

ФОРМУВАННЯ І ТРАНСФОРМАЦІЯ МІКРОДЕФЕКТІВ У БЕЗДИСЛОКАЦІЙНИХ МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Представлені експериментальні результати досліджень ростових мікродофектів у бездислокаційних монокристалах кремнію, які було отримано методом безтигельної зонної плавки. У результаті вивчення нелегованих кристалів фіксованого діаметру, вирощених у вакуумі, було виявлено механізм утворення і трансформації первинних ростових мікродофектів. Зроблено висновки щодо фізичної природи мікродофектів, а також про особливості їхніх перетворень під час різноманітних технологічних впливів.

The experimental results of researches of grown-in microdefects in dislocation-free silicon monocrystals grown by floating zone method are represented. In result of study of non doped fixed diameter crystals grown in vacuum the mechanism of formation and transformation primary grown-in microdefects was revealed. The conclusions about a physical nature of microdefects and also about features of their transformations during various technological effects are made.

Вступ

Рівень технології напівпровідникових матеріалів у значній мірі визначає розвиток сучасної електронної техніки. Завдяки подальшій мініатюризації напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем висуваються усе більш високі вимоги до однорідності і структурної досконалості напівпровідникових матеріалів.

Слід зазначити, що якщо такі структурні недосконалості як лінійні дислокації, дефекти пакування і преципітати домішок досить добре вивчені, то цього, на жаль, не можна стверджувати у відношенні, так званих, ростових мікродофектів, які виявляються в бездислокаційних монокристалах кремнію і утворення яких обумовлено пересиченням твердого розчину точковими дефектами при його кристалізації. Хоча дослідження ростових мікродофектів ведуться більше 30 років, основні закономірності їхнього утворення цілком не встановлені і не систематизовані.

У даній статті зроблена спроба частково заповнити зазначену прогалину на основі узагальнення великої кількості експериментальних результатів, отриманих за допомогою оптичної і електронної мікроскопії, рентгенівської топографії. Основна увага зосереджена на з'ясуванні фізико-хімічної природи мікродофектів, механізмів їхньої трансформації і розгляді можливої моделі зародження.

Дослідження фізичної природи мікродофектів

Уперше мікродофекти, що спостерігалися різними дослідниками у другій половині 60-х рр., були досить точно і повно класифіковані за картинами селективного травлення у роботі [1]. Поряд з смугастим характером розподілу *A*- і *B*-мікродофектів були виявлені картини щодо рівномірного розподілу *A*-мікродофектів (низькі швидкості росту), а також виявлені *C*-мікродофекти (області рівномірного розподілу у вигляді кілець або замкнутих контурів неправильної форми) і *D*-мікродофекти (рівномірно розподілені, в основному, у центрі кристала). *C*- і *D*-мікродофекти утворюються при підвищених швидкостях росту.

Пізніше у 1981 р. автори роботи [2] на основі даних селективного травлення і домішкового декорування, припустили, що виявлені ними мікродофекти мають вакансійну природу, і назвали їх також *D*-мікродофектами. Використання двох класифікацій у публікаціях створює визначену термінологічну плутанину, тим більше, що і вакансійні мікродофекти і *D*-мікродофекти спостерігаються спільно у рівномірному розподілі. Однак, як буде показано надалі, ніякого принципового розходження ці нюанси у визначенні *D*-мікродофектів у розгляд причин і умов утворення мікродофектів не вносять.

Серед експериментальних методів дослідження мікроскопічної природи мікродофектів, зокре-

ма, знаку деформації кристалічних ґраток, що викликана структурними недосконалотями, найбільш інформативним є метод просвітлюючої електронної мікроскопії.

Нами вибрано для дослідження переважно бездислокаційні монокристали кремнію, вирощені методом безтигельної зонної плавки, з огляду на те, що у них менше домішок вуглецю і кисню у порівнянні з монокристалами кремнію, які вирощені методом Чохральського. Це дозволяє уникнути розростання дефектів за рахунок преципітації вуглецю і кисню й одержати найбільш точну інформацію про природу мікродефектів, що утворюються. Метод селективного травлення застосовувався, в основному, для виявлення картин розподілу мікродефектів різного типу, що дозволяло проводити "влучні" електронно-мікроскопічні дослідження. Досліджувані монокристали вирощували у вакуумі без легування при числі проходів від двох до шести. Діаметр монокристалів знаходився в межах 26-30 мм. Швидкість росту кристалів варіювалася в межах 1-9 мм/хв, що дозволяло досліджувати різні типи мікродефектів.

У результаті електронно-мікроскопічних досліджень *A*-мікродефектів виявлені дислокаційні петлі різної конфігурації, розмір яких залежить від швидкості росту. Наприклад, при $V_p=1$ мм/хв петлі мають довжину до 20 мкм, а зі збільшенням швидкості росту монокристалів їх розміри зменшуються до 1-4 мкм. Петлі з дефектами пакування виявлені не були, дислокаційні лінії петель досить часто декоровані скупченнями домішок [3]. Аналіз петельних конфігурацій показав, що *A*-мікродефекти є дислокаційними петлями міжвузловинного типу з вектором Бюргерса $\vec{b}=1/2 [110]$ і залягають в площинах $\{111\}$ і $\{110\}$.

Електронно-мікроскопічні дослідження *B*-мікродефектів показали наявність дефектів, що дають чорно-білий контраст зображення, подібний малим дислокаційним петлям у виключно динамічних умовах зображення. Контраст їхнього зображення досить складний, а лінія нульового контрасту часто ламана. Розміри цих дефектів знаходяться в межах 150-450 Å, концентрація, визначена по електронно-мікроскопічних знімках, складає $\approx 10^{10}$ см⁻³.

Встановлено, що *B*-мікродефекти викликають у кристалі деформацію стиску, тобто є дефектами міжвузловинного типу [3]. При відхиленні від динамічних умов зображення можна побачити геометричну форму частини дефектів. Досить часто вони є квадратами і ромбами у проекції на

площині $\{111\}$. Площина залягання дефектів типу $\{100\}$, а сторони спрямовані по $[100]$ або по $[110]$, що дозволяє утворити, відповідно, ромби і квадрати у площинах $\{111\}$ [3].

Подібні плоскі скупчення у площинах $\{100\}$ з огранованням уздовж напрямків $[110]$ уже спостерігалися різними авторами у монокристалах кремнію, вирощених методом Чохральського. За допомогою електронної мікроскопії було показано, що такі скупчення в площинах $\{100\}$ можуть бути віднесені до міжвузловинного типу, і можна, як модель, розглядати ці дефекти як крайові дислокаційні міжвузловинні петлі з еквівалентним вектором Бюргерса $\vec{b}=1/2 [100]$. Структура скупчень аморфна, і вони є діоксидом кремнію [4]. Утворення таких плоских скупчень у результаті преципітації кисню викликає сильний стиск ґраток монокристалу, зняття якого може приводити до призматичного видавлювання міжвузловинних дислокаційних петель.

C- і *D*-мікродефекти утворюються у бездислокаційних монокристалах кремнію, вирощених зі швидкостями росту $V \geq 5$ мм/хв. Вони виявляються у формі рівномірно розподілених областей з високою густиною мікродефектів. Розходження виявляється у характері розподілу мікродефектів у цих областях. *D*-мікродефекти, в основному, концентруються у вигляді каналів у центральній частині кристалу, а *C*-мікродефекти спостерігаються у виді кілець або контурів неправильної форми. *D*-мікродефекти зароджуються в тих ділянках кристалу кремнію, де не має *A*- і *B*-мікродефектів.

Аналіз умов вирощування, місцезнаходження і характеру розподілу *C*- і *D*-мікродефектів дозволяє припустити, що вони можуть бути визначеною стадією, що передує формуванню більш великих мікродефектів (*A*- і *B*-типу).

У результаті електронно-мікроскопічних досліджень кристалів із *C*- і *D*-мікродефектами виявлена досить велика кількість дефектів ($\sim 10^{13}$ см⁻³), що мають подібно до малих дислокаційних петель характерний чорно-білий контраст за динамічних умов зображення [5]. Усі дефекти, що спостерігаються – міжвузловинного типу, а їх розміри складають 40-100 Å.

Виходячи з результатів електронно-мікроскопічних досліджень і селективного травлення можна висловити думку, що *C*-мікродефекти – одна з форм розподілу *D*-мікродефектів, яка обумовлена різкою зміною температурних умов росту кристалів [3]. За допомогою високороздільного

методу електронної мікроскопії (методу прямого розділення кристалічних ґраток) виявлені два види зображення *D*-мікроефектів: скупчення атомів з відносно регулярною структурою і майже аморфною структурою. Такі картини можуть давати мікропреципітати кристалічної і аморфної фаз типу Si₂ [6].

Теоретичний аналіз чорно-білого контрасту зображення *D*-мікроефектів, проведений у припущенні, що вони – малі нерозв'язні дислокаційні петлі, вказав на можливість їх залягання у площинах {100}, {110}, {111} з векторами Бюргерса $\vec{b} = 1/2 [100]$ і $\vec{b} = 1/2 [110]$ [7]. Крім того, зі збільшенням швидкості росту кристала розміри *D*-мікроефектів зменшуються.

Оскільки поява вакансійних дефектів пов'язується з високими швидкостями охолодження і малими температурними градієнтами, з урахуванням, що швидкість росту кристалу прямо пропорційна швидкості його охолодження і зворотно пропорційна осьовому температурному градієнту в кристалі поблизу фронту кристалізації, варто очікувати, що мікроефекти вакансійного типу повинні утворюватися у бездислокаційних монокристалах, вирощених з підвищеними швидкостями росту. Як було встановлено вище, рівномірно розподілені мікроефекти *D*-типу викликають у ґратках монокристалу кремнію деформацію стиску, тобто є мікроефектами міжвузловинного типу. Через те що вони утворюються у монокристалах кремнію, отриманих зі швидкостями росту $V \geq 5$ мм/хв, то імовірно всього знайти вакансійні мікроефекти можна тільки у монокристалах, отриманих із ще більшими швидкостями вирощування.

Насправді, електронно-мікроскопічні дослідження таких кристалів ($V > 6$ мм/хв) показали присутність у них мікроефектів як вакансійного, так і міжвузловинного типів [8]. Оцінка відношення вакансійних і міжвузловинних дефектів, проведена на зразках, отриманих при $V = 7,5$ мм/хв, дала величину $\approx 1:4$. У монокристалах кремнію, вирощених в умовах найбільш близьких до початкових стадій дефектоутворення ($V = 9$ мм/хв із наступним загартуванням методом декантації), дефекти міжвузловинного і вакансійного типів співіснують приблизно в рівних концентраціях.

Підсумуємо отримані за допомогою просвітлюючої електронної мікроскопії результати дослідження фізичної природи *A*-, *B*-, *C*-, *D*-мікроефектів, що утворюються у бездислокаційних монокристалах кремнію, отриманих методом безтигельної зонної плавки:

- 1) *A*-мікроефекти – це дислокаційні петлі міжвузловинного типу розмірами 1-20 мкм із вектором Бюргерса $\vec{b} = 1/2 [110]$, що залягають у площинах {111} і {110}.
- 2) *B*-мікроефекти – це скупчення точкових дефектів міжвузловинного типу розмірами 200-500 Å, частина з них залягає в площинах {100} з оглядом на напрямки [110] і [100].
- 3) *D*-мікроефекти – це скупчення точкових дефектів міжвузловинного типу розмірами 40-100 Å. Розглядаючи їх як малі дислокаційні петлі можна припустити, що вони можуть залягати в площинах {100}, {110}, {111} і мають вектори Бюргерса $\vec{b} = 1/2 [100]$ і $\vec{b} = 1/2 [110]$.
- 4) *C*-мікроефекти за контрастом зображення, знаком деформації кристалічних ґраток кремнію, розмірами – ідентичні *D*-мікроефектам.
- 5) За високих швидкостей росту ($V > 6$ мм/хв) поряд з мікроефектами міжвузловинного типу утворюються мікроефекти вакансійного типу. Електронно-мікроскопічні дослідження монокристалів з вакансійними і міжвузловинними мікроефектами показують, що рівноважні концентрації вакансій і власних міжвузловинних атомів кремнію при температурі плавлення приблизно однакові.

Трансформація мікроефектів у процесі технологічних впливів

У виробництві напівпровідникових приладів вихідні монокристали кремнію проходять різні термічні обробки, що може приводити до трансформації мікроефектів. Виходячи з припущення, що *D*-мікроефекти – це початкова стадія утворення міжвузловинних дефектів, які потім трансформуються у *B*- і *A*-мікроефекти, надзвичайно важливо визначити як відбувається процес трансформації вихідних *D*-мікроефектів. З цією метою проводилися два види експерименту: експерименти з зупинкою росту кристалів у процесі вирощування та експерименти по термічній обробці при різних температурах.

У першому випадку за допомогою просвітлюючої електронної мікроскопії досліджено монокристал кремнію діаметром 30 мм, отриманий методом безтигельної плавки у вакуумі при $V = 6$ мм/хв із зупинкою росту тривалістю 1 година. Картина селективного травлення цього кристалу приведена на рис.1. Як видно, у результаті зупинки росту у монокристалі кремнію утворилися усі відомі типи мікроефектів (*A*-, *B*-, *C*-, *D*-мікроефекти), що також підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями.

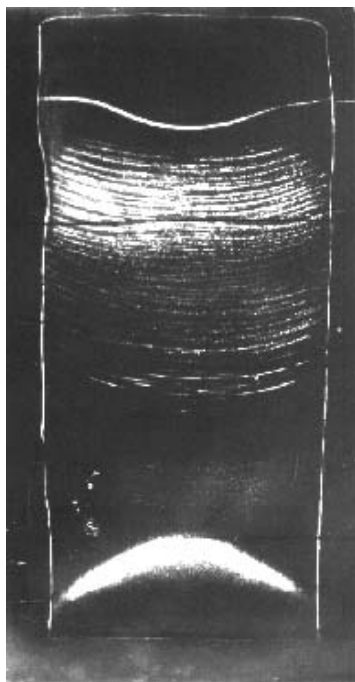


Рис.1. Різні типи мікродефектів у монокристалі кремнію, вирощеному при $V=6$ мм/хв + зупинка росту ($t=1$ година) (селективне травлення).

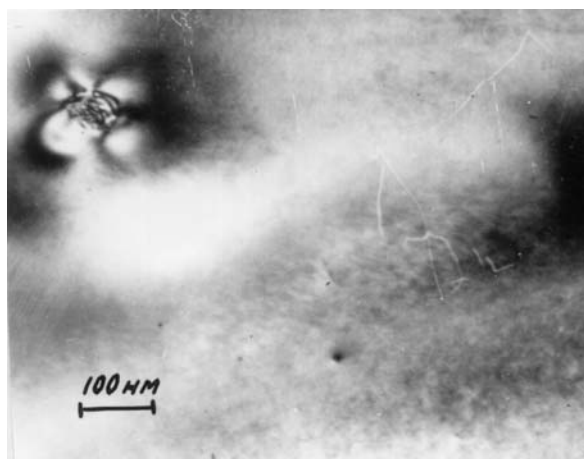


Рис.2. Дефекти типу розеток у термообробленому монокристалі кремнію (електронно-мікроскопічний знімок).

Усі типи мікродефектів, що спостерігаються, зустрічаються в монокристалах кремнію, отриманих при різних швидкостях росту. В даному випадку вони присутні в одному кристалі, вирощеному при швидкості росту $V=6$ мм/хв. Їхня поява обумовлена термічною обробкою монокристалу кремнію в процесі росту. Зупинку росту кристала можна розглядати як зміну реальних температурних умов вирощування, тобто кристал нижче місця зупинки протягом визначеного проміжку часу одержує додаткову обробку при різних температурах. Це і приводить до утворення у кристалі мікродефектів різного типу. Ділянка

кристала нижче місця зупинки росту була досліджена методом просвітлюючої електронної мікроскопії, зразки готувалися з областей з A -, B - і D -мікродефектами.

У другому випадку за допомогою просвітлюючої електронної мікроскопії був досліджений монокристал кремнію діаметром 30 мм, отриманий методом безтигельної зонної плавки у вакуумі при швидкості росту $V=6$ мм/хв. Його розрізали на чотири частини (циліндри), а потім кожну частину навпіл по площині (112). Одні половини циліндрів піддавалися селективному травленню для виявлення мікродефектів, а їхні протилежні половини були піддані термічній обробці у вакуумі при температурі витримки кожної відповідно 800°C , 900°C , 1000°C і 1100°C протягом 1 години. Після термообробки зразки охолоджувалися загартуванням у воді. Електронно-мікроскопічні дослідження монокристала кремнію, термообробленого при 900°C , показали, що в даному випадку відбувається збільшення розмірів D -мікродефектів до $100\text{-}120$ Å. У монокристалі кремнію, термообробленому при 1100°C , поряд з цими дефектами спостерігаються дефекти типу розеток із сильним деформаційним контрастом (рис.2), розміри яких коливаються в межах $500\text{-}1000$ Å.

Дефекти типу розеток можуть служити джерелами дислокаційних петель міжвузловинного типу. При цьому надзвичайно важливо відзначити, що цілком ідентичні дефекти були виявлені у нетермооброблених монокристалах кремнію, вирощених при швидкості росту $V=3$ мм/хв [9]. Вони були інтерпретовані як B -мікродефекти. Однак, наші електронно-мікроскопічні дослідження термооброблених монокристалів кремнію, вирощених при $V=3$ мм/хв, показують, що це не що інше, як проміжна стадія розвитку дефекту між B - і A -типами.

Отже, на підставі отриманих експериментальних результатів можна стверджувати, що як зменшення швидкості росту кристала, так і додаткові термічні обробки призводять до росту і трансформації мікродефектів. Трансформація дефектів має місце при температурах понад 800°C . Виходячи з результатів електронно-мікроскопічних досліджень термооброблених монокристалів кремнію, можна заявити, що D -мікродефекти – це рівномірно розподілені малі мікродефекти B -типу.

Виходячи з результатів досліджень по трансформації мікродефектів у процесі епітаксійного нарощування [10] і їхньої термообробки, можна

припустити такий ймовірний механізм трансформації вихідної дефектної структури. Як показано, площинами залягання *D*-мікроефектів можуть бути площини {111}, {100}, {110}. Утворення скупчень у площині {100} викликає генерацію надлишкових міжвузловинних атомів кремнію. Скупчення таких атомів, у свою чергу, сприяє утворенню і росту дислокаційних петель у площині {111}. Отже, *D*-мікроефекти, розглянуті як попередники *B*-мікроефектів, можуть існувати в двох видах: у вигляді плоских скупчень точкових дефектів у площині {100} і малих дислокаційних петель у площині {111}. Подальший ріст плоских скупчень у площині {100} приводить до генерації дислокаційних петель у площині {110} за рахунок дії механізму призматичного видавлювання. В остаточному підсумку утворюються *A*-мікроефекти, які є дислокаційними петлями з векторами Бюргерса $\vec{b} = 1/2 [110]$ і залягають у площині {111} і {110}. Очевидно, що такий механізм трансформації неможливо уявити без участі атомів неконтрольованих домішок вуглецю і кисню.

Дослідження механізму утворення, росту і трансформації мікроефектів

При вирощуванні бездислокаційних монокристалів кремнію істотний вплив на утворення і характер розподілу мікроефектів викликають ростові параметри, а саме: швидкість росту кристалу, швидкість охолодження та осьовий температурний градієнт. Проведені нами експерименти по загартуванню кристалів дозволяють фіксувати найбільш ранні стадії дефектоутворення, що дозволяє визначити температури утворення різних типів мікроефектів. Загартування проводилося методом декантатії розплавленої зони.

Зіставляючи дані розрахунку розподілу температури уздовж зростаючого злитку кремнію в залежності від швидкості росту, нами зроблені оцінки температури утворення мікроефектів різного типу. Визначено, що температура утво-

рення *A*-мікроефектів $T_A = 1100^\circ\text{C}$, а *B*-мікроефекти утворюються при температурах, близьких до температури плавлення [11].

Область, що безпосередньо примикає до фронту кристалізації, містить дислокації, введені при декантатії розплавленої зони, так що визначити безпосередньо точку, яка відповідає початку області утворення *B*-мікроефектів, не вдається.

Наші дослідження структури поверхні відриву показують, що на фронті кристалізації мікроефекти відсутні. З огляду на те, що відповідно до розрахунків відразу після кристалізації на відстані від фронту кристалізації $L_B = 2$ мм відбувається рекомбінація [12], можна сказати, що температура утворення *B*-мікроефектів $T_B = 1380^\circ\text{C}$. Тобто вони, очевидно, утворюються відразу на домішкових центрах за рахунок комплексоутворення за участю власних міжвузловинних атомів кремнію та атомів залишкових домішок вуглецю і кисню.

Проведені нами дослідження розподілу мікроефектів у загартованих кристалах, вирощених при високих швидкостях росту ($V = 6$ мм/хв), дозволяють визначити температуру утворення *D*-мікроефектів і уявити механізм їхнього утворення [13]. Виявлено, що між фронтом кристалізації і лінією, що відповідає температурі утворення *D*-мікроефектів, існує зона, яка не містить мікроефектів, принаймні тих, що виявляються селективним травленням. Температура утворення *D*-мікроефектів T_D складає 1150°C [13].

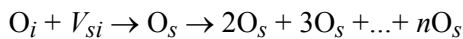
Специфічна зона, у якій не виявлені мікроефекти методом селективного травлення, в області фронту кристалізації до лінії, що відокремлює зону утворення *D*-мікроефектів, при більш детальному дослідженні виявляється аж ніяк не бездефектною. Це було встановлено після декорування дефектів міддю і рентгенівською топографічною зйомкою. У цій області містяться малі дефекти з густиною $\approx 3,5 \cdot 10^4$ см⁻², у той час як в області з *D*-дефектами їх розмір у 2 рази більше а густинов у 3 рази менше $\approx 1,2 \cdot 10^4$ см⁻². Ці мікроефекти, очевидно, є асоціатами домішкових

Таблиця 1. Розраховані значення температур утворення мікроефектів різного типу.

Швидкість росту, мм/хв	Умови вирощування	Тип мікроефектів	Відстань від фронту кристалізації, мм	Температура утворення, °C
2	загартування	<i>A</i> + <i>B</i>	23	$T_A = 1100$
3	загартування	<i>A</i> + <i>B</i>	25	$T_B = 1380$
5	загартування	<i>D</i>	26	$T_D = 1150$
6	зупинка $t = 60$ хв	<i>D</i>	27	$T_D = 1150$
6	зупинка $t = 30$ хв + загартування	<i>D</i>	26	$T_D = 1150$

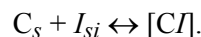
атомів міжвузловинного кисню і вакансій, що передують зародженню *D*-мікроефектів (вакансійні мікроефекти). У "бездефектній" зоні існують деякі центри зародження, очевидно, кисневі асоціати міжвузловинного кисню O_i , що зв'язуються з вакансіями. Швидше за все це – комплекси типу $[VO_2]$.

Якщо прийняти цю модель, то стає зрозумілим, чому при наявності вакансій ($V \geq 6$ мм/хв) протікає прискорений процес комплексоутворення асоціатів. Імовірно через підвищену рухливість міжвузловинних атомів кисню O_i при наявності вакансій, може початися агломераційний процес за рахунок переходу частини міжвузловинного кисню у положення, що заміщуються O_s :

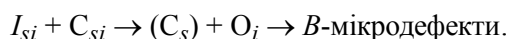


Зниження температури сприяє процесу коалесценції, який підвищує імовірність зародження мікропреципітатів на основі кисню, що заміщає. Цей процес починається при температурі близько 1150°C, коли виникає сильне локальне пересичення з кисню. Ріст мікропреципітатів приводить до надлишкового обсягу, і на кожні два захоплені атоми O_i для акомодатії обсягу буде поглинатися одна вакансія.

Зародкоутворюючі центри на основі міжвузловинних атомів кисню існують і при надлишку власних атомів кремнію, що має місце при вирощуванні монокристалу з $V \leq 3$ мм/хв. Тут, очевидно, каталітичну роль грають атоми вуглецю, що заміщують. Пересичення власними міжвузловинними атомами кремнію сприяє утворенню пар – $[CL]$ -комплексів:



Крім того, пересичення по I_{Si} зменшує критичний радіус $[CL]$ -зародків і прискорює дифузію C_s , що в підсумку приводить до зародження агломератів $[CL]$. Більш того, пересичення по I_{Si} , прискорюючи дифузію C_s , може приводити до спільної преципітації O_i і C_s , що по обсязі співвідносяться як 2:1. Процес утворення *B*-мікроефектів відбувається в інтервалі температур $T = 1400-1110^\circ\text{C}$. Отже, при утворенні *B*-мікроефектів має місце комплексоутворення за реакцією:



Ріст таких комплексів спричинює емісію власних міжвузловинних атомів кремнію I_{Si} у кристал, і в результаті стає можливим утворення міжвузловинних дислокаційних петель – *A*-мікроефектів. Це відбувається при температурі близько

1100°C, коли має місце значна преципітація кисню, і, як наслідок, виникає надлишок I_{Si} , який утворює дислокаційні петлі декоровані залишковими домішками.

Вплив атомів кисню на утворення мікроефектів різного типу підтверджується експериментами по спеціальному легуванню киснем зростаючого монокристалу. Кристал вирощували зі швидкістю $V = 4$ мм/хв, при якій, як було показано, у даній тепловій системі відбувається утворення як *B*-мікроефектів, так і "бездефектної" зони в центральній частині монокристалу, що містить зародки *D*-мікроефектів. Після легування киснем з газової фази (пари H_2O_2) відбувається утворення *D*- і зростає концентрація *B*-мікроефектів.

При вирощуванні монокристалу в міжвузловинному режимі за нестандартних умов росту нами був встановлений вплив надлишку власних міжвузловинних атомів кремнію на процес утворення мікроефектів *B*- і *A*-типу [13]. Коливання швидкості вирощування щодо деякого середнього значення зміщують результуючу концентрацію власних точкових дефектів у бік збільшення концентрації власних атомів кремнію. Виходячи з критичного співвідношення $V/G = \xi_t$, відповідно до теорії Воронкова [12], при зменшенні V і відповідному росту осьового температурного градієнта G величина ξ_t різко зменшується. Це означає, що відповідно зростає концентрація власних міжвузловинних атомів і, отже, повинен збільшитися критичний розмір зародків мікропреципітатів типу Si_2 , що приведе до розчинення вже існуючих зародків з розмірами меншими критичного. У цьому випадку необхідно також враховувати каталітичну роль заміщуючих атомів вуглецю. При пересиченні I_{Si} буде зменшуватися критичний розмір і інших зародків – комплексів $[C_iI]$, що приведе до утворення рівномірно розподілених *B*-мікроефектів [13].

Отже, у процесах дефектоутворення визначальну роль відіграє наявність у монокристалах дуже малих комплексів міжвузловинного кисню і атомів вуглецю, концентрація яких навіть у безтительних кристалах досить помітна: $\approx 5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Утворення вакансійних мікроефектів або *B*-мікроефектів з наступним утворенням *A*-мікроефектів проходить за двома незалежними механізмами: вакансійному та міжвузловинному.

За вакансійним механізмом ($V > 6$ мм/хв):

- 1) $nO_i + V \rightarrow n(VO_2) \rightarrow$ вакансійні мікроефекти.
- 2) $n(VO_2) + O_i + \dots nO_i \rightarrow n(V_nO_n) \rightarrow$ *D*-мікроефекти.

За міжвузловинним механізмом ($V \leq 6$ мм/хв):

- 1) $C_{Si} + I_{Si} \rightarrow (C_S) \rightarrow D$ -мікроефекти.
- 2) $(C_S) + O_i \rightarrow n[(C_S) + O_i] \rightarrow B$ -мікроефекти.
- 3) $B + I_{Si} \rightarrow A$ -мікроефекти.

Ці результати, у сукупності з отриманими раніше, дозволяють зробити деякі припущення щодо механізму утворення, росту і трансформації мікроефектів.

Поблизу температури плавлення у порівнянних концентраціях знаходяться як власні точкові дефекти (власні міжвузловинні атоми кремнію і вакансії), так і атоми залишкових домішок (вуглецю і кисню). У процесі охолодження ці точкові недосконалість утворюють скупчення – мікроефекти, виникнення яких визначається пересиченням розчину власних точкових дефектів, у той час як домішковий розчин залишається ненасиченим. Процесу рекомбінації власних точкових дефектів у початковий момент часу їхньої взаємодії перешкоджає активаційний бар'єр, який складається з енергетичного і ентропійного доданків [14]. У зв'язку з цим розпад пересиченого розчину власних точкових дефектів найбільш імовірно протікає одночасно за двома механізмами, вакансійному і міжвузловинному.

У першому випадку варто очікувати утворення як вакансійних скупчень, так і спільних вакансійно-домішкових агрегатів. Вакансійно-домішкова агрегація починається раніше від вакансійної. Зростаючі скупчення поглинають вакансії і атоми домішки. Остаточний стан мікроефектів визначається швидкістю охолодження і рухливістю домішки. Вакансійні мікроефекти можуть бути утворені домішками кисню. Зниження концентрації вакансій у процесі охолодження приводить до того, що домішковий розчин стає пересиченим. У цьому випадку осадження домішки веде до зміни типу деформації з вакансійного на міжвузловинний. Межу повного переходу можна визначити з відношення швидкості росту кристала до його осьового температурного градієнта.

В другому випадку термодинамічно більш вигідним є утворення скупчень власних міжвузловинних атомів. В утворенні таких скупчень беруть участь і міжвузловинні атоми вуглецю, які полегшують їх утворення шляхом підвищення температури зародження. Ріст міжвузловинних скупчень викликає сильне зменшення концентрації міжвузловинних атомів кремнію, що створює умови для преципітації домішки. Зростаючі

преципітати емітують атоми кремнію у розчин власних міжвузловинних атомів. При цьому можливо зародження двох типів мікроефектів, тобто міжвузловинних скупчень (стоків для міжвузловинних атомів кремнію) і домішкових преципітатів (джерел цих же атомів). Обидва механізми в остаточному підсумку приводять до утворення малих міжвузловинних скупчень – D -мікроефектів. Такі скупчення – це рівномірно розподілені малі B -мікроефекти.

Закінчення

D -мікроефекти, а, отже, і B -мікроефекти, можуть існувати в двох видах – плоских скупчень точкових дефектів у площинах $\{100\}$ і малих дислокаційних петель у площинах $\{111\}$. Подальший ріст плоских скупчень у площинах $\{100\}$ приводить до генерації дислокаційних петель у площинах $\{110\}$ за рахунок дії механізму призматичного видавлювання. В остаточному підсумку утворюються A -мікроефекти, які є дислокаційними петлями з вектором Бюргерса $\vec{b} = 1/2 [110]$ і залягають у площинах $\{111\}$ і $\{110\}$. Трансформація міжвузловинних мікроефектів відбувається за схемою: D -мікроефекти $\rightarrow B$ -мікроефекти $\rightarrow A$ -мікроефекти.

Конкретний тип і характер об'ємного розподілу мікроефектів визначається умовами вирощування і охолодження монокристалу.

На закінчення відзначимо, що в утворенні мікроефектів різного типу вирішальну роль відіграють домішки (вуглець і кисень). Тому високоякісні монокристали кремнію можна одержувати шляхом використання вихідної сировини високого ступеня чистоти, підвищення стерильності процесів вирощування і пригнічення процесів взаємодії надлишкових і точкових дефектів з атомами залишкових домішок за рахунок вибору оптимальних параметрів росту кристалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Веселовская Н.В., Шейхет Э.Г., Неймарк К.Н., Фалькевич Э.С. Дефекты типа кластеров в монокристаллах кремния / Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок. – Новосибирск: Наука, 1977. – Т.2. – С.284-287.
2. Roksnoer P.J., Boom van den M.M. J. Microdefects in a non-striated distribution in floating-zone silicon crystals // J. Crystal Growth. – 1981. – **53**, No.3. – P.563-673.
3. Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Таланин И.Е., Мильшев К.Л., Шейхет Э.Г., Фалькевич Э.С. Исследование природы микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния // ФТТ. – 1986. –

- 28, №6. – С. 1829-1833.
4. Bourret A., Thibault-Desseaux J., Seidmann D.N. Early stages of oxygen segregation and precipitation in silicon // J. Appl. Phys. – 1984. – **55**, No.4, P.825-836.
 5. Sitnikova A.A., Sorokin L.M., Talanin I.E., Sheikhet E.G., Falkevich E.S. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1984. – **81**. – P.433-438.
 6. Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Шейхет Э.Г. Исследование микродефектов D-типа в монокристаллах кремния // ФТТ. – 1987. – **29**, №9. - С.2623-2628.
 7. Таланін І.С., Левінзон Д.І., Шухіна І.Є. Утворення і трансформація мікродефектів у бездислокаційних монокристалах кремнію // УФЖ. – 1997. – **42**, №1. - С.98-102.
 8. Sitnikova A.A., Sorokin L.M., Talanin I.E., Sheikhet E.G., Falkevich E.S. Vacancy type microdefects in dislocation-free silicon single crystals // Phys. Stat. Sol. (a). – 1985. – **90**, No.1 – P. K31-K33.
 9. Petroff P.M., Kock de A.J.R. Characterization of swirl defects in floating-zone silicon crystals // J. Crystal Growth. – 1975. – **30**, No.1. - P.117-124.
 10. Таланін І.Є., Строителева Н.И., Левинзон Д.И., Токарев В.П. Исследование дефектообразования в кремниевых обращенных эпитаксиальных структурах // УФЖ. – 1993. – **38**, №10. - С.1517-1520.
 11. Roksnoer R.I. J. Mechanism of formation of microdefects in silicon // J. Crystal Growth. – 1984. – **58**, No.4. - P.596-612.
 12. Voronkov V.V. Mechanism of swirl defects formation in silicon // J. Crystal Growth. – 1982. – **59**, No.3. - P.625-642.
 13. Таланін І.С., Левінзон Д.І., Таланін В.І. Вплив залишкових домішок кисню та вуглецю на дефектоутворення у безтигельному кремнії // УФЖ. - 1999. – **44**, №5. - С.599-602.
 14. Gosele U., Frank W., Seeger A. An entropy barrier against vacancy-interstitial recombination in silicon // Solid State Commun. – 1983. – **45**, No.1. – P. 31-33.