

Панченко О.В., Червоний І.Ф.

**Аналіз результатів термічної обробки монокристалів кремнію, легованих домішкою бору.***Panchenko O., Chervony I.***Analysis of the results of thermal treatment of single crystals of silicon doped with boron impurity.**

Дві групи пластин монокристалів кремнію, легованих домішкою бору, були попередньо вирощені методом Чохральського та термічно оброблені. Отримані значення питомого електричного опору за різних умов проведення термічної обробки слугували вихідними даними. На основі отриманих експериментальних даних були проведені: дисперсійний аналіз матричної системи, оцінка результатів за критерієм Кохрену та Стьюдента. Побудовані математичні моделі. Визначення значень оптимальних технологічних параметрів дозволило об'єктивно, з урахуванням впливу факторів, виявити гранично-допустиме коло значень для отримання потрібних результатів. За основу приймали змінення температури термічної обробки та часу витримки. Всі отримані експериментальні результати роботи є відтвореними та реальними при побудові данної матриці планування.

**Ключові слова:** монокристалічний кремній, домішка бору, метод Чохральського, термічна обробка, матриця планування, критерій Кохрену, критерій Стьюдента, математична модель.

Two groups of plastins of single-crystals of silicon doped with boron, were preliminary grown by the method of Chochralsky and thermally treat. Got values of specific electric resistance at different terms realizations of heat treatment served as a weekend by data. On the basis of the obtained experimental data were conducted: analysis of variance of the matrix system, estimation of results on the criterion of Cochren and Student. Built mathematical models. Determination of values of optimal technological parameters allowed objectively, taking into account influence of factors, to educe the maximum-possible circle of values for the receipt of necessary results. For basis accepted the change of temperature of heat treatment and time of self-control. All got experimental job performances are recreated and real at the construction of matrix of planning.

**Keywords:** single-crystal silicon, admixture of boron, method of Chochralsky, heat treatment, planning matrix, criterion of Cochren, criterion of Student, mathematical model.

Вступ. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

У процесі подальшого використання вирощені монокристали кремнію (пластини) піддаються різним термічним обробкам, які змінюють основні характеристики монокристалічного кремнію. Тому дослідження поведінки домішок у об'ємі монокремнію є досить важливим для розуміння процесів їх дефектоутворення.

Кристалічна решітка монокристалічного кремнію, незалежно від ступеню легування та типу домішки, має дефекти, які значно змінюють властивості монокристалів. Класифікація та типи дефектів розгорнуто розглянуті в роботах [1,2,3]. Останнім часом увага приділяється дефектам кристалічної решітки у вигляді комплексів домішок в об'ємі кремнію [4], вакансійних комплексів, комплексів легуючих домішок з фоновими домішками і т.д. Засновником розгляду комплексоутворення домішок в кремнії (та інших домішок), розгляду впливу на характеристику кристалу в цілому можна вважати Фістуль В.І. [5,6,7].

За даними роботи [8,9], подальша термічна обробка вирощених монокристалів кремнію, легованих бором, призводила до збільшення часу життя неосновних носіїв заряду, і це пояснювалося вірогідним визволенням фонові домішки кисню з домішкового комплексу В-О.

За основу приведенного наукового підходу закладено оптимізація технологічних параметрів зі застосуванням математичного моделювання.

Мета і завдання досліджень

Метою досліджень є аналіз впливу зовнішніх факторів на структуру кристалічної решітки, та також визначення оптимальних умов для виконання технологічного процесу термічної обробки.

Завдання запланованих досліджень полягає в тому, щоб обрати певну кількість та розташування у факторному просторі експериментальних крапок так, щоб за мінімуму позицій отримати інформацію, необхідну та достатню для планування подальшого кроку.

Під плануванням експерименту будемо розуміти всю сукупність прийомів та методів, які дозволять отримати інформацію для дослідження та оптимізації процесів.

Матеріали, методи дослідження. Результати дослідження

Щоб прослідити зміну питомого опору  $\rho$  під впливом  $T$  (температури) та  $t_{\text{втр}}$  (часу витримки), за даними роботи [10] була побудована матриця планування експерименту з наступною будовою математичної моделі для двох серій дослідів (табл. 1,2). Приймали зміну двох факторів:  $x_1$  - температури витримки термічної обробки зразків пластин монокристалічного кремнію,  $^{\circ}\text{C}$  ( $T= 473$ ,

580, 900 °C);  $x_2$  – часу витримки при  $x_1$ , ч ( $t_{\text{випр}} = 1, 5$  ч); приймаючи значення питомого електричного опору (ПЕО), які були отримані за цими умовами зі ступенем комплексоутворення 0,3 та 0,6.

Кожен проведений експеримент має елемент невизначеності за причиною обмеженості експериментального матеріалу. Постановка дослідів не дає повністю співпадаючих результатів, тому існує вірогідність помилки дослідів (помилки відтворюваності) [11]. Для цього проводилося усереднення всіх результатів (табл. 1, 2):

$$\bar{y} = \frac{y^I + y^{II} + \dots + y^n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}, \quad (1)$$

де  $\bar{y}$  – середнє арифметичне результатів;

$y^I, y^{II}, y^n$  - результати дослідів;  
 $y_q$  - результат окремого дослідів;  
 $n$  - кількість дослідів.

Відхилення результатів будь-якого дослідів від  $\bar{y}$  можна представити як різницю  $y_q - \bar{y}$ . Наявність відхилення свідчить про мінливість дослідів.

Для вимірювання мінливості використовували дисперсію ( $S_i^2$ ), як середнє значення квадрату відхилення від її значення,  $(n-1)$  – чило ступенів свободи, рівне кількості дослідів мінус одиниця.

Побудовані матриці планування для двох серій дослідів надані в табл.1, 2.

Таблиця 1 – Матриця планування з різною кількістю дослідів  $2^{3-1}$  (1-а серія дослідів, дослідів 1-12)

j	$y^I$	$y^{II}$	$y^{III}$	$\bar{y}$	$\Delta y^I$	$\Delta y^{II}$	$\Delta y^{III}$	$(\Delta y^I)^2$	$(\Delta y^{II})^2$	$(\Delta y^{III})^2$	f	$S^2$
1	38,616	33,086	35,081	35,594	3,022	-2,508	-0,513	9,132	6,29	0,263	2	7,843
2	42,015	53,119	74,694	56,609	-14,59	-3,49	18,085	212,98	12,18	327,067	2	276,114
3	-	36,033	81,674	58,854	-	-22,82	22,82	-	520,79	520,752	1	1041,55
4	49,448	82,943	113,265	81,885	-32,43	1,058	31,38	1052,15	1,119	984,704	2	1018,991

Таблиця 2 – Матриця планування з різною кількістю дослідів  $2^{3-1}$  (2-а серія дослідів, дослідів 13-24)

j	$y^I$	$y^{II}$	$y^{III}$	$\bar{y}$	$\Delta y^I$	$\Delta y^{II}$	$\Delta y^{III}$	$(\Delta y^I)^2$	$(\Delta y^{II})^2$	$(\Delta y^{III})^2$	f	$S^2$
1	0,011	0,008	0,045	0,021	-0,01	-0,013	0,024	0,0001	0,000169	0,000576	2	0,0004225
2	0,015	0,008	0,045	0,023	-0,008	-0,015	0,022	0,000064	0,000225	0,000484	2	0,0003865
3	0,015	0,012	0,226	0,084	-0,06	-0,072	0,142	0,004761	0,005184	0,0202	2	0,0150725
4	0,045	0,012	0,272	0,109	-0,06	-0,097	0,163	0,004096	0,009409	0,0266	2	0,0200525

Матриця планування складається з серії дослідів (табл.1,2), була необхідність здійснити перевірку дослідів на однорідність дисперсій за допомогою статистичних критеріїв. При порівнянні кількості дисперсій маємо отримане більше двох та одна дисперсія значно перевищує інші, робимо перевірки на критерій Кохрену (G) та Стюдента (t).

Критерій Кохрену:

$$G = \frac{S_{i \max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \quad (2)$$

Критерій Стюдента:

$$\frac{y - \bar{y}}{S_i} \geq t \quad (3)$$

Результати дослідження та обговорення результатів

Отримане значення критерію Кохрену ( $S_i^2 \max = 1041,55$ ) 0,444 не перевищує табличного. Табличне значення критерію Кохрену за вихідною кількістю дослідів  $G_{\text{табл}} = 0,6841$  (серія дослідів 1-12).

Значення Кохрену у другій серії дослідів -  $G = 0,558$  (при  $S_i^2 \max = 0,020052$ ), менше  $G_{\text{табл}} = 0,6841$  (при  $f_2 = N = 4$  і  $f_1 = n - 1 = 4 - 1 = 3$ ). Оскільки експериментальний критерій Кохрену не перевищує табличного значення, припущення про однорідність підтверджується для всіх проведених дослідів. Отримані результати надані в табл.3.

Таблиця 3 – Результати перевірки на критерій Кохрену

$S_i^2$	G	$S_i^2$	G
7,842	0,003	0,00042	0,012
276,113	0,118	0,00038	0,011
1041,55	0,444	0,015072	0,419
1018,991	0,434	0,020052	0,558
За даними табл. 1		За даними табл. 2	

Аналіз дослідних даних за критерієм Стюдента показав позитивні результати, всі експериментальні дані відтворювані, «браку» (невідповідності) не спостерігається. Всі отримані результати за критерієм Стюдента < табличного значення ( $t = 4,303$ ). Після перевірки за критеріями результати дослідів були проаналізовані зі застосуванням функції відклику за зміни факторів, які впливають на зміну цих даних (табл.4). В результаті обчис-

лень отримали наступні математичні моделі (табл.5,6)

Коефіцієнт змінних вказує на силу впливу факторів на результат. Чим більше коефіцієнт за абсолютною величиною, тим більше вплив на експеримент надає даний фактор. Знак «+» - мається на увазі що параметр оптимізації збільшується при збільшенні фактору, знак «-» - навпаки.

Таблиця 4 – Функція відклику в залежності від змінювання факторів експерименту

Дослід №	Фактори					x1 × x2	Функція відклику, y
	код	x <sub>1</sub>	код	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>		
1	-	473	-	1	30	+	38,616
2	+	473	-	5	30	-	-
3	-	473	+	1	60	-	42,015
4	+	473	+	5	60	+	49,448
5	-	580	-	1	30	+	33,086
6	+	580	-	5	30	-	36,033
7	-	580	+	1	60	-	53,119
8	+	580	+	5	60	+	82,943
9	-	900	-	1	30	+	35,081
10	+	900	-	5	30	-	81,674
11	-	900	+	1	60	-	74,694
12	+	900	+	5	60	+	113,265
середнє							58,17945
13	-	473	-	1	30	+	0,011
14	+	473	-	5	30	-	0,015
15	-	473	+	1	60	-	0,015
16	+	473	+	5	60	+	0,045
17	-	580	-	1	30	+	0,008
18	+	580	-	5	30	-	0,008
19	-	580	+	1	60	-	0,012
20	+	580	+	5	60	+	0,012
21	-	900	-	1	30	+	0,045
22	+	900	-	5	30	-	0,45
23	-	900	+	1	60	-	0,226
24	+	900	+	5	60	+	0,272
середнє							0,09325

x<sub>3</sub> - параметр комплексоутворення (%), умовний фактор, в обчисленні участі не приймає.

Таблиця 5 – Математична модель для 1ої групи дослідів

b <sub>1</sub>	86,752	для значень дослідів № 1-12	
b <sub>2</sub>	190,994		
b <sub>12</sub>	5,900364		
y	-219,567	при x <sub>1</sub> =(+1) і x <sub>2</sub> =(+1)	y=b <sub>0</sub> -b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> -b <sub>2</sub> x <sub>2</sub>
y	335,9255	при x <sub>1</sub> =( -1) і x <sub>2</sub> =( -1)	y=b <sub>0</sub> +b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> +b <sub>2</sub> x <sub>2</sub>
Уреальн	-225,467	при x <sub>1</sub> =( +1) і x <sub>2</sub> =( +1)	y=b <sub>0</sub> -b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> -b <sub>2</sub> x <sub>2</sub> -b <sub>12</sub> x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>
Уреальн	341,8258	при x <sub>1</sub> =( -1) і x <sub>2</sub> =( -1)	y=b <sub>0</sub> +b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> +b <sub>2</sub> x <sub>2</sub> +b <sub>12</sub> x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>

Таблиця 6 – Математична модель для 2ої групи дослідів

b <sub>1</sub>	0,485	для значень дослідів № 13-24	
b <sub>2</sub>	0,045		
b <sub>12</sub>	-0,02775		
y	-0,43675	при x <sub>1</sub> =( +1) і x <sub>2</sub> =( +1)	y=b <sub>0</sub> -b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> -b <sub>2</sub> x <sub>2</sub>
y	0,62325	при x <sub>1</sub> =( -1) і x <sub>2</sub> =( -1)	y=b <sub>0</sub> +b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> +b <sub>2</sub> x <sub>2</sub>
Уреальн	-0,409	при x <sub>1</sub> =( +1) і x <sub>2</sub> =( +1)	y=b <sub>0</sub> -b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> -b <sub>2</sub> x <sub>2</sub> -b <sub>12</sub> x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>
Уреальн	0,5955	при x <sub>1</sub> =( -1) і x <sub>2</sub> =( -1)	y=b <sub>0</sub> +b <sub>1</sub> x <sub>1</sub> +b <sub>2</sub> x <sub>2</sub> +b <sub>12</sub> x <sub>1</sub> x <sub>2</sub>

**Висновки**

Отримані дані показують на стабільність та передбачуваність подій при заданих факторах. Результатом отриманої моделі є фактор впливу на процес термічної обробки – час витримки, який до-

рівнює 5 год. – оптимальне значення для проведення експериментів з позитивною динамікою для монокристалів кремнію за різною концентрацією домішки бора з вірогідним знаходженням в них 30-60% комплексів домішок.

**Бібліографічний опис**

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. Москва: Мир, 1984. 475 с., ил.
2. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / Под ред. Профессора С.М. Рывкина. Москва.: Радио и связь, 1981. 248с.

3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Москва: Высшая школа, 1982. 528 с.
4. Панченко О.В. Термодинамічні властивості монокристалів кремнію, легованих домішкою бора. *Журнал нанота електронної фізики*. 2017. Том 9. № 1. с. 01019-1 - 01019-4. DOI: 10.21272/jnep.9(1).0109
5. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. Москва: Наука, 1967. 416с.
6. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. Москва: Металлургия, 1977. 240 с.
7. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). Москва: Издательство Физико-математической литературы, 2004. 432 с.
8. Червоный И.Ф., Егоров С.Г., Воляр Р.Н. Время жизни неравновесных носителей заряда в монокристаллах кремния. *Теория и практика металлургии*. 2007. Вып. 2-3 (57-58). С. 34-37
9. Воляр Р.Н. Увеличение времени жизни неравновесных носителей заряда в кристаллах кремния. *Технологический аудит и резервы производства*. 2012. № 3/1(5). DOI: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2012.4725>
10. Панченко О.В., Иващенко В.П., Червоный И.Ф., Осипова Л.В. Исследование поведения примесей бора и фосфора в монокристаллах (Cz-Si). *Теория и практика металлургии*. 2011. №1-2. с. 78-81
11. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. Москва: Издательство Наука, 1976.- 272 с.

### References

1. Reyvi K. Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii: Per. s angl. Moskva: Mir, 1984. 475 s., il.
2. Emtsev V.V., Mashovets T.V. Primesi i tochechnye defekty v poluprovodnikah / Pod red. Professora S.M. Ryivkina. Moskva.: Radio i svyaz, 1981. 248s.
3. Ormont B.F. Vvedenie v fizicheskuyu himiyu i kristallohimiyu poluprovodnikov. Moskva: Vysshaya shkola, 1982. 528 s.
4. Panchenko O.V. Termodinamichni vlastivostl monokristallv kremnlyu, legovanih domlshkoyu bora. Zhurnal nano- ta elektronnoyi flziki. 2017. Tom 9. # 1. s. 01019-1 - 01019-4. DOI: 10.21272/jnep.9(1).0109
5. Fistul V.I. Silno legirovannyye poluprovodniki. Moskva: Nauka, 1967. 416s.
6. Fistul V.I. Raspad peresyischennyih poluprovodnikovyyih tverdyyih rastvorov. Moskva: Metallurgiya, 1977. 240 s.
7. Fistul V.I. Atomy legiruyuschih primesey v poluprovodnikah (sostoyanie i povedenie). Moskva: Izdatelstvo Fiziko-matematicheskoy literatury, 2004. 432 s.
8. Chervonyiy I.F., Egorov S.G., Volyar R.N. Vremya zhizni neravnovesnyih nositeley zaryada v monokristallah kremniya. Teoriya i praktika metallurgii. 2007. Vyip. 2-3 (57-58). S. 34-37
9. Volyar R.N. Uvelichenie vremeni zhizni neravnovesnyih nositeley zaryada v kristallah kremniya. Tehnologicheskyy audit i rezervyy proizvodstva. 2012. # 3/1(5). DOI: <https://doi.org/10.15587/2312-8372.2012.4725>
10. Panchenko O.V., Ivaschenko V.P., Chervonyiy I.F., Osipova L.V. Issledovanie povedeniya primesey bora i fosfora v monokristallah (Sz-Si). Teoriya i praktika metallurgii. 2011. #1-2. s. 78-81
11. Adler Yu.P., Markova E.V., Granovskiy Yu.V. Planirovanie eksperimenta pri poiske optimalnyih usloviy. Moskva: Izdatelstvo Nauka, 1976.- 272 s.

Стаття поступила 14.01.2019