая, 1987. - Т. 51, N 6. - С. 1203 - 1210.
377. Радиационно стимулированные процессы в технологии функциональных слоев и элементов интегральных схем / Алехин А.П., Боков Ю.С., Вьюков Л.А. и др. // Электронная промышленность, 1992. - N 3. - С. 7 - 12.
378. Коваленко А.В., Мекекечко А.Ю. Стимулированная лазером газофазная эпитаксия ZnSe на GaAs // Физика и техника полупроводников, 1995. - Т. 29, N 8. - С. 1461-1467.

379. Жидкофазная эпитаксия кремния / Кожитов Л.В., Липатов В.В., Тимошин А.С., Волков М.П. - М.: Металлургия, 1989. - 200 с.
380. Елютин А.В., Иванов Л.С., Батов Д.В. Физико-химические закономерности процесса осаждения кремния из газовой фазы  $\text{SiHCl}_3\text{-SiCl}_4\text{-HCl-H}_2$  // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. - М.: МИСиС, 1996. - С. 181.
381. Харченко В.В. Вопросы эпитаксиального осаждения кремния. - Ташкент, ФАН, 1976. - 118 с.
382. Дементьев Ю.С., Бессарабов И.Н., Житин П.И. Кинетика взаимодействия хлорсиланов с водородом // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - М.: Металлургия, 1974. - Т. 51. - С. 6 - 12.
383. Hammond M.L. Epitaxial Silicon Reactor Technology // Solid State Technology, 1988. - V. 31, N 6. - P. 103 - 106.
384. Лейкин В.Н., Зеленов В.И., Мингазин Т.А. Дислокации и их влияние на электрофизические параметры полупроводниковых приборов // Обзоры по электронной технике. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. - М.: ЦНИИЭлектроника, 1987. - Вып. 11. - 64 с.
385. Александров О.В. Электрические свойства дислокаций в кремниевых биполярных транзисторах // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника, 1991. - Вып. 5 (144). - С. 16 - 19.
386. Харченко В.В., Лютович А.С., Борисов О.М. Влияние примеси фосфора на кинетику роста эпитаксиальных слоев кремния // В кн. "Кристаллизация тонких пленок". - Ташкент: ФАН, 1970. - С. 52 - 60.
387. Однородность толщины эпитаксиальных слоев кремния, получаемых при водородном восстановлении трихлорсилана / Бахрушин В.Е., Бакуменко В.И., Токарев В.П., Ольховой В.А. // Цветные металлы, 1998. - N 1. - С. 56 - 57.
388. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников. - М.: Высшая школа, 1984. - 352 с.
389. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979. - 408 с.
390. Особенности формирования поликристаллических пленок кремния на начальной стадии осаждения / Горелик С.С., Сафонов Ю.С., Султанов М.А. и др. // Поверхность, 1988. - N 11. - С. 79 - 81.
391. Гиваргизов Е.И. Роль адсорбционного слоя при химическом осаждении из газовой фазы // Рост кристаллов. - Т. 13. - М.: Наука, 1980. - С. 27 - 33.
392. Лютович А.С., Харченко В.В. Физико-химические аспекты эпитаксиального роста пленок монокристаллических полупроводников из газовой фазы // В кн. Кристаллизация тонких пленок. - Ташкент: ФАН, 1970. - С. 3 - 33.
393. Воронков В.В., Жукова Л.А., Мильвидский М.Г., Симонова Т.В. Эффекты анизотропии при формировании регулярной ступенчатой структуры (РСС) на поверхности эпитаксиальных слоев кремния // Кристаллография, 1996. - Т. 41, N 1. - С. 185-187.
394. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. - М.: Наука, 1971. - 480 с.
395. Лютович К.Л., Абдурахманов Ж.Т., Драчук И.В. Газофазное осаждение на кремниевых подложках эпитаксиальных твердых растворов Si-Ge-Ti и изучение их свойств // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. - М.: МИСиС, 1996. - С. 246.
396. Улучшение однородности удельного сопротивления эпитаксиальных слоев кремния, полученных в условиях микрогравитации / Коротков М.Л., Бирюков В.М., Марков Е.В., Чистяков Ю.Д. // "Свойства легированных полупроводниковых материалов". - М.: Наука, 1990. - С. 141 - 144.

397. Красилов А.В., Трутко А.Ф. Методы расчета транзисторов. - М.-Л.: Энергия, 1964.- 224 с.
398. Ерошенкова И.Г., Оленичева В.Г., Петрова Л.А. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные в 1978 году. - Вып. XXIV / Под ред. Н.В. Агеева. - М.: ВИНТИ, 1980. - 280 с.
399. О. Кубашевски. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. - М.: Металлургия, 1985. - 184 с.
400. Получение высокоомных автоэпитаксиальных слоев кремния методом водородного восстановления трихлорсилана / Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Токарев В.П., Бакуменко В.И. // Цветные металлы, 1992. - №6. - С. 44 - 45.
401. О природе глубоких центров, возникающих при высокотемпературной обработке высокоомного бездислокационного кремния / Берман Л.С., Власов С.И., Климанов Е.А., Фамицкий В.И. // Физика и техника полупроводников, 1980.- Т. 14, N 2.- С. 396-398.
402. Автолегирование кремния бором в хлоридном методе эпитаксиального наращивания / Сладков И.Б., Тучкевич В.В., Шмидт Н.М., Данчик М.Э. // Физика и техника полупроводников, 1970.- Т.4, N 12. - С. 2385 - 2387.
403. Looney G.W., Robinson P.H. Method to Inhibit Autodoping in Epitaxial Layers from Heavily Doped Substrates in CVD Processing // USA Patent. N 4661199 от 28.04.1987.
404. Москалев Л.Л., Гуревич В.М., Митин В.В. Автолегирование и распределение примесей в эпитаксиальных слоях кремния // В кн. "Получение полупроводниковых материалов для новой техники": Сборник научных трудов. - Т. 124.- М.: ГИРЕДМЕТ, 1984. - С. 53 - 60.
405. Кожитов Л.В., Моргунов И.В., Рязанов С.В. Получение эпитаксиальных слоев из металлических расплавов при изготовлении мощных высоковольтных транзисторов // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С. 242.
406. Жидкофазная эпитаксия кремния / Кожитов Л.В., Липатов В.В., Тимошин А.С., Волков М.П. - М.: Металлургия, 1989. - 200 с.
407. Дефектообразование в облученных электронами эпитаксиальных слоях Si:Sn / Бринкевич Д.И., Крюков В.Л., Меерович Л.А. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1990. - Вып. 1. - С. 56 - 59.
408. Саидов А.С. Жидкофазная эпитаксия варизонных твердых  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) на подложках кремния // Тезисы докладов 8-го координационного совещания по исследованию и применению твердых растворов кремний - германий. Ташкент, ноябрь 1991.- Ташкент: ФАН, 1991. - С. 6.
409. Erbium Doped Silicon Epilayers Grown by Liquid Phase Epitaxy/ Binetti S., Pizzini S., Cavallini A., Frabony V// ФТП, 1999. - Т. 33, № 6. - С. 642 – 643.
410. Никифорова-Денисова С.Н., Любушкин Е.Н. Термические процессы. - М.: Высшая школа, 1989. - 96 с.
411. Молекулярно-лучевая эпитаксия как метод создания модулированных полупроводниковых структур / Неизвестный И.Г., Ржанов А.В., Стенин С.И., Шумский В.И. // В кн. "Проблемы кристаллографии". - М.: Наука, 1987.- С. 190- 214.
412. Стенин С.И., Кантер Б.З., Никифоров А.И. Молекулярно-лучевая эпитаксия кремния // В кн. "Рост кристаллов". - Т. 18. - М.: Наука, 1990. - С. 81 - 90.
413. Кантер Б.З., Никифоров А.И., Пчеляков О.П. Фоновое легирование пленок при молекулярно-лучевой эпитаксии кремния// Письма в ЖТФ, 1998. - Т. 24, № 3. - С. 24 - 29.
414. Influence of Substrate Misorientation and Temperature on MBE-grown Silicon / Zeindl H.P., Fuenzalida V., Messarosch J. et al. // Journal of the Crystal Growth, 1987. - V. 81, N 1 - 4. - P. 231 - 236.

415. Chang P.H., Sundaresan R. TEM Characterization of Solid Phase Epitaxy in Amorphized Polysilicon // Mater. Issues Amorphous Semiconductors Technology: Symp., Palo Alto, Calif., Apr. 15 - 18, 1986. - Pittsburgh, 1986. - P. 71 - 76.
416. Александров О.В., Николаев Ю.А., Соболев Н.А. Модель перераспределения эрбия в процессе твердофазной эпитаксиальной кристаллизации кремния// ФТП, 1998. Т. 32, № 12. - С. 1420 - 1423.
417. Александров О.В., Николаев Ю.А., Соболев Н.А. Влияние условий имплантации на перераспределение эрбия при твердофазной эпитаксиальной кристаллизации кремния// ФТП, 1999. - Т. 33, № 1. - С. 114 - 118.
418. Перераспределение эрбия при кристаллизации скрытых аморфных слоев кремния/ Александров О.В., Николаев Ю.А., Соболев Н.А. и др.// ФТП, 1999. - Т. 33, № 6. - С. 652 - 655.
419. Гиваргизов Е.И. Искусственная эпитаксия. - М.: Наука, 1988. - 176 с.
420. Исследование профилей примеси и подвижности в структурах КНИ, полученных лазерной зонной перекристаллизацией / Руденко Т.Е., Руденко А.Н., Лысенко В.С. и др.// Микроэлектроника, 1993. - Т. 22, вып.1. - С. 3 - 13.
421. Лазерография - основа перспективных технологий создания СБИС / Васенков А.А., Гукетлев Ю.Х., Гарицын А.А., Федоренко В.В. // Электронная промышленность, 1991. - № 6. - С. 3 - 16.
422. Нидаев Е.В., Васильев А.Л. Эпитаксиальная кристаллизация аморфного кремния // Физика и техника полупроводников, 1988. - Т. 22, N 7. - С. 1190 - 1195.
423. Составные кремниевые структуры для высоковольтных МДП транзисторов / Енишерлова К.Л., Бачурин В.В., Концевой Ю.А., Антонова И.А. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 7 (261). - С. 74 - 79.
424. Legtenberg R., Boustra S., Ulwenspoek M. Low Temperature Glass Bonding for Sensor Applications Using Boron Oxide Thin Films // Journal of Micromechanics and Microengineering, 1991. - V. 1, N 3. - P. 157 - 160.
425. Емкостные исследования структур, полученных методом прямого сращивания кремния / Астрова Е.В., Воронков В.Б., Грехов И.В. и др. / Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6 (260). - С. 77 - 79.
426. Shinbo Masaru. Silicon Wafers Direct Bonding Technique and its Application // Journal of the Institute of Electronics and Communication Engineering of Japan, 1987. - V. 70, N 6. - P. 593 - 595.
427. Bengtsson S., Engstrom O. Low Temperature Preparation of Si/Si Interfaces by Silicon to Silicon Direct Bonding Method // Journal of Electrochemical Society, 1990. - V. 137, N 7. - P. 2297 - 2303.
428. Использование твердофазного прямого сращивания кремния для формирования структур солнечных элементов с вертикальными p-n переходами/ Воронков В.Б., Гук Е.Б., Козлов В.А. и др.// ФТП, 1998. - Т. 32, № 7. - С. 886 - 888.
429. Говорков А.В., Енишерлова К.Л., Мильвидский М.Г. Исследование на РЭМ двухслойных кремниевых структур, получаемых эпитаксиальным наращиванием и прямым соединением // Известия РАН. Сер. Физическая, 1996. - Т. 60, N 2. - С. 8 - 13.
430. Исследование деформированного состояния интерфейса в структурах, получаемых прямым сращиванием кремниевых пластин/ Аргунова Т.С., Витман Р.Ф., Грехов И.В. и др.// Материалы 2 Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 29.
431. Исследование однородности и электрических характеристик полупроводниковых p<sup>+</sup>-n, n-n и p-r структур, сформированных методом прямого сращивания кремния / Волле

- В.М., Воронков В.Б., Грехов И.В., Козлов В.А. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - N 7. - С. 60 - 62.
432. Прямое сращивание кремниевых пластин с диффузионным слоем/ Воронков В.Б., Гук Е.Г., Козлов В.А., Шуман В.Б.// Письма в ЖТФ, 1998. - Т. 24, № 6. - С. 1 - 5.
433. Козлов В.А., Воронков В.Б., Гук Е.Г., Крыжановский А.К. Твердофазное сращивание пластин кремния с сильнолегированными диффузионными слоями// Материалы 2 Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 265 - 267
434. Формирование совершенного интерфейса при создании р-п-р-п композиций прямым сращиванием кремния/ Грехов И.В., Аргунова Т.Е., Белякова Е.И. и др.// Материалы 2 Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 257 - 258.
435. Электронное состояние и дефекты вблизи интерфейса полупроводниковых структур, сформированных путем сращивания пластин кремния / Астрова Е.В., Воронков В.Б., Грехов И.В. и др. // Тез. докл. I Всерос. конф. по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. - М.: МИСиС, 1996.- С. 108.
436. Енишерлова К.Л., Мильвидский М.Г., Русак Т.Ф. Многослойные кремниевые структуры многофункционального применения, формируемые прямым соединением пластин / Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С. 119.
437. Козловский В.В., Захаренков Л.Ф., Шустров Б.А. Трансмутационное легирование полупроводников под действием заряженных частиц // Физика и техника полупроводников, 1992, т. 26, N 1, с. 3 - 21.
438. Дослідження іонно-компенсованих шарів в напівпровідниках оптичними методами/ Венгер Е.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. та ін. // Український фізичний журнал, 1992, т. 37, N 5, с. 788 - 794.
439. Клайнкнехт К. Детекторы корпускулярных излучений, М.: Мир, 1990. - 224 с.
440. Кунце Х.И. Методы физических измерений, М.: Мир, 1989. - 216 с.
441. Некоторые аспекты применения кремния, легированного изотопом бор-11/ Карумидзе Г.С., Джобава Д.Ш., Тевзадзе Г.А., Шавелашвили Ш.Ш.// Физика и техника полупроводников, 1992. - Т. 26, вып. 12. - С. 2138 - 2140.
442. Хлудков С.С., Толбанов О.П. Полупроводниковые структуры и приборы на основе арсенида галлия с глубокими уровнями // Известия вузов. Сер. Физика, 1992, N 9. - С. 33 - 44.
443. Крюков В.Л., Стрельченко С.С., Фурманов Г.П. Высокоомный кремний для панелей СВЧ приемопередающих систем// Электронная промышленность, 1992, N 5. - С. 32 -33.
444. Бахадырханов М.К., Зайнабидинов С.З. Компенсированный кремний- новый класс полупроводниковых материалов// Узбекский физический журнал, 1991, N 6. - С. 5 -22.
445. Получение и исследование монокристаллов кремния, легированных марганцем/ Костылева Л.П., Мильвидский М.Г., Туровский Б.М. и др.// В кн. Легированные полупроводники, М.: Наука, 1982. - С. 52 - 56.
446. Взаимодействие никеля с атомами различных элементов в кремнии/ Зайнабидинов С.З., Абдурахманов К.П., Лебедев А.А. и др.// В кн. "Свойства легированных полупроводниковых материалов", М.: Наука, 1990. - С. 19 - 22.
447. Лебедев А.А., Султанов Н.А. // Физика и техника полупроводников, 1970. - Т. 4, вып. 11. - С. 2208- 2211.

448. Петрунина Г.Э., Шопен В.И. Сублинейность ВАХ фоточувствительных структур на основе кремния, легированного цинком // Физика и техника полупроводников, 1975. - Т. 9, № 3. - С. 578 - 580.
449. Нейтрализация бора в кремнии высокотемпературным облучением ионами аргона / Качурин Г.А., Ободников В.И., Принц В.Я., Тыщенко И.Е. // ФТП, 1994. - Т. 28, вып. 3. - С. 510 - 514.
450. Образование прослоек с проводимостью дырочного типа в кремниевых эпитаксиальных  $p^+-n$  структурах / Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Токарев В.П. и др. // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1991. - Вып. 1 (210), с. 10 - 14.
451. Высоцкий И.А., Будышевский Ю.Д. Использование электрофизических методов для анализа причин образования брака  $p^+-n$  структур // Тезисы докладов 6-й Всесоюзной конференции " Аналитические методы исследования материалов и изделий микроэлектроники, Кишинев, ноябрь 1991 ", Кишинев: Мезон, 1991. - С. 61 - 62.
452. Литовченко В.Г., Попов В.Г. Физика поверхности и микроэлектроника. - М.: Знание, 1990. - 64 с.
453. Ж.П. Сюше Физическая химия полупроводников. - М.: Металлургия, 1969. - 224 с.
454. Бахрушин В.Е. Роль фоновых примесей подложки в формировании переходной области малолегированных эпитаксиальных слоев кремния и германия // Неорганические материалы, 1996. - № 6. - С. 650 - 652.
455. Бахрушин В.Е. Влияние фоновых примесей на эффективность кремниевых детекторов // Тезисы докладов VI межотраслевого семинара "Радиационные процессы в электронике". - М.: МИФИ, 1994. - С. 77 - 78.
456. Виданова Л.В., Гурков Л.Н., Ованесов М.В. Эффективный кремниевый приемник излучения // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, 1990. - Вып. 4. - С. 42 - 48.
457. Дьяконов В.П. Справочник по расчетам на микрокалькуляторах. - М.: Наука, 1989. - 464 с.
458. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы прикладной математики. - М.: Наука, 1967. - 648 с.
459. Бахрушин В.Е., Пятигорец Р.А., Янус А.В. Моделирование формирования прослоек с проводимостью дырочного типа в кремниевых  $p^+-n$  структурах // Придніпровський науковий вісник. Технічні науки, 1997. - № 25(36). - С. 16 - 21.
460. Полтавцев Ю.Г., Князев А.С. Технология обработки поверхностей в микроэлектронике. - Киев: Техника, 1990. - 206 с.
461. Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. - Новосибирск: Наука, 1985. - 224 с.
462. Процессы удаления алюминия с поверхности кремниевых пластин / Балыченко А.А., Беклемишев В.И., Махонин И.И., Фейзулова Р.К.Г. // Микроэлектроника, 1991. - Т. 20. - Вып. 4. - С. 410 - 414.
463. Определение содержания углерода в поверхностных слоях полупроводникового кремния / Глухарева Н.А., Джемардьян Ю.А., Михайлов Г.И., Старчик Л.П. // Физика и техника полупроводников, 1970. - Т. 4. - Вып. 10. - С. 2019 - 2021.
464. Численное моделирование двухпоточковой диффузии элементов V группы в кремний / Василевский М.И., Големшток Г.М., Пантелеев В.А., Руденко С.М. // Автметрия, 1988, № 3. - С. 65 - 69.
465. Александров Л.Н., Симонов П.А. Коэффициенты диффузии акцепторной примеси в приповерхностной области кристаллов кремния при высокотемпературном нагреве в вакууме // Легирование полупроводников. - М.: Наука, 1982. - С. 107 - 110.

466. Дутов А.Г., Комар В.А., Ширяев С.В. Примесь алюминия в кремниевых полупроводниковых структурах SiO<sub>2</sub>-Si // Физика и техника полупроводников, 1993, N 6. - С. 1001 - 1006.
467. Агаларзаде П.С., Петрин А.И., Изидинов С.О. Основы конструирования и технологии обработки поверхности p-n – переходов. - М.: Советское радио, 1978. - 224 с.
468. Бахрушин В.Е., Горбань А.Н., Цыганок Д.В. Влияние приповерхностного слоя подложки на формирование переходной области малолегированных эпитаксиальных слоев кремния // Неорганические материалы, 1997. - N 10. - С. 1171 - 1173.
469. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. - М.: Металлургия, 1985. - 160 с.
470. Nishizawa J.I., Terasaki T., Yogi K., Miyamoto N. Perfect Crystal Growth of Silicon by Vapor Deposition // Journal of Electrochemical Society, 1975. - V. 122, N 5. - P. 664-669.
471. Свойства полупроводниковых структур, сформированных на эпитаксиальных слоях Si:Ge / Борщевский В.В., Бринкевич Д.И., Петров В.В. и др. // Тезисы докладов 8 -го координационного совещания по исследованию и применению твердых растворов кремний - германий, Ташкент, ноябрь 1991.- Ташкент: ФАН, 1991. - С. 19.
472. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 1. Механика. - М.: Наука, 1979. - 520 с.
473. Windisch D., Becker P. Lattice Distortions Induced by Carbon in Silicon // Philosophical Magazine A, 1988. - V. 58, N 2. - P. 435 - 443.
474. Ильчишин В.А., Степченков В.Н. Примесные неоднородности и структурное совершенство монокристаллов кремния. 3. Влияние дефектов структуры и примесных неоднородностей на характеристики приборов // Электронная техника. Сер. Материалы, 1983. - N 2. - С. 3 - 9.
475. Lattice Relaxation due to Hydrogen Passivation in Boron-Doped Silicon / Stutzmann M., Harsanyi J., Breitschwerdt A., Herrero C.P. // Applied Physics Letters, 1988. - V. 52, N 20.- P. 1667 - 1669.
476. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. Т.1.- М.: Металлургия, 1995. - 480 с.
477. Влияние дефектов эпитаксиальных слоев кремния на параметры диодов Шоттки / Альперович Е.А., Бароненкова Р.П., Вольфсон Э.Е. и др. // Получение полупроводниковых материалов для новой техники: Сборник научных трудов. - Т. 124. - М.: Изд. ГИРЕДМЕТ, 1984. - С. 61 - 63.
478. Поверхностные дефекты типа бугорков в эпитаксиальных структурах кремния / Бароненкова Р.П., Борисова Т.А., Юшков Ю.В. и др. // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - Т. 72.- М.: ГИРЕДМЕТ, 1977.- С. 12-17.
479. Рентгеноструктурное исследование поликристаллических слоев полупроводниковых приборов и интегральных схем / Бахрушин В.Е., Богун С.В., Савин В.В. и др. // Тез. докладов VI Всес. конф. "Аналитические методы исследования материалов и изделий микроэлектроники". - Кишинев: Мезон, 1991. - С. 33.
480. Лютович А.С., Суворов А.Н., Кулагина Л.В. Электронно-микроскопические исследования начальных стадий роста гомоэпитаксиальных слоев кремния при осаждении в вакууме // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - N 1. - С. 66 - 68.
481. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. М.: Энергия, 1977. - 280 с.
482. Ravi V. Crystallographic Defects in Epitaxial Silicon Films // Thin Solid Films, 1976, v. 31, N 1, p. 171 - 183.
483. Влияние дефектов упаковки на качество кремниевых интегральных микросхем/ Журавель М.С., Михаденок В.В., Петлицкий А.Н. и др.// Тезисы докладов 2-й Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 263.

484. Федорова Т.Ф., Панасенко А.Г., Усков В.А. Структурные напряжения несоответствия в системе подложка - толстый эпитаксиальный слой // Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1987.- Т. 23, N 1.- С. 8 - 11.
485. Деформация автоэпитаксиальных слоев кремния, полученных методом жидкофазной эпитаксии / Захарова Т.А., Кунакина О.Н., Крюков В.Л. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1990.- N 1.- С. 53 - 56.
486. Исследование развития внутренних напряжений в кремниевых монокристаллических подложках при изготовлении кремниевых структур с диэлектрической изоляцией / Макара В.А., Новиков Н.Н., Шевченко В.Н. и др. // Диэлектрики и полупроводники.- Киев: Вища школа, 1980. - Вып. 18. - С. 76 - 84.
487. Сорокин Л.М., Мосина Г.Н. Особенности распада твердого раствора кислорода в кремнии // В кн. Легированные полупроводники. - М.: Наука, 1975. - С. 96 - 99.
488. Получение кремниевых обращенных эпитаксиальных структур с малодислокационным рабочим слоем / Галкин П.Н., Головкин О.П., Токарев В.П., Бахрушин В.Е. // Цветные металлы, 1992. - N 7. - С. 48 - 49.
489. Механизм образования линий сдвига в кремниевых эпитаксиальных структурах / Головкин О.П., Базылева И.В., Токарев В.П., Галкин П.Н. // Диэлектрики и полупроводники. - Вып. 37.- Киев: Лыбидь, 1990. - С. 21 - 23.
490. Дефектообразование в процессе получения новых кремниевых композиций / Бахрушин В.Е., Базылева И.В., Булаев И.Ю. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1992. - Вып. 2-3. - С. 61 - 63.
491. Структурные превращения в кремнии в твердом состоянии / Таран Ю.Н., Куцова В.З., Узлов К.И. и др. // ДАН УССР, 1987. - N 7, С. 81 - 83.
492. Структурные превращения при нагреве монокристаллов кремния / Глазов В.М., Кольцов В.Б., Тимошина Г.Г. и др. // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. - Москва, МИСиС, 1996. - С. 45.
493. Влияние термообработки на электрофизические свойства кремния / Глазов В.М., Кольцов В.Б., Тимошина Г.Г. и др. // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. - Москва, МИСиС, 1996. - С. 46.
494. Влияние легирования на структуру и свойства полупроводникового кремния/ Таран Ю.Н., Куцова В.З., Узлов К.И. и др.// Тез. докл. 2-й Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных монокристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 110 - 111.
495. Фазовые переходы в монокристаллах кремния, обусловленные ориентированной пластической деформацией/ Шмыгько И.М., Изотов А.Н., Афонникова Н.С.// ФТТ, 1998. Т. 40, № 4. - С. 746 - 749.
496. Литовченко В.Г., Шаповалов В.П. Исследование процессов геттерирования в кремнии // Микроэлектроника, 1988.- Т. 17, N 4. - С. 305 - 312.
497. Влияние собственных точечных дефектов на формирование структурных дефектов и оптически активных центров при отжиге кремния, имплантированного эрбием и диспрозием / Соболев Н.А., Шек Е.И., Емельянов А.М. и др.// ФТП, 1999. - Т. 33, № 6. - С. 656 - 659.
498. Получение высокоомных эпитаксиальных слоев кремния с малой плотностью структурных дефектов/ Бахрушин В.Е., Бакуменко В.И., Галкин П.Н., Токарев В.П. // Цветные металлы, 1995. - N 5. - С. 44 - 46.
499. Образование поликристаллических включений при эпитаксии кремния / Токарев В.П., Галкин П.И., Бахрушин В.Е., Базылева И.В. // Тез. докл. обл. науч. конф. "Компоненты и материалы электронной техники". - Запорожье, ЗИИ, 1990. - С. 25 - 26.

500. Шпейзман В.В. О движении дислокаций в монокристаллах кремния при комнатной температуре // Известия АН СССР, Сер. Физическая, 1987. - Т. 51, N 4. - С. 768 - 773.
501. Gottschalk H., Alexander H., Dietz V. The Fine Structure of Dislocations in Silicon // Microsc. Semicond. Mater. 1987: Proc. Inst. Phys. Conf., Oxford, 6-8 Apr., 1987. - Bristol, Philadelphia, 1987. - P. 339 - 347.
502. Heggie M., Jones R. Atomic Structure of Dislocations and Kinks in Silicon // Microsc. Semicond. Mater. 1987: Proc. Inst. Phys. Conf., Oxford, 6-8 Apr., 1987.- Bristol, Philadelphia, 1987. - P. 367 - 374.
503. Шикина Ю.В., Шикин В.Б. Инверсия типа проводимости в пластически деформированных n- полупроводниках // Физика и техника полупроводников, 1994.- Т. 28, N 4. - С. 675 - 680.
504. Г.П.Пека, В.Ф.Коваленко, В.Н.Куценко Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. - Киев: Техніка, 1986. - 152 с.
505. Пантелеев В.А., Гугина Т.С., Окулич В.И. Закономерности диффузии фосфора и бора в деформируемый кремний // Легирование полупроводников. М.: Наука, 1982.- С. 102 - 106.
506. Akiyama N., Inoue Y., Suzuki T. Critical Radial Temperature Gradient Inducing Slip Dislocations in Silicon Epitaxy Dual Heating of the Two Surfaces of a Wafer // Japanese Journal of Applied Physics, 1986. - Pt. 1.- V. 25, N 11.- P. 1619 - 1622.
507. Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов.- Л.: Наука, 1981.- 236 с.
508. Гилман Дж., Джонстон В. Зарождение и рост полос скольжения в кристаллах фтористого лития // Дислокации и механические свойства кристаллов. - М.: ИЛ, 1960. - С. 82 - 116.
509. Jonston W.G., Gilman J.J. Dislocation Velocities, Dislocation Densities and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals // Journal of Applied Physics, 1959.- V. 30, N 2.- P. 129-144.
510. Gilman J.J., Jonston W.G. Dislocations in Lithium Fluoride Crystals // Solid State Physics, 1962. - V. 13. - P. 147 - 222.
511. Малов Ю.В., Рожанский В.Н. Исследование дислокационной структуры кремния, деформированного на стадии легкого скольжения // Физика твердого тела, 1967. - Т. 9, N 4. - С. 1028 - 1037.
512. Колупаева С.Н., Вихорь Н.А., Коротаева Н.В., Попов Л.Е. Движение дислокаций при формировании полосы кристаллографического скольжения // Физика металлов и металловедение, 1995. - Т. 80, N 4. - С. 51 - 57.
513. Бахрушин В.Є., Ольховий В.О. Закономірності формування ліній ковзання у кремнієвих епітаксійних композиціях// Вісник Запорізького державного університету. Фізико-математичні та біологічні науки, 1999. - № 2. - С. 162 - 164.
514. Бахрушин В.Е., Ольховой В.А. Формирование линий скольжения в кремниевых структурах // Известия вузов. Цветная металлургия, 1987. - N 1.
515. Бахрушин В.Е., Ольховой В.А. Особенности дислокационной структуры слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния // Неорганические материалы, 1997. - Т. 33, N 11. - С. 1291 - 1293.
516. Правдина О.В. Физико-технологическое моделирование процессов формирования монокристаллов и пленок полупроводников. Автореферат дисс. канд. техн. наук. - Херсон: ХИИ, 1992. - 24 с.
517. Исследование линейных дефектов в эпитаксиальных структурах кремния / Юшков Ю.В., Борисова Т.А., Бароненкова Р.П. и др. // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - М.: ГИРЕДМЕТ, 1975. - Т. 65. - С. 66 - 69.
518. Федотов А.К., Мазаник А.В. Роль преципитатов кислорода в формировании электрической активности крупномасштабных дефектов в кремнии/ Материалы 2 Российской

- конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 119 - 120.
519. Влияние неравновесных собственных точечных дефектов на образование электрически активных центров в кремниевых р-п структурах при термообработке / Выжигин Ю.Н., Соболев Н.А., Грессеров Б.Н., Шек Е.И. // Физика и техника полупроводников, 1992. - N 11. - С. 1938 - 1943.
  520. Берман Л.С., Коган Ш.М. Применение фотоэлектрической спектроскопии для оценки качества полупроводниковых материалов // Физика и техника полупроводников, 1987. - Т. 21, N 9. - С. 1537 - 1555.
  521. Воронкова Г.М., Зуев В.В., Кирюхин А.Д., Якубовский К.В. Влияние вольфрамового покрытия на электрофизические свойства кремния после термообработки при 1100 °С // Известия Вузов. Сер. Физика, 1996. - N 5. - С. 42 - 46.
  522. Глубокие уровни в n-Si, вводимые при высокотемпературном газовом травлении / Омеляновская Н.М., Итальяненок А.Г., Краснобаев Л.Я. и др. // Физика и техника полупроводников, 1989. - Т. 23, N 8. - С. 1503 - 1505.
  523. Эффекты в полупроводниках при введении неравновесных вакансий / Итальянцев А.Г., Краснобаев Л.Я., Кузнецов А.Ю. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1989. - Вып. 4 (241). - С. 43 - 48.
  524. Глубокие уровни термодиффектов в высокоомном особо чистом кремнии / Вербицкая Е.М., Еремин В.К., Иванов А.М., Строкан Н.Б. // Физика и техника полупроводников, 1992. - Т. 26, N 11. - С. 1962 - 1970.
  525. Глубокие уровни, связанные с пересыщением кремния собственными точечными дефектами в процессе его термообработки / Выжигин Ю.В., Грессеров Б.Н., Соболев Н.А., Шек Е.И. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6. - С. 12 - 15.
  526. Влияние высокотемпературной обработки на образование рекомбинационно активных центров в кремнии / Крюков В.Л., Соколов Н.В., Фурманов Г.П., Чешуина С.Е. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6. - С. 3 - 5.
  527. Влияние термообработки на электрофизические свойства кремния / Крюков В.Л., Кемерюк А.Г., Фурманов Г.П. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1990. - N 1. - С. 49 - 52.
  528. Кремниевые супервысоковольтные приборы: проблемы, пути решения / Астрова Е.В., Волле В.М., Воронков В.Б. и др. // Электротехника, 1989. - N 2. - С. 70 - 72.
  529. Иглицын М.И., Данковский Ю.В., Левинзон Д.И. Изменение электрофизических параметров высокоомного кремния в зависимости от условий термоотжига // Научные труды ГИРЕДМЕТ. - Т. 51. - М.: Металлургия, 1974. - С. 85 - 90.
  530. Глубокие уровни в термообработанном нейтронно легированном кремнии / Воевода Г.П., Дубовой В.К., Литовченко П.Г. и др. // Легированные полупроводниковые материалы. - М.: Наука, 1985. - С. 5 - 9.
  531. Влияние технологических условий на генерацию собственных точечных дефектов в кремнии / Выжигин Ю.Б., Грессеров Б.Н., Соболев Н.А., Шек Е.И. // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6 (260). - С. 7 - 12.
  532. Рекомбинационные характеристики кремниевых эпитаксиальных структур / Борисова Т.А., Дмитриева Л.П., Казакевич Л.А., Филиппов И.М. // Перспективные материалы твердотельной электроники. Твердотельные преобразователи в автоматике и робототехнике. - Ч. 1, Минск: БелНИИИТИ, 1990. - С. 11 - 12.
  533. Проведение сопоставительных измерений основных характеристик эпитаксиальных структур кремния / Виноградова Г.И., Ипполитова Г.К., Соловьева Е.В., Федоров В.В. // Получение полупроводниковых материалов для новой техники: Сб. науч. трудов ГИРЕДМЕТ. - Т. 124. - М.: ГИРЕДМЕТ, 1984. - С. 111 - 115.

534. Перестройка дефектов в кремнии под действием электронов подпороговых энергий / Винецкий В.Л., Манойло М.А., Матвийчук А.С. и др. // Известия вузов. Физика, 1990. - Т.33, N 6. - С. 32 - 37.
535. Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Токарев В.П. Влияние термической обработки на свойства кремниевых эпитаксиальных структур // Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6 (260). - С. 5 - 7.
536. Влияние термической обработки на структуру и свойства высокоомных эпитаксиальных слоев кремния / Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Саенко О.В. и др. // Цветные металлы 1995, N 4. - С. 60 - 62.
537. Авгуцевич Б., Будишевский Ю.Д., Высоцкий И.А. Сравнительный анализ используемых в производстве эпитаксиальных структур СВЧ измерителей // Тезисы докладов 6-й Всес. конф. "Аналитические методы исследования материалов и изделий микроэлектроники". - Кишинев: Мезон, 1991. - С. 16 - 17.
538. Alexander H. Changes in Electrical Properties of Silicon Caused by Plastic Deformation // In "Point and Extended Defects in Semiconductors / Ed. by G.Benedek, A.Gavallini, W.Schroter. NATO ASI Series. Series : Physics. - V. 202, Plenum Press: New York & London, 1989. - P. 51 - 63.
539. Стороженко А.И., Вервыка А.В., Шухина И.Е. Высокотемпературная обработка кремниевых подложек в водородной среде // Компоненты и материалы электронной техники. - Киев : УМК ВО, 1989. - С. 46 - 52.
540. Сладков И.Б., Тучкевич В.В. Эпитаксиальное осаждение кремния сильнолегированного бором // Физика и техника полупроводников, 1970. - Т. 4, N 12. - С. 2383 - 2384.
541. Бахрушин В.Е., Галкин П.Н., Токарев В.П. Получение и свойства высокоомных автоэпитаксиальных слоев кремния / Тез. докл. научно-технической конференции "Перспективные материалы твердотельной электроники. Твердотельные преобразователи в автоматике и робототехнике. - Минск, БелНИИНТИ, 1990, ч. 1. - С. 17 - 18.
542. Правдина О.В. Особенности процесса водородного восстановления трихлорсилана в присутствии паров воды // Компоненты и материалы электронной техники. - Киев: УМК ВО, 1989. - С. 4 - 12.
543. Влияние высоковакуумного высокотемпературного отжига на структуру и свойства монокристаллов ниобия высокой чистоты / Елютин А.В., Шишков В.В., Вороненко Л.И. и др. // Научные труды ГИРЕДМЕТ.- М.; ОНТИ ГИРЕДМЕТ, 1982. - Т. 114. - С. 3 - 7.
544. Хэфни Абдель Халек. Исследование кинетики образования вакансионных скоплений в приповерхностном слое металла. Автореферат дисс. канд. физ. - матем. наук. - М.: МГУ, 1973. - 15 с.
545. Бахрушин В.Е., Новиков А.В., Павлов Ю.А. Влияние примесей замещения на модуль нормальной упругости ниобия // Известия вузов. Черная металлургия, 1985. - N 11. - С. 142.
546. Бахрушин В.Е., Цыганок Д.В., Янус А.В. Влияние внешних воздействий на электрофизические свойства слаболегированных кристаллов и эпитаксиальных слоев кремния // Деп. в ДНТБУ, 29.05.1996, N 1322 - УК96.
547. Бахрушин В.Е., Криворучко В.Н., Янус А.В. Влияние внешних воздействий на электрофизические свойства слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев кремния // Придніпровський науковий вісник. Технічні науки, 1997. - N 25(36). - С. 5 - 10.
548. Рытова Н.С. О пассивации электрически активных центров в полупроводниках нейтральным атомарным водородом // Физика и техника полупроводников, 1991. - Т. 25, вып. 2. - С. 316.

549. Юнусов М.С., Каримов М., Джалепов М.А. К вопросу о стабилизации электрофизических свойств в компенсированном кремнии при облучении  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ // Физика и техника полупроводников, 2001. - Т. 35, № 3. - С. 317 - 320.
550. Еремин В.К., Иванов А.М., Строкан Н.Б. Процессы радиационной деградации кремниевых детекторов  $\alpha$ -частиц// Электронная техника. Сер. Материалы, 1991. - Вып. 6. - С. 42 - 45.
551. Об измерении времени жизни неосновных носителей тока в р-і-п структурах/ Бойченко Б.Л., Кулинич А.Г., Николашин Ж.П. и др.// Диэлектрики и полупроводники. К.: Вища школа, 1980.- Т. 18.- С. 49 - 51.
552. Конакова Р.В., Шуман В.В. Поведение центров рекомбинации в кремнии при термообработке/ Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1970. - Вып. 5 (55). - С. 66 - 69.
553. Левинзон Д.И., Желудев Г.К., Хрипко С.Л. Геттерирование в кремниевых пластинах пленочными покрытиями // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С. 256.
554. Левинзон Д.И., Желудев Г.К., Хрипко С.Л. Комбинированное геттерирование в кремниевых монокристаллических структурах // Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния.- М.: МИСиС, 1996. - С. 257.
555. Гротте А.М., Жидченко В.С., Пересунько С.П., Шевченко Е.С. // В кн. "Диэлектрики и полупроводники". - Вып. 19. Киев.: Вища школа, 1981. - С. 63 - 67.
556. Верховский Е.И. Методы геттерирования примесей в кремнии // Обзоры по электронной технике. Сер.2. Полупроводниковые приборы, 1981. - Вып. 8 (838). - С. 1 - 48.
557. Meek R.L., Seidel T.E., Cullis A.G. Diffusion and Gettering of Au and Cu in Silicon // Journal of Electrochemical Society, 1975. - V. 122, N 6. - P. 786 - 794.
558. Gettering Mechanisms in Silicon / Polignano M.L., Cerofolini G.F., Bender H., Claeys C. // J.Appl.Phys., 1988. - V. 64, N 2. - P. 869 - 876.
559. Геттерная технология формирования "солнечного" кремния/ Литовченко В.Г., Ефремов А.А., Романюк Б.Н., Попов ВТ.// Материалы второй Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния (Кремний-2000). М.: МИСиС, 2000. - С. 286 - 287.
560. Бахрушин В.Е., Янус А.В. Статистико-термодинамический анализ эффективности геттерирования быстродиффундирующих примесей в полупроводниковых структурах // Придніпровський науковий вісник. Технічні науки, 1997. - N 25(36). - С. 11 - 15.
561. Александров О.В., Афонин Н.Н. Неравновесная сегрегация фосфора в системе диоксид кремния - кремний// ФТП, 1998. - Т. 32, № 1. - С. 19 - 23
562. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1985. - 264 с.
563. Воробьев Ю.В., Добровольский В.Н., Стриха В.И. Методы исследования полупроводников. Киев: Выща школа, 1988. - 125 с.
564. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. - М.: Высшая школа, 1987. - 239 с.
565. Методические указания к лабораторному практикуму "Измерение электрофизических параметров материалов", ч. 2 / Сост. Бойченко Б.Л., Кулинич А.Г. - Запорожье: ЗГУ, 1990. - 51 с.
566. Зотов Л.В., Петровский В.И. Определение параметров эпитаксиальных слоев КОЭС в условиях экранирования Дебая // Заводская лаборатория, 1990.- Т. 56, N 2. - С. 53 - 58.
567. Коутный Й, Кудлак Я., Миклушек Я. Технология серийного производства транзисторов и полупроводниковых диодов. М.: Энергия, 1968. - 280 с.

568. Пека Г.П., Коваленко В.Ф., Куценко В.Н. Люминесцентные методы контроля параметров полупроводниковых материалов и приборов. - Киев: Техніка, 1986. - 152 с.
569. Методические указания к лабораторному практикуму "Измерение электрофизических параметров материалов", ч. 1 / Сост. Бойченко Б.Л., Кулинич А.Г. - Запорожье: ЗГУ, 1990. - 43 с.
570. Бахрушин В.Е., Пятигорец Р.А. Построение и анализ ИК спектров при отражении от кремниевых эпитаксиальных структур // Известия вузов. Материалы электронной техники, 1998. - N 2. - С. 34 - 36.
571. Schumacher K.L., Whitney R.L. Photoluminescence Characterization of Ultrahigh Purity Silicon // J. Electron. Mater., 1989. - v. 18, N 6. - P. 681 - 688.
572. Michio Tajima. Photoluminescence Analysis of Donor and Acceptor Impurities in Silicon // The 9-th Int. Conf. on Crystal Growth, 1989. Abstracts, Sendai, Japan, 1989. - P. 78.
573. Полевые транзисторы на арсениде галлия. Принципы работы и технология изготовления/ Под ред. Ди Лоренцо Д.В., Канделуола Д.Д., М.: Радио и связь, 1988. - 496 с.
574. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г., Федорченко И.Н. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенграфия. - М.: Металлургия, 1990. - 262 с.
575. U. Bonse. // In XVI Congress of the International Union of Crystallography. Collected Abstracts. Beijing, China, 21 - 29 August 1993. - P.1.
576. Эпитаксиальные слои кремния, полученные кристаллизацией из растворов-расплавов на основе олова/ Бринкевич Д.И., Казючиц Н.М., Крюков В.Л. и др.// Неорганические материалы, 1992. - Т. 28, № 3. - С. 472 - 475.
577. Высокотемпературные транспортные процессы при совместной диффузии алюминия и фосфора в кремнии/ Орлов А.Н., Лагун М.М., Левкина Т.М., Сомов А.И.// Неорганические материалы, 1992. - Т. 28, № 3. - С. 476 - 479.
578. Факторы, влияющие на дефектообразование при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии/ Гроза А.А., Заславский Ю.И., Литовченко П.Г. и др.// Легированные полупроводниковые материалы. М.: Наука, 1985. - С. 212 - 215.
579. Образование и разрушение термодоноров II в кристаллах кремния с высоким содержанием углерода/ Бабич В.М., Баран Н.П., Доценко Ю.П. и др.// Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1988. - Т. 24, № 1. - С. 193 - 197.
580. Вервыка А.В., Жемчужина Е.А., Кузнецов А.С. Некоторые особенности получения легированных эпитаксиальных слоев германия хлоридно-водородным методом// Научные труды ГИРЕДМЕТ. М.: Металлургия, 1974. - Т. 51. - С. 120 - 126.
581. Максимов С. К. Электронная микроскопия высокого разрешения в исследованиях процессов дефектообразования в полупроводниковых кристаллах// Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. - Т. XVI. - С. 206 - 216.
582. Веселовская Н.В. Влияние условий выращивания бездислокационных кристаллов кремния на образование микродефектов. Автореферат дисс. канд. физ.-матем. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1984. - 19 с.
583. Талипов Ф.М., Бахадырханов М.К. Влияние термообработки на свойства кремния, легированного никелем// Неорганические материалы, 1992. - Т. 28, № 2. - С. 283 - 287.
584. Эпитаксиальные структуры на основе кремния с добавлением редкоземельных и изо-валентных примесей/ Бринкевич Д.И., Петров В.В., Просолович В.С., Янковский Ю.Н.// Материалы 2-й Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам получения легированных кристаллов кремния. М.: МИСиС, 2000. - С. 202 - 203.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Слаболегированные монокристаллы и слаболегированные монокристаллические слои многослойных композиций	6
2. Термодинамическая теория разбавленных твердых растворов	9
2.1. Основные положения термодинамической теории твердых растворов	9
2.2. Влияние примесно-дефектного взаимодействия на термодинамические свойства слаболегированных кристаллов	14
2.3. Термодинамика разбавленных твердых растворов на основе полупроводниковых кристаллов	29
3. Примесно-дефектное взаимодействие в слаболегированных кристаллах	40
3.1. Взаимодействие примесей и дефектов в кремнии	40
3.2. Взаимодействие примесей и его влияние на свойства твердых растворов системы Si-Ge, O	46
3.3. Взаимодействие примесных атомов со структурными дефектами в слаболегированных кристаллах	54
3.4. Примесно-дефектное взаимодействие и его влияние на свойства твердых растворов внедрения на основе ниобия	65
4. Примесно-дефектная подсистема и свойства слаболегированных монокристаллов кремния, получаемых методами Чохральского и бестигельной зонной плавки	80
5. Получение и свойства слаболегированных эпитаксиальных слоев кремния	98
5.1. Осаждение эпитаксиальных слоев кремния из газовой фазы	98
5.2. Кинетика и механизм роста при газофазном осаждении эпитаксиального слоя	102
5.3. Особенности автолегирования при росте слаболегированных автоэпитаксиальных слоев кремния	116
5.4. Альтернативные методы эпитаксиального осаждения кремния	120
5.5. Метод прямого сращивания (термокомпрессионного соединения) кремниевых пластин	124
5.6. Получение высокоомных кристаллов и слоев кремния путем компенсации электрически активных примесей	125
6. Роль фоновых примесей в формировании переходной области слаболегированных слоев многослойных композиций	128
6.1. Влияние фоновых примесей на формирование концентрационной переходной области кремниевых композиций	128
6.2. Влияние приповерхностного загрязненного слоя подложки на формирование концентрационной переходной области кремниевых композиций	139
6.3. Экспериментальное исследование закономерностей формирования прослоек с проводимостью противоположного типа в кремниевых n <sup>+</sup> -p и германиевых p <sup>+</sup> -p эпитаксиальных композициях	143
6.4. Влияние фонового кислорода на формирование профиля искажений кристаллической решетки в кремниевых эпитаксиальных композициях	150
7. Структурное совершенство слаболегированных эпитаксиальных слоев кремния	155
7.1. Основные типы структурных дефектов эпитаксиальных слоев кремния	155
7.2. Линии скольжения в кремниевых эпитаксиальных композициях	168
8. Влияние высокотемпературных обработок на свойства слаболегированных слоев кремниевых композиций	181

8.1. Изменение электрофизических свойств слаболегированных монокристаллов и монокристаллических слоев кремния при высокотемпературных обработках	181
8.2. Время жизни неравновесных носителей заряда и геттерирование быстро диффундирующих примесей в слаболегированных автоэпитаксиальных слоях кремния	195
9. Методы исследования слаболегированных слоев кремниевых композиций	201
Литература	214
Оглавление	246

**Бахрушин Владимир Евгеньевич**  
**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛАБОЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ**  
**МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**Монография**

Рекомендовано к печати Ученым Советом ГУ "ЗИГМУ"

Ответственный редактор – д.ф.-м.н., профессор А.Н. Горбань  
Корректор – М.В. Стасик  
Компьютерная верстка – И.В. Голомб

Сдано в набор 25.05.2001. Подписано в печать 27.06.2001.  
Формат 60×84/16. Бумага типограф. № 2. Усл.-печат. лист. 14,4  
Учет.-издат. лист. 30,0. Гарнитура Times. Печать высокая.  
Тираж 300 экз. Заказ № РГ02-01

Гуманитарный университет  
«Запорожский институт государственного  
и муниципального управления»

Издательский отдел ГУ «ЗИГМУ»  
69002 г. Запорожье, ул. Жуковского 70-б  
тел. (0612) 63-99-73