

Ю. С. Оселедчик, О. К. Головка*

Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя, Україна

**e-mail: akgolovko@mail.com*

ОПТИЧНО НЕАКТИВНІ АТОМИ КИСНЮ В МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Impurity concentration change of oxygen atoms along silicon single crystals is investigated. The concentration of oxygen atoms is measured by a standard technique of infrared absorption that is sensitive only to oxygen atoms, which are in an interstitial position in a silicon crystal lattice. It is shown that the concentration of interstitial oxygen atoms in a single crystal is lower than the total concentration of this impurity. An algorithm for the evaluation of optically inactive oxygen atom concentration is proposed. Such atoms form chemical bonds with atoms of silicon or other impurities when entering various complexes and atomic microgroups. The evaluation has shown that optically inactive atom concentration grew in 7 times in the tail part of a single crystal in comparison with its initial part. Such results of the performed evaluations indicate the activation of complex formation processes in a silicon single crystal at the final stage of growing it by the Czochralski method. It is suggested that the formation of complexes becomes more active owing to the essential change of the ratio between the concentrations of various impurities in silicon melt during its directed crystallization.

Keywords: optically inactive atom, oxygen, silicon, single crystal, mathematical model.

Досліджено зміну концентрації атомів домішки кисню вздовж монокристалів кремнію. Концентрацію атомів кисню вимірювали за стандартною методикою інфрачервоного поглинання, яка чутлива тільки до атомів кисню, що знаходяться в кристалічній решітці кремнію в міжвузловому положенні. Показано, що концентрація міжвузлових атомів кисню в монокристалі нижча за повну концентрацію цієї домішки. Запропоновано алгоритм оцінювання концентрації оптично неактивних атомів кисню. Такі атоми утворюють хімічні зв'язки з атомами кремнію або інших домішок при входженні до різноманітних комплексів і атомних мікрогруп. Оцінювання показало, що концентрація оптично неактивних атомів кисню зростає у 8 разів у хвостовій частині монокристала порівняно з його початковою частиною. Такі результати зроблених оцінок свідчать про активізацію процесів комплексоутворення в монокристалі кремнію на кінцевій стадії його вирощування за методом Чохральського. Висловлено припущення, що утворення комплексів активізується внаслідок суттєвої зміни співвідношення між концентраціями різних домішок у розплаві протягом його спрямованої кристалізації.

Ключові слова: оптично неактивний атом, кисень, кремній, монокристал, математична модель.

Исследовано изменение концентрации атомов примеси кислорода вдоль монокристаллов кремния. Концентрацию атомов кислорода измеряли по стандартной методике инфракрасного поглощения, которая чувствительна только к атомам кислорода, находящимся в кристаллической решётке кремния в межвузельном положении. Показано, что концентрация межвузельных атомов кислорода в монокристалле ниже полной концентрации атомов этой примеси. Предложен алгоритм оценки концентрации оптически неактивных атомов кислорода. Такие атомы образуют химические связи с атомами кремния или других примесей при вхождении в разнообразные комплексы и атомные микрогруппировки. Оценка показала, что концентрация оптически неактивных атомов кислорода возрастает в 7 раз в хвостовой части монокристалла по сравнению с его начальной частью. Такие результаты сделанных оценок свидетельствуют об активизации процессов комплексообразования в монокристалле кремния на конечной стадии его выращивания по методу Чохральского. Высказано предположение, что образование комплексов активизируется вследствие существенного изменения соотношения между концентрациями различных примесей в расплаве в процессе его направленной кристаллизации.

Ключевые слова: оптически неактивный атом, кислород, кремний, монокристалл, математическая модель.

1. Вступ

Кисень є фоною домішкою в монокристалах кремнію, що вирощуються за методом Чохральського. До монокристалу вона переходить з розплаву кремнію під час вирощування. Основне джерело надходження кисню в розплав – часткове розчинення кварцового тигля в рідкому кремнії, другорядне – сировина, тобто полікристалічний кремній напівпровідникової чистоти та скрап – відходи після відрізання від вирощених монокристалів кремнію марочної частини.

У кристалічній решітці кремнію атоми кисню розміщуються в міжвузлових положеннях і є електрично нейтральними. Такі атоми кисню в кремнії призводять до появи смуги поглинання в області довжини хвилі $\lambda \approx 9,1$ мкм, а їхня концентрація пропорційна коефіцієнту поглинання в максимумі цієї смуги. Промислові виробники та споживачі монокристалів кремнію вимірюють концентрацію домішки кисню в них за міжнародною стандартною методикою інфрачервоного поглинання з використанням інфрачервоного спектрометра з Фур'є-перетворенням [1]. Таким чином, фактично фіксується концентрація тільки оптично активних атомів кисню. Однак частина атомів кисню випадає з твердого розчину під час поступового остигання монокристалу кремнію в процесі його вирощування за методом Чохральського та при наступних термообробках в технологіях мікроелектроніки. Такі атоми беруть участь в утворенні різноманітних атомних комплексів та мікрогрупвань і є оптично неактивними.

Відомо [2], що домішка кисню суттєво впливає на поведінку термодонорів у кремнії, а кисневі комплекси – на час життя нерівноважних носіїв заряду та на інші параметри монокристалів кремнію. Концентрація, стан і розподіл атомів кисню у монокристалі кремнію визначає його якість для використання в мікроелектронних або фотовольтаїчних приладах. Тому дослідження поведінки атомів кисню в монокристалі кремнію в процесі його вирощування за методом Чохральського актуально для створення теоретичних засад і практичних умов управління його якістю.

Мета даної роботи – за даними вимірювання методом інфрачервоного поглинання концентрації кисню в монокристалах кремнію за допомогою математичного моделювання оцінити частину тих атомів кисню, які є оптично неактивними внаслідок входження до складу різноманітних хімічних комплексів і атомних мікрогрупвань.

2. Моделювання розподілу атомів кисню в процесі вирощування монокристалу кремнію

При кристалізації розплаву розподіл домішки між рідкою та твердою фазами характеризують ефективним коефіцієнтом розподілу k

$$k = C_m/C_p, \quad (1)$$

де $C_{m\delta}$, C_p – концентрація домішки в твердій та рідкій фазах, відповідно.

У фізиці та матеріалознавстві напівпровідників концентрацію виражають об'ємною величиною N – кількістю частинок в 1 см^3 . Враховуючи неоднаковість густини кристалічного кремнію $\gamma_{m\delta}$ та його розплаву γ_p , з (1) отримаємо:

$$k = \frac{N_{m\delta} \cdot \gamma_p}{N_p \cdot \gamma_{m\delta}}, \text{ або } N_{m\delta} = \frac{\gamma_{m\delta}}{\gamma_p} \cdot k N_p, \quad (2)$$

де $N_{m\delta}$, N_p – концентрація атомів кисню в твердій та рідкій фазах, відповідно.

Залежно від кінетики кристалізації ефективний коефіцієнт розподілу домішки кисню для кремнію має величину в інтервалі $0,5 \leq k \leq 1$, де $0,5 = k_0$ – коефіцієнт розподілу кисню при кристалізації кремнію в рівноважних умовах. У промислових умовах концентрація домішки вимірюється в монокристалі після завершення процесу вирощування. Виміряти ж концентрацію домішок U розплаві протягом процесу вирощування неможливо.

Тому в роботі [3] було запропоновано математичну модель масообміну кисню між рідкою та твердою фазами кремнію, яка ґрунтується на рівнянні балансу цієї домішки протягом усього процесу кристалізації. Модель має вигляд:

$$\frac{f_1(g, N_{m\delta})}{k} + f_2(g, R, r, v_\delta) \cdot v_{розч} - f_3(g, R, r, v_\delta) \cdot v_{випар} = \int_0^g N_{m\delta}(g) dg, \quad (3)$$

де g – частина закристалізованого розплаву, R – радіус кварцового тигля, м; r – радіус вирощуваного монокристала, м; v_δ – швидкість витягування монокристала з розплаву, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$; $v_{розч}$ – швидкість розчинення кварцу тигля в розплаві кремнію, $\text{ат} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $v_{випар}$ – швидкість випаровування з поверхні розплаву атомів кисню в складі молекул монооксиду кремнію SiO , $\text{ат} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Технологічні параметри R , r , v_δ відомі для конкретного процесу вирощування, використовуємо величини $v_{розч}$, $v_{випар}$, що були визначені за експериментальними даними в [3]. Підставляючи в (3) ці дані, за експериментальною залежністю $N_{m\delta}(g)$ можна визначити величину k на різних етапах процесу вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського. Якщо в експерименті величина $N_{m\delta}$ вимірюється за стандартною методикою інфрачервоного поглинання, то як вже було зазначено вище, отримані величини $N_{m\delta}(g)$ та k стосуються тільки оптично активних атомів кисню. У подальшому позначимо їх як $N_{m\delta(a)}(g)$ та $k_a(g)$, а концентрацію оптично неактивних атомів кисню – як $N_{m\delta(n)}(g)$.

Згідно з класичною теорією спрямованої кристалізації [4] (до якої належить метод Чохральського) концентрація домішки в рідкій фазі змінюється протягом кристалізації за законом

$$N_p(g) = N_0(1 - g)^{k-1}, \quad (4)$$

де N_0 – концентрація домішки в рідкій фазі до початку кристалізації.

Для визначення ефективного коефіцієнта розподілу всіх атомів кисню k (оптично активних плюс неактивних) розглянемо їхній розподіл між рідкою та твердою фазами на початку вирощування монокристала при $g = 0,01$. Повну концентрацію атомів кисню (оптично активних разом із оптично неактивними) у вихідному розплаві N_0 визначаємо як суму декількох складових: у вихідній сировині $N_{сир} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; атомів, що надійшли до розплаву кремнію внаслідок часткового розчинення кварцу тигля на момент $g = 0$, $N_{розч}(0)$; тих, що

випарувалися з розплаву в формі монооксиду кремнію SiO на момент $g = 0$, $N_{вип}(0)$:

$$N_{розч}(0) = v_{розч} \cdot S_{тигль} \cdot t; \quad N_{вип}(0) = v_{розч} \cdot S_{нов.розпл} \cdot t, \quad (5)$$

де $S_{тигль}$ – площа поверхні кварцового тигля, яка контактує з розплавом, м²; $S_{нов.розпл}$ – площа вільної поверхні розплаву, м²; t – час витримки розплаву до початку кристалізації, с, тобто при $g = 0$.

Із виразів (2) і (3) знаходимо:

$$N_{m\epsilon(a)}(g) = \frac{\gamma_{m\epsilon}}{\gamma_p} \cdot k_a \cdot N_p(g) = \frac{\gamma_{m\epsilon}}{\gamma_p} \cdot k_a \cdot N_0(1-g)^{k-1};$$

$$k = 1 + \frac{\log \frac{N_{m\epsilon(a)} \cdot \gamma_p}{N_0 \cdot k_a \cdot \gamma_{m\epsilon}}}{\log(1-g)}. \quad (6)$$

Припускаємо, як це впливає з теорії спрямованої кристалізації [4], що $k(g) = const$. Далі з (2) знаходимо:

$$k = \frac{N_{m\epsilon(a)}(g) + N_{m\epsilon(n)}(g)}{N_p(g)} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{m\epsilon}} = k_a + \frac{N_{m\epsilon(n)}}{N_p(g)} \cdot \frac{\gamma_p}{\gamma_{m\epsilon}},$$

звідки:

$$N_{m\epsilon(n)} = \frac{\gamma_{m\epsilon}}{\gamma_p} \cdot (k - k_a) \cdot N_p(g). \quad (7)$$

Після підстановки в (7) виразів (1) і (2) визначимо частину оптично неактивних атомів кисню від загального вмісту кисню в монокристалі:

$$\frac{N_{m\epsilon(n)}(g)}{N_{m\epsilon}(g)} = \left(1 - \frac{k_a}{k}\right) 100\%. \quad (8)$$

3. Результати досліджень та їх аналіз

Досліджено вміст домішки кисню в трьох монокристалах кремнію із кристалографічною орієнтацією $\langle 100 \rangle$ діаметром 135 мм, вирощених за методом Чохральського в промислових умовах. Концентрацію кисню $N_{m\epsilon(a)}$ визначали в шайбах, що були вирізані на відстані x від верхнього перетину циліндричної частини монокристала. Узагальнені результати $N_{m\epsilon(a)}$ по трьох монокристалах наведені на рис. 1, а. За даними рисунка 1 та моделі (3) визначено залежність $k_a(g)$ (рис. 1, б – крива 2), а за (6) – оцінено значення ефективного коефіцієнта розподілу всіх атомів кисню (оптично активних разом із оптично неактивними) k (рис. 1, б – пряма 1). Можна бачити, що ефективний коефіцієнт розподілу оптично активних атомів k_a менше за k і протягом процесу кристалізації далі зменшується. Ці факти свідчать, що концентрація оптично активних атомів кисню менша за повну концентрацію домішки кисню в монокристалі кремнію. Розрахована по моделі (8) частка електрично неактивних атомів кисню від загального вмісту кисню в монокристалі на протязі процесу кристалізації збільшується від 1 % до 8 % (рис.2). Перехід все більшої частини атомів кисню в оптично неактивний стан свідчить про посилення процесів комплексоутворення. Імовірно, це пов'язано з тим, що, як було показано раніше [5, 6], протягом спрямованої кристалізації розплаву в ньому змінюється співвідношення концентрацій різних домішок.

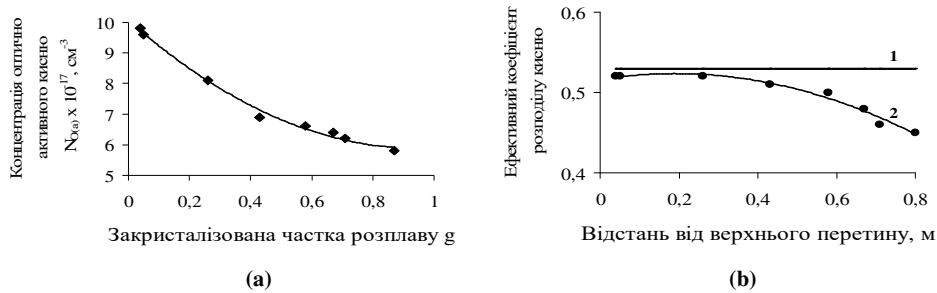


Рис. 1. Розподіл концентрації оптично активних атомів домішки кисню вздовж монокристалів кремнію (а). Ефективний коефіцієнт розподілу всіх атомів кисню (1) та оптично активних атомів кисню (2) (б).

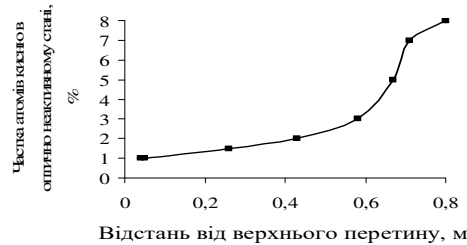


Рис. 2. Розподіл частини оптично неактивних атомів кисню від загальної концентрації домішки кисню вздовж монокристалів кремнію.

4. Висновки

Розроблено математичну модель, за якою оцінено частину атомів кисню в монокристалі кремнію, які не беруть участь в інфрачервоному поглинанні через утворення хімічних зв'язків при входженні в різноманітні комплекси й атомні мікрогрупвання. Показано, що частина оптично неактивних атомів кисню від початкового до кінцевого етапу процесу кристалізації збільшується у вісім разів. Отримані результати свідчать про різке посилення процесів комплексоутворення в монокристалі кремнію за участю атомів кисню протягом спрямованої кристалізації. Найімовірніша причина цього явища – суттєва зміна співвідношення концентрацій різних домішок у розплаві внаслідок неоднаковості їх коефіцієнтів розподілу між рідкою та твердою фазами кремнію.

Бібліографічні посилання

1. ASTM Test method for interstitial atomic oxygen content of silicon by infrared absorption (F1188-00).
2. Babich, V. M. Oxygen in Silicon Monocrystals [Text] / V. M. Babich, N. I. Bletska, E. F. Venger. – Kiev: Interpress LTD, 1997. – 233 p.
3. Shvets, E. J. Research mass exchange of oxygen in the course of silicon single crystal growth by Chohralsky method [Text] / E. J. Shvets, Ju. V. Golovko // Theory and Practice of Metallurgy. – 2008. – No. 4 – 5 (65). – P. 3–7.
4. Pfann, W. G. Zone Melting [Text] / William G. Pfann. – New York–London–Sydney: John Wiley & Sons Inc., 1966. – 257 p.
5. Shvets, E. J. Influence of an iron impurity on complexes formation in the course of silicon single crystal growth [Text] / E. J. Shvets, Ju.V. Golovko / Metallurgy. The Collection of Proceedings of Zaporozhye State Engineering Academy. – Zaporozhye: ZSEA. – 2012. – No. 1 (26). – P. 121–125.

Received 15.05.2016