

Паньків Л. І., Павловський Ю. В., Лабовка Д. В., Цмоць В. М.,
Вороняк Я. М., Лучкевич М. М., Петренко В. В., Хляп Г. М.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ НА МАГНЕТНІ ВЛАСТИВОСТІ, МІКРОТВЕРДІСТЬ *MONO-* І *POLY-n-Si* ТА НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ

Вивчено вплив високотемпературної обробки (ВТО) в інтервалі температур 650–1100 °С і повторної ВТО при 1150 °С на магнетну сприйнятливості і мікротвердість *mono-* і *poly-n-Si*, вирошчених методом Чохральського. Досліджено вольт-фарадні (ВФХ) та вольт-амперні характеристики (ВАХ) структур, одержаних на основі вихідних зразків і тих, що пройшли ВТО при 900 °С. Встановлено, що ВТО створює систему взаємодіючих парамагнетних центрів, яка найчіткіше проявляється після ВТО зразків при 900 °С. Залежності χ (Твто) і H_c (Гвто) немонотонні; максимуми на них спостерігаються при $T_{вто} = 900$ °С. Дослідження ВАХ структур *Me-mono-n-Si* на основі вихідних зразків показали наявність процесів тунелювання крізь бар'єр, створений ультратонким шаром атмосферного оксиду. Після ВТО при 900 °С (ВТО-900) має місце збільшення діапазону лінійності ВАХ. Вимірювання ВАХ для структур, виготовлених на основі вихідних зразків *poly-n-Si* і тих, що пройшли ВТО, показало, що ВТО-900 не впливає на характер цих залежностей.

Вступ

Відомо, що реальний напівпровідник завжди містить у собі термодфекти або інші сліди попередніх термообробок. Це зумовлено тим, що напівпровідникові кристали обов'язково піддаються різним термообробкам, починаючи від моменту вирощування, далі в ході технологічних операцій з виготовлення на їх основі приладів, і, нарешті, у процесі експлуатації цих приладів. Тому вивчення впливу (ВТО) на поведінку параметрів кристалів кремнію і структур, виготовлених на їх основі, має значний практичний інтерес.

Експеримент

Для дослідження впливу ВТО на параметри *mono-* і *poly-n-Cz-Si* проведено вимірювання магнетної сприйнятливості (МС; χ) і мікротвердості (H_c) вихідних зразків і тих, що пройшли ВТО, а також ВФХ і ВАХ структур, виготовлених на основі вихідних зразків і тих, що пройшли ВТО при 900 °С. ВТО кристалів проводилася на повітрі; точність регулювання температури термообробки становила $\pm 0,5$ °С.

Зразки вирізалися з пластини *mono-n-Si*, орієнтація якої (111). Вони піддавалися механічно-хімічній поліровці поверхні в полірувальному протравлювачі, який готувався з кислот HNO_3 , HF , CH_3COOH (концентрації яких від-

повідно 70, 49 та 99,8 %) у масовому співвідношенні 3 : 1 : 1. Після цього зразки промивалися в дистильованій та бідистильованій воді. Експериментальні дослідження проводилися за кімнатної температури.

ВТО проводилася в діапазоні температур 650–1100 °С (з інтервалом 50 °С), повторна ВТО - при 1150 °С (ВТО-1150). Час проведення всіх ВТО становив 5 год. Перед і після кожної ВТО (включаючи ВТО-1150) проводилось вимірювання магнетної сприйнятливості (χ) і мікротвердості (H_c) досліджуваних зразків. Для проведення дослідження ВФХ і ВАХ виготовлялися структури *Me-mono-n-Si* і *Me-poly-n-Si* на вихідних зразках і тих, що пройшли ВТО-900. Механічно-хімічна обробка кристалів, на основі яких виготовлялися структури, була аналогічною до тої, що застосовувалася під час підготовки зразків для вимірювання магнетної сприйнятливості. *In-Ag*-контакти наносилися на свіжополіровану поверхню, їх розміри не перевищували 0,1 геометричної площі поверхні. Розташування контактів ілюструє рис. 1.

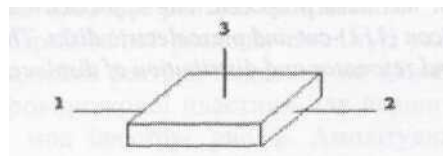


Рис. 1. Геометрія зразка
і розташування *In-Ag*-контактів

Результати досліджень та їх обговорення

МС зразків вимірювались методом Фарадея [1] в магнетному полі 4,0 кЕ. Максимальна похибка вимірювань не перевищувала 1 %.

Рис. 2 ілюструє значення МС зразків, які піддавалися ВТО, починаючи від 650 °С і до 1100 °С (темні кільця), а також зразків, які пройшли повторну ВТО-1150 (світлі кільця). Як бачимо, ВТО (650-1100 °С) зумовлює зменшення діамagnetизму, що, очевидно, пов'язано з утворенням парамагнетних центрів. Повторна ВТО-1150 відпалює парамагнетні центри, які утворилися при $T_{\text{ВТО}} < 850$ °С; центри, утворені при $T_{\text{ВТО}} \geq 850$ °С, уразі повторної ВТО-1150 не відпалюються.

Рис. 3 ілюструє залежність $\chi(H)$ вихідного зразка і тих, що піддавалися ВТО при 900 °С і 1100 °С до і після проведення повторної ВТО-1150. З'ясовано, що ВТО зумовлює появу нелінійності в залежності $\chi(H)$. Особливо значні нелінійності спостерігаються на зразках, що пройшли ВТО-900. Повторна ВТО-1150 значно посилює нелінійності.

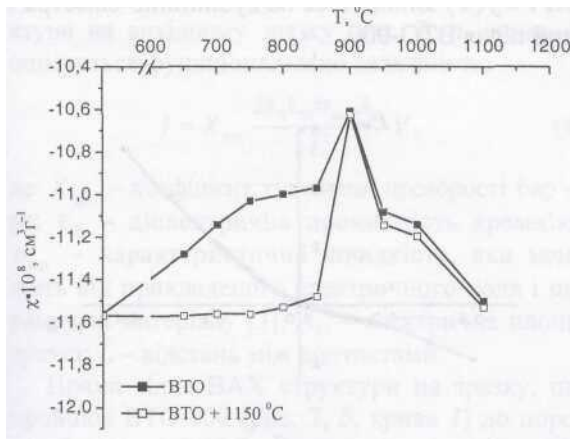


Рис. 2. Залежність МС досліджуваних зразків від температури термообробки

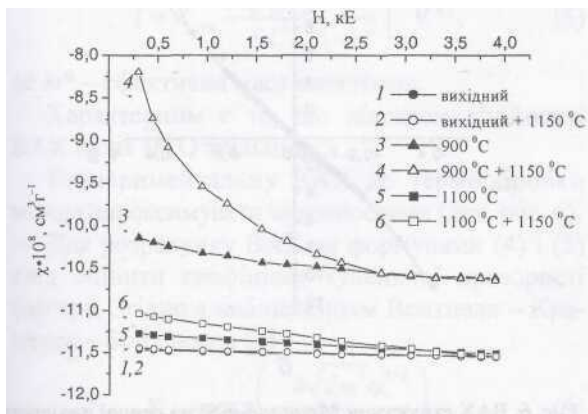


Рис. 3. Залежність МС досліджуваних зразків від напруженості магнетного поля ($\Gamma_{\text{зм}} = 290$ К)

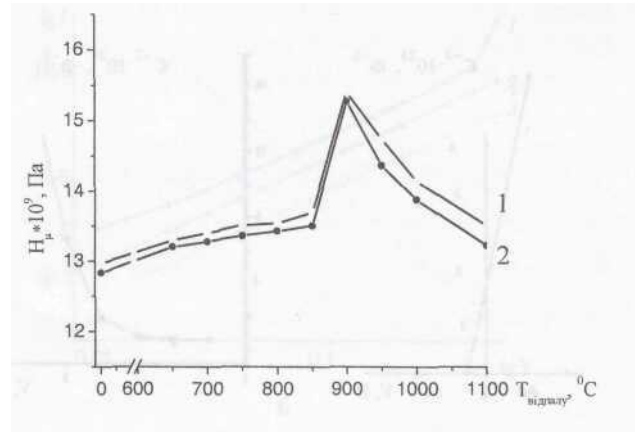


Рис. 4. Залежність мікротвердості зразків *моно-n-Si* від температури термообробки в інтервалі температур, °С:
1 - 650-1100; 2 - 650-1100 з повторною ВТО при 1150 °С

Із усього комплексу проведених досліджень МС випливає, що ВТО *моно-n-Si* спричинює зменшення діамagnetизму і появу нелінійної залежності МС від напруженості магнетного поля. Перше є наслідком генерації в *η-Si* парамагнетних центрів, природу яких поки що не з'ясовано. Можна тільки стверджувати, що ці центри не пов'язані з наявністю у досліджуваних зразках дислокацій, оскільки у разі ВТО вони відпалюються. Нелінійний характер залежності $\chi(H)$ свідчить про магнетне впорядкування цих центрів.

Аналогічні дослідження проводилися на зразках *poly-n-Si* зернистої структури. З'ясовано, що залежність $\chi(T_{\text{ВТО}})$ *poly-n-Si* має аналогічний характер з *моно-n-Si*: для обох випадків залежності $\chi(T_{\text{ВТО}})$ спостерігається максимум парамагнетизму при $T_{\text{ВТО}} = 900$ °С.

Залежність мікротвердості H_{μ} *моно-n-Si* від температури ВТО ($H_{\mu}(T_{\text{ВТО}})$) також є немонотонною: при $T_{\text{ВТО}} < 900$ °С H_{μ} збільшується, а при $T_{\text{ВТО}} > 900$ °С - різко зменшується (рис. 4). При $T_{\text{ВТО}} = 900$ °С спостерігається максимум як і для залежності $\chi(T_{\text{ВТО}})$. Мікротвердість *poly-n-Si* зернистої структури від температури термообробки не залежить.

Подальші дослідження стосуються вимірювання ВФХ і ВАХ структур, виготовлених на основі вихідних зразків і тих, що пройшли ВТО-900. Вимірюваннями ВФХ встановлено, що досліджувані структури володіють вольт-емнісними залежностями, характерними для бар'єрних структур. Залежність $C^{-2} = f(V)$ для структури *Me-mono-n-Si* ілюструє рис. 5, а, для структури *Me-poly-n-Si* - рис. 5, б, в.

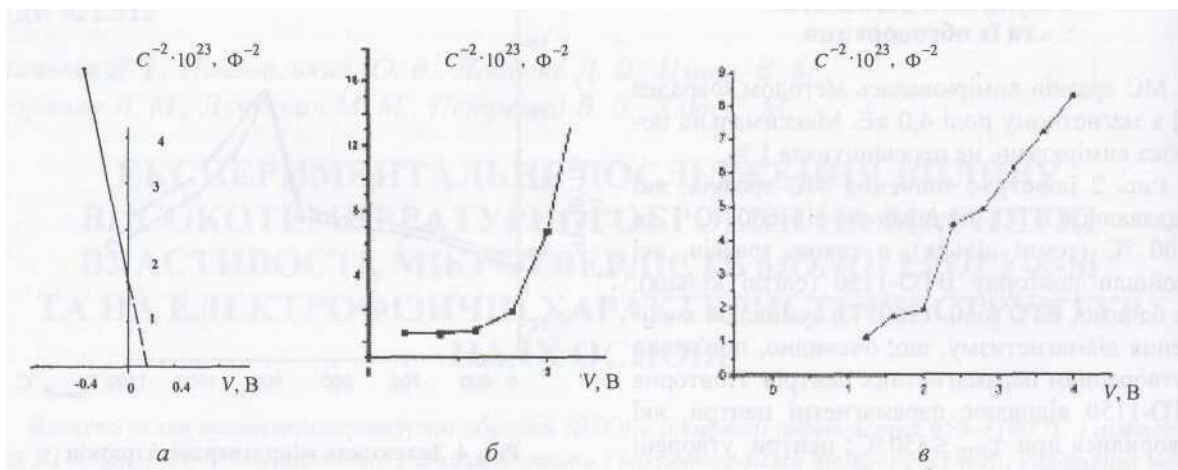


Рис. 5. Вольт-ємнісні характеристики досліджуваних структур ($f=1$ kHz, $T=290$ K):
 а - *моно-n-Si*, контакти 1-2 (див. рис. 1); б-*poly-n-Si*, контакти 1-3 (див. рис. 1),
 в -*poly-n-Si*, контакти 1-2 (див. рис. 1)

На основі одержаних ВФХ, згідно з [5], розраховано основні параметри області просторового заряду, зокрема:

1) концентрацію заряджених центрів (N_{cc})

$$N_{cc} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_{Si}} \left[-\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right], \quad (1)$$

де V - прикладене зворотне зміщення, ϵ_{Si} - діелектрична проникність кремнію;

2) ширину області просторового заряду (W)

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{Si}}{eN_{cc}} \left(V_d - \frac{2kT}{e} \right)}, \quad (2)$$

де V_d - дифузійний потенціал, який визначається з ВФХ згідно з методикою [5];

3) довжину екранування Дебая (L_D)

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_0\epsilon_{Si}kT}{e^2N_{cc}} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Основні параметри досліджуваних структур

Контакт	Ширина області просторового заряду, мкм	Дифузійний потенціал, В	Концентрація заряджених центрів, см ⁻³	Довжина екранування Дебая, мкм
<i>Mono-n-Si</i>				
1-2	$W=2,2$	$V_d=0,16$	$N_{cc}=3,7 \cdot 10^{12}$	$L_D=6,8$
<i>Poly-n-Si</i>				
1-2	$W_1=14,8$ $W_2=14,9$	$V_{d1}=0,53$ $V_{d2}=1,40$	$N_{cc1}=1,26 \cdot 10^{12}$ $N_{cc2}=7,05 \cdot 10^{12}$	—
1-3	$W=15,5$	$V_d=3,50$	$N_{cc}=1,62 \cdot 10^{13}$	—

Експериментальні ВАХ структури *Me-моно-n-Si* на основі вихідного зразка і такого, що пройшов ВТО, ілюструє рис. 6. З порівняння ВАХ цих структур бачимо, що експоненціально-несиметричний характер вихідної залежності $I=f(V)$ змінюється на сублінійно-симетричний після ВТО-900.

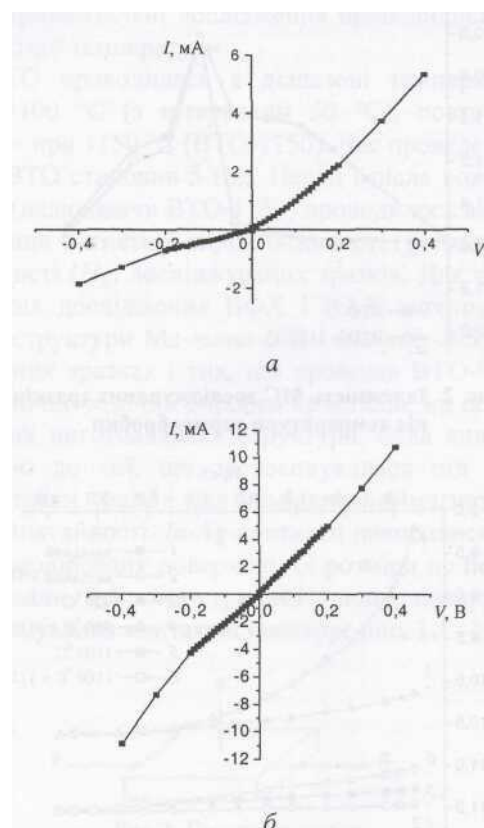


Рис. 6. ВАХ структури *Me-моно-n-Si* на основі вихідного зразка (а) та такого, що пройшов ВТО-900 (б)

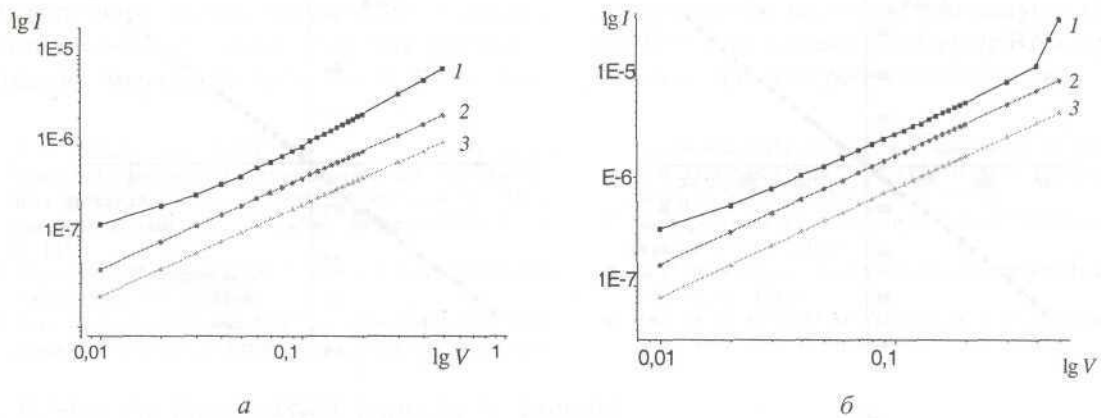


Рис. 7. ВАХ структур *Me-monop-n-Si*, виготовлених на основі вихідних зразків (а) та зразків, що пройшли ВТО-900 (б): 1 – експериментальні; 2 – розраховані при коефіцієнті тунельної прозорості $X_{\text{тун}} = 0,1$; 3 – розраховані при коефіцієнті тунельної прозорості $X_{\text{тун}} = 0,05$

Для детальнішого аналізу експериментальних характеристик було проведено їх перерахунок у подвійному логарифмічному масштабі. ВАХ досліджуваних структур апроксимується залежністю $I \sim V^m$, де m – коефіцієнт ідеальності, що визначає механізм перенесення носіїв заряду.

Згідно з моделлю [2, 3] пряма гілка ВАХ структури на вихідному зразку (рис. 7, а, крива 1) описується функціональною залежністю

$$I = X_{\text{тун}} \frac{2\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}v_{\text{хар}}A_{\text{ел}}}{L^2} V, \quad (4)$$

де $X_{\text{тун}}$ – коефіцієнт тунельної прозорості бар'єра; ϵ_{Si} – діелектрична проникність кремнію; $v_{\text{хар}}$ – характеристична швидкість, яка залежить від прикладеного електричного поля і параметрів матеріалу [3]; $A_{\text{ел}}$ – електрична площа зразка; L – відстань між контактами.

Пряма гілка ВАХ структури на зразку, що пройшов ВТО-900 (рис. 7, б, крива 1) до порогової напруги 0,45 В описується залежністю (4), а вище порогової – залежністю

$$I = X_{\text{тун}} \frac{4\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}A_{\text{ел}}}{9L^2} \left(\frac{2e}{m^*} \right)^{1/2} V^{3/2}, \quad (5)$$

де m^* – ефективна маса електрона.

Характерним є те, що діапазон лінійності ВАХ після ВТО збільшився.

Експериментальну ВАХ до термообробки можна апроксимувати залежностями (див. рис. 6).

Для розрахунку ВАХ за формулами (4) і (5) слід оцінити коефіцієнт тунельної прозорості бар'єра. Згідно з наближенням Вентцеля – Крамерса – Бриллюена [4]

$$X_{\text{тун}} \approx \exp \left(- \frac{4\sqrt{2m^*}\phi_b^{3/2}}{3e\hbar F_{\text{max}}} \right), \quad (6)$$

де F_{max} – максимальна напруженість електричного поля; ϕ_b – величина бар'єра (в нашому випадку до ВТО-900 $\phi_b = 0,083$ В, а після ВТО-900 $\phi_b = 0,093$ В). Максимальна напруженість електричного поля розраховувалася за формулою [5]

$$F_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2enV_{\text{max}}}{\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}}} \quad (7)$$

де n – концентрація електронів.

Значення коефіцієнта тунельної прозорості бар'єра $X_{\text{тун}}$ лежить в межах 0,05-0,15. На рис. 7 наведено розраховані ВАХ структур *Me-monop-n-Si*, виготовлених на основі вихідних зразків і тих, що пройшли ВТО-900. Найліпше наближення теоретично розрахованих ВАХ до експериментальних одержано при $X_{\text{тун}} = 0,1$ (рис. 7, криві 2).

Проведено також дослідження ВАХ *poly-n-Si* зернистого і колончастого типів. Вимірювання ВАХ на структурах *Me-poly-n-Si* (виготовлених на основі вихідних зразків і тих, що пройшли ВТО-900) показало, що ВТО при 900 °С не впливає на характер цих залежностей (рис. 8).

На ВАХ для структур на основі вихідних *poly-n-Si* колончастого типу (рис. 9) спостерігаються незначні розходження між «прямим» і «зворотним» струмами, які можуть бути пов'язані з невеликою асиметрією In-контактів. Загалом ВАХ цієї структури складається з двох ділянок, які спрямляються в координатах $\ln j = f(\sqrt{V})$, де V – прикладена до зразка напруга. Такий вигляд залежностей свідчить про двоступеневе тунелювання з пороговою напругою ~ 9 В.

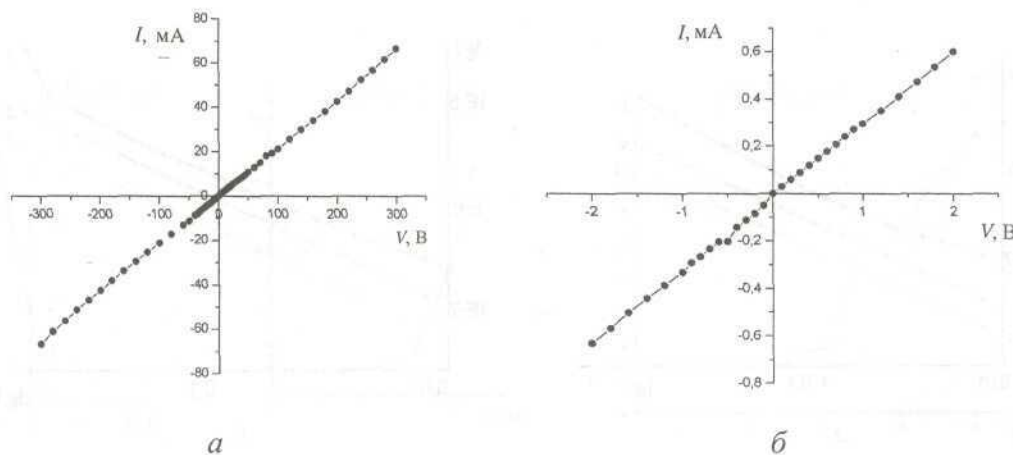


Рис. 8. ВАХ структури *Me-poly-n-Si* зернистого типу на основі вихідного матеріалу (я) та такого, що пройшов ВТО-900 (б)

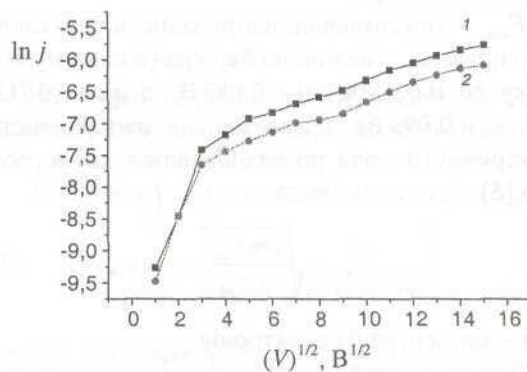


Рис. 9. ВАХ структури *Me-poly-n-Si* колончастого типу при $T = 290$ К: зміщення: 1 – пряме; 2 – зворотнє

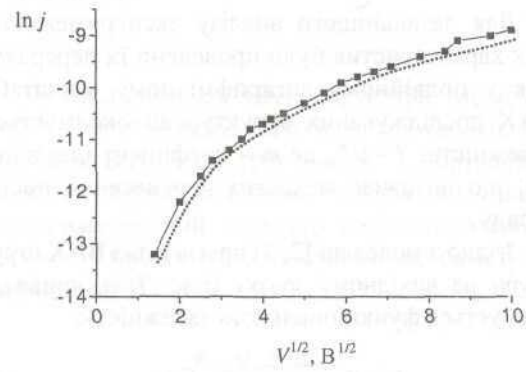


Рис. 10. ВАХ структури *Me-poly-n-Si* зернистого типу в координатах $\ln j = f(\sqrt{V})$

Рис. 10 ілюструє ВАХ структури *Me-poly-n-Si* зернистого типу. Як бачимо, ця структура володіє більш плавним переходом між різними типами тунелювання (тунелювання в приконтактній області + тунелювання носіїв крізь бар'єри, утворені на межах між зернами). ВАХ якісно можна описати виразом $j \sim \exp(\sqrt{V})$. Цей рисунок констатує відсутність помітних відмінностей між струмами за прикладення до структури зміщень різних знаків ($T = 290$ К).

Спостережувані особливості ВАХ на структурах *Ms-poly-n-Si* можна пов'язати з виникненням флуктуацій концентрації носіїв заряду як в приконтактній області, так і в об'ємі зразка, що, в свою чергу, зумовлює суттєве звуження тунельного бар'єра. Можлива й інша інтерпретація: за не дуже великих зміщень проходження струму здійснюється шляхом прямого тунелювання електронів під бар'єром, форма якого визначається розподілом флуктуаційного заряду [6]. Якщо ж у забороненій зоні області

флуктуації заряду мають місце локалізовані стани, підбар'єрний рух електрона може здійснюватися по них стрибкоподібно, що зумовлює додаткове збільшення прозорості звуженого бар'єра.

Висновки

Встановлено, що високотемпературна обробка *mono-n-Si* створює систему взаємодіючих парамагнетних центрів, яка найчіткіше проявляється при температурі 900 °С. Аналогічні результати одержано на зразках *poly-n-Si* зернистої структури. Залежності $X(T_{\text{ВТО}})$ і $H\mu(T_{\text{ВТО}})$ є немонотонними, максимуми цих залежностей спостерігаються при $T_{\text{ВТО}} = 900$ °С. Мікротвердість *poly-n-Si* зернистої структури від температури термообробки не залежить. Дослідження ВАХ структур *Me-mono-n-Si* на основі вихідних зразків показали наявність процесів тунелювання крізь бар'єр, створений

ультратонким шаром атмосферного оксиду. Після високотемпературної обробки при 900 °C виявлено зменшення нелінійності ВАХ. Вста-

новлено також, що високотемпературна обробка при 900 °C не впливає на характер ВАХ структур на основі кристалів *poly-n-Si* обох типів.

1. А. с. 1383240 СССР, МКИ_____. Устройство для измерения магнитной восприимчивости слабомангнитных материалов // Цмоць В. М., Войтусик М. Ю., Мельник В. М., Штът В. С. II Открытия. Изобрет- 1988.-№ 11.-С.185.
2. Горев Н. Б., Прохоров Е. Ф., Уколов А. Т. II Микрорелектроника- 1994.-24.-С. 42^7.
3. Хляп Г. М., Белозерцева В. И. Экспериментальное исследование и численный анализ вольт-амперных характеристик пленок CdTe, полученных вакуумной технологией // 12-й Междунар. симп. «Тонкие пленки в электронике» (Харьков, 22-23 апр. 2001 г.).-С. 15-18.
4. Поликристаллические полупроводники / Под ред. Г. Харбеке.-М., 1989.-344 с.
5. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2 т.- М., 1984.-Т. 1.-454С.
6. Райх М. Э., Рузин И. М., Шкловский Б. И. II Физика тверд, тела.- 1988.-22.-С. 1979-1984.

*L. Pankiv, Yu. Pavlovsky, D. Labovka, V. Tsmots',
Ya. Voronyak, M. Luchkevich, V. Petrenko, G. Khlyap*

THE EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF INFLUENCE HIGHT TEMPERATURE TREATMENT ON MAGNETIC PROPERTIES, MICROHARDNESS OF *MONO-* AND *POLY-N-Si*, AND ON ELECTROPHYSICAL PARAMETERS OF STRUCTURES BASED ON ITS

The impact of high-temperature treatment in the temperature range of 650 to 1100 °C and repeated treatment at 1150 °C on magnetic susceptibility and microhardness of mono- and polycrystalline n-Si grown by Czochralski method has been studied. Volt-ampere and volt-farad characteristics of structures obtained on the basis of original samples and samples after high-temperature treatment at 900 °C have been researched. It has been found, that high-temperature treatment creates a system of interactive paramagnetic centers which is most clearly manifested after treatment of the samples at $T = 900$ °C. Dependences $\chi(T_{HTT})$ and $H_{\mu}(T_{HTT})$ are non-monotonous; their maximums are observed at $T_{HTT} = 900$ °C. The studies of volt-ampere characteristics of Me-mono-n-Si structures based on original samples show the presence of processes of tunnelling through the barrier created by an ultra-thin layer of atmospheric oxide. No qualitative changes of volt-ampere characteristics have been observed on structures based on polycrystalline silicon.