

## ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ НАКОПЛЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ $n$ -ТИПА, ОБЛУЧЕННОМ ИОНАМИ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ

Караваев В. В., Кузнецов Н. В., Филатов В. Н.

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) в полупроводниках измерены скорости введения основных радиационных дефектов в кремнии  $n$ -типа, облученного при комнатной температуре ионами водорода с энергией 7.8 МэВ и ионами гелия с энергией 25.2 МэВ. Найдено, что скорость введения дефектов, обусловливающих появление в спектре НСГУ пика  $E_1$  (перезарядка уровней примесных комплексов атом кислорода—вакансия—углерод внедрения—углерод замещения), не зависит от метода выращивания и исходного удельного сопротивления кремния. Такой же результат получен для скорости введения дефекта, обусловливающего появление в спектрах НСГУ пика  $E_2$  (уровень  $E_c - 0.21$  эВ). Скорость введения дефектов, создающих пик  $E_3$  (перезарядка уровней дивакансия, дивнедрения и комплекса атом фосфора—вакансия), зависит от метода выращивания кристаллов, однако это различие исчезает после отжига образцов при температуре 170 °С. Экспериментальные результаты проанализированы на основе количественной модели дефектообразования, учитывающей накопление дефектов как вакансионного, так и междоузельного типа. Показано, что предложенная модель может быть использована для оценки (с точностью  $\sim \pm 20\%$ ) скорости введения стабильных радиационных дефектов в облученном кремнии выращенном методами Чохральского и зонной плавки, с различным удельным сопротивлением в интервале 1–100 Ом·см.

Существует большое количество работ, в которых методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) изучается состав радиационных дефектов в кремнии  $n$ -типа, облученном разными видами излучений (см. [1–5]). В этих работах обсуждается механизм формирования отдельных типов радиационных дефектов, однако количественная модель их накопления в целом не рассматривается. Такое рассмотрение для кремния  $n$ -типа, облученного электронами, было предпринято в работе [6] на основе анализа экспериментальных данных с помощью теоретических представлений о возникновении и взаимодействии точечных радиационных дефектов [7, 8]. В настоящей работе используется аналогичный подход и предлагается модель накопления радиационных дефектов в кремнии  $n$ -типа, соответствующая случаю его облучения ионами водорода и гелия с энергией несколько мегаэлектронвольт на нуклон.

Исследования проводились на образцах монокристаллического кремния, выращенного в кварцевых тиглях (марки КЭФ) и методом бестигельной зонной плавки (марки БКЭФ). Образцы марок КЭФ и БКЭФ содержали атомы кислорода в концентрациях  $N_O \cong 5 \cdot 10^{17}$  и  $< 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> соответственно, атомы углерода в концентрациях  $N_C \cong 5 \cdot 10^{16}$  и  $< 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Образцы каждой марки имели удельные сопротивления  $\rho \cong 1, 10$  и 100 Ом·см. Для измерения спектров НСГУ на протравленной поверхности образцов создавался барьер Шоттки путем напыления золота. Облучение проводилось со стороны золотого контакта при комнатной температуре ионами водорода с энергией 7.8 МэВ и ионами гелия с энергией 25.2 МэВ.

Во всех образцах, выдержанных после облучения при комнатной температуре в течение не менее 3 месяцев, измерялись спектры НСГУ. Методика этих измерений и вид самих спектров описаны в работе [2]. В этой работе в спектрах НСГУ аналогичных образцов обнаружены три доминирующих пика, определено положение уровней в запрещенной зоне кремния, обусловливающих эти пики,

и обсуждается природа радиационных дефектов, к которым эти уровни относятся. В настоящей работе после измерения спектров НСГУ аналогичных образцов по высоте пиков рассчитывалась концентрация радиационных дефектов  $N$ . Расчет проводился по формуле [9]

$$N = 2 \frac{\Delta C}{C(V_0)} k N_D \frac{(W_0 - h)^2 - (W_1 - h)^2}{W_0^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta C$  — высота пика (в единицах емкости),  $C(V_0)$  — стационарная емкость образца при напряжении обратного смещения  $V_0$ ,  $k$  — коэффициент, учитываю-

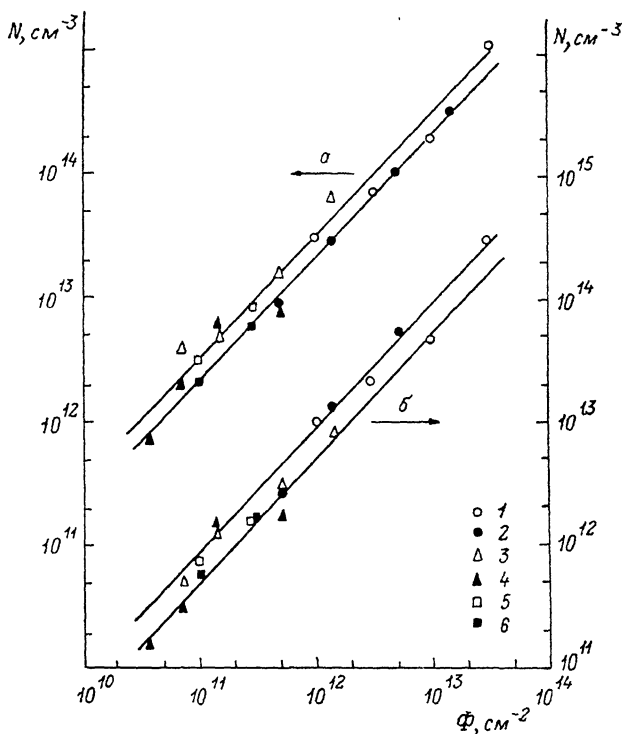


Рис. 1. Зависимость концентрации радиационных дефектов, обуславливающих в спектрах НСГУ пик  $E1$  (а) и пик  $E2$  (б) в кремнии, от интегрального потока ионов водорода.

Точки — экспериментальные данные для материалов КЭФ (1, 3, 5) и БКЭФ (2, 4, 6). Исходное удельное сопротивление, Ом-см: 1, 2 — 1; 3, 4 — 10; 5, 6 — 100. Линии — границы доверительных интервалов, полученные при обработке экспериментальных точек.

щий положение измерительных стробов на релаксационной кривой,  $N_D$  — концентрация мелкого донорного уровня легирующей примеси (фосфора), которая определяется независимо из вольтфарадных характеристик образцов [9, 10],  $W_0 = \epsilon S / C(V_0)$  и  $W_1 = \epsilon S / C(V_1)$  — глубины обедненного слоя при напряжении обратного смещения  $V_0$  и напряжении заполняющего импульса  $V_1$ ,  $h = (2\epsilon \Delta E / q^2 N_D)^{1/2}$  — расстояние от края обедненной области до точки пересечения уровня Ферми с уровнем дефекта,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $S$  — площадь "золотого контакта",  $\Delta E$  — разность между положением уровня Ферми и энергетическим положением уровня дефекта в нейтральной области,  $q$  — элементарный заряд.

Для нахождения значений  $\Delta C$ , соответствующих полному заполнению глубоких уровней в процессе захвата электронов из зоны проводимости, длительность заполняющего импульса  $\Delta t$  выбиралась равной 100 мкс. При этом значении  $\Delta t$  высота всех пиков  $\Delta C$  в спектрах НСГУ достигала максимальной величины.

При измерениях величина напряжения обратного смещения  $V_0$  устанавливалась на образце равной 10 В. Из-за постоянного значения  $V_0$  в образцах с раз-

ной концентрацией легирующей примеси  $N_D$  значения  $N$  определялись на разных глубинах ( $x=1\div 25$  мкм). Однако различная глубина  $x$  в указанных пределах не имеет существенного значения для сравнения результатов облучения, так как концентрация радиационных дефектов на этом участке пробега ионы практически постоянна [11]. Этот вывод также подтверждается контрольными измерениями, в которых с помощью варьирования напряжением  $V_0$  исследовалось распределение концентрации радиационных дефектов  $N(x)$  по глубине образцов.

Для анализа результатов, полученных с помощью формулы (1), все образцы были сгруппированы в соответствии с одинаковыми исходными параметрами кремния, и для каждой группы образцов были получены значения  $N_z(\Phi)$  ( $Z$  -

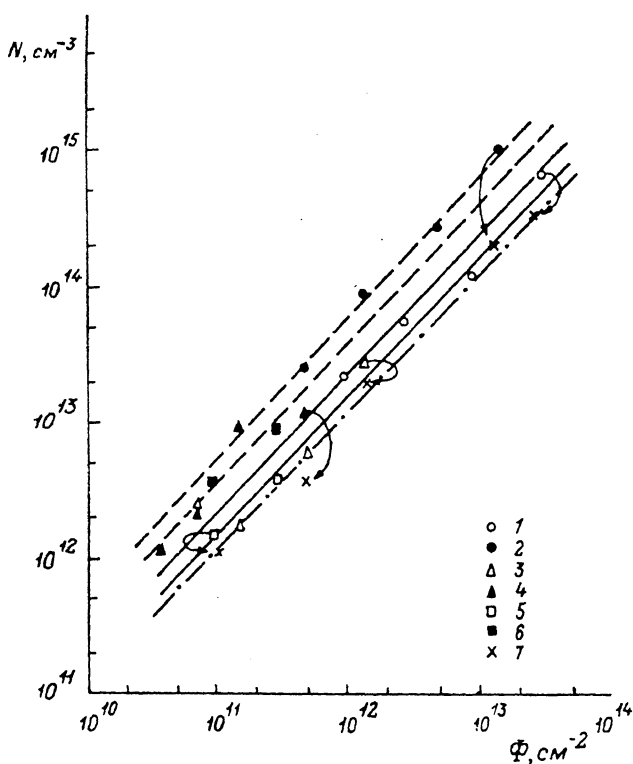


Рис. 2. Зависимость концентрации радиационных дефектов, обуславливающих в спектрах НСГУ пики  $E3$  (1-6) и  $E3^*$  (7) в кремнии, от интегрального потока ионов водорода.

Точки 1-6 — те же, что и на рис. 1. Линии — границы доверительных интервалов, полученные при обработке экспериментальных точек пика  $E3$  для материалов КЭФ (сплошные линии) и БКЭФ (штриховые), а также средние значения, полученные при обработке экспериментальных точек пика  $E3$  (штрихпунктирная линия).

обозначение пиков  $E1$ ,  $E2$  и  $E3$  [2]) в зависимости от интегрального потока ионов  $\Phi$ . Эти зависимости для кремния, облученного ионами водорода, представлены на рис. 1 и 2. На этих же рисунках приведены результаты обработки экспериментальных данных. Обработка проводилась методом наименьших квадратов в предположении линейного закона накопления радиационных дефектов  $N_z(\Phi) = \eta_z \Phi$ . Оказалось, что средние значения (математические ожидания) скоростей введения радиационных дефектов  $\eta_{E1}$  и  $\eta_{E2}$ , ответственных за пики  $E1$  и  $E2$ , с учетом расчетного доверительного интервала  $\pm 20\%$  не зависят от исходных параметров кремния (рис. 1). Средние значения скорости введения радиационных дефектов  $\eta_{E3}$ , ответственных за пик  $E3$ , также не зависят от концентрации легирующей примеси (удельного сопротивления) в кремнии, но различаются в образцах разных марок (рис. 2). После отжига при  $170^\circ\text{C}$  пик  $E3$  трансформируется в пик  $E3^*$  [2] и величина  $\eta_{E3^*}$  в доверительном интервале  $\pm 20\%$  совпадает у всех образцов. Численные значения  $\eta_z$  для кремния, облученного как ионами водорода, так и ионами гелия, приведены в таблице.

Скорость введения радиационных дефектов, обуславливающих пики в спектрах НСГУ облученного кремния

Пик	Вид излучения			
	ионы водорода		ионы гелия	
	КЭФ	БКЭФ	КЭФ	БКЭФ
<i>E3</i>	18 ± 3.5	42 ± 8.5	105 ± 15	350 ± 70
<i>E1</i>		27 ± 4	180 ± 30	
<i>E2</i>		7.5 ± 2	47 ± 8	
<i>E3*</i>		10.5 ± 2.5	56 ± 10	

Для объяснения результатов, представленных в таблице, воспользуемся сведениями о природе радиационных дефектов, уровни которых обуславливают появление пиков в спектрах НСГУ облученных ионами водорода и гелия образцов [2]. Пик *E1* в основном обусловлен перезарядкой уровня  $E_c - 0.165$  эВ,<sup>1</sup> который имеет два радиационных дефекта: комплекс вакансии с атомом кислорода (*A*-центр) и комплекс узлового и междоузельного атомов углерода (*CC*-центр). Пик *E2* связывается с перезарядкой второго акцепторного уровня дивакансии  $E_c - 0.21$  эВ. Сразу три радиационных дефекта — комплекс вакансии с атомом фосфора (*E*-центр), дивакансия и дивнедрение — создают близко расположенные уровни в интервале  $E_c - (0.38 \div 0.44)$  эВ, которые являются причиной появления пика *E3* в спектрах НСГУ облученных образцов. Пик *E3\** объясняется перезарядкой уровня дивакансии  $E_c - 0.44$  эВ. Учитывая сведения о механизмах образования радиационных дефектов указанных типов [4-6, 12-14], рассмотрим процесс их накопления на основе системы линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dN_V}{dt} = \lambda\varphi - \kappa_{VO}N_ON_V - \kappa_{VP}N_PN_V, \quad \frac{dN_{VV}}{dt} = \lambda_{VV}\varphi, \quad (2)$$

$$\frac{dN_{VO}}{dt} = \kappa_{VO}N_ON_V, \quad \frac{dN_{VP}}{dt} = \kappa_{VP}N_PN_V,$$

$$\frac{dN_I}{dt} = \lambda_I\varphi - \kappa_{IC}N_CN_I, \quad \frac{dN_{II}}{dt} = \lambda_{II}\varphi,$$

$$\frac{dN_{C*}}{dt} = \kappa_{IC}N_CN_I - \kappa_{CC}N_CN_{C*} - \kappa_{CO}N_ON_{C*}, \quad (3)$$

$$\frac{dN_{CC}}{dt} = \kappa_{CC}N_CN_{C*}, \quad \frac{dN_{CO}}{dt} = \kappa_{CO}N_ON_{C*},$$

где  $N_K$ ,  $N_L^1$  и  $N_{KL}$  — концентрации подвижных простых дефектов *K*-го типа (вакансий *V*, собственных междоузельных атомов *I*, междоузельных атомов углерода *C\**), примесных атомов *L*-го типа (кислорода *O*, фосфора *P*, узловых атомов углерода *C*) и их комплексов соответственно,  $\lambda_V = \lambda_I = \lambda$  — скорость введения первичных простых дефектов (вакансий *V* и собственных междоузельных атомов *I*),  $\lambda_{VV}$  и  $\lambda_{II}$  — скорость введения первичных дивакансий и дивнедрений соответственно,  $\kappa_{KL}$  — константы скорости образования комплексов дефектов в результате объединения подвижных простых и примесных дефектов,  $\varphi$  — плотность потока ионов.

Согласно модели, положенной в основу системы кинетических уравнений (2) и (3), столкновения ионов с атомами кремния непосредственно создают два типа первичных дефектов — подвижных (*V* и *I*) и неподвижных (*VV* и *II*). В дальнейшем подвижные вакансии диффундируют к атомам кислорода и фос-

<sup>1</sup> Второй уровень  $E_c - 0.12$  эВ, обнаруженный в работе [2] для пика *E1*, на высоту пика  $\Delta C$  практически не влияет, так как проявляется на левом склоне пика и по сдвигу положения максимума пика не регистрируется.

фора, а подвижные междоузлия — к атому углерода. В результате диффузии и взаимодействия с примесными атомами в один этап происходит образование неподвижных комплексов вакансионного типа  $VO$  и  $VP$  [6, 12, 13]. Неподвижные комплексы междоузельного типа  $CC$  и  $CO$  образуются в два этапа [4, 5, 14].<sup>2</sup> Вначале в результате реакции  $I+C=C^*$  образуются подвижные атомы междоузельного углерода  $C^*$ , которые впоследствии объединяются с атомами кислорода и узловыми атомами углерода.

В модели предполагается, что примесные атомы являются единственными стоками для подвижных вакансий и междоузлий, и не учитываются процессы взаимодействия подвижных дефектов как между собой, так и с другими дефектами нерадикационного и радиационного происхождения. Оправданием этого предположения является высокая концентрация кислорода, углерода и фосфора в кремнии по сравнению с концентрацией дефектов в исходном кристалле и радиационных дефектов (малый интегральный поток ионов). Так, например, известно [6, 15, 16], что на фоне примесных радиационных дефектов вторичные дивакансии дают незначительный вклад в дефектообразование в кремнии, облученном электронами. Такой важный процесс, как прямая рекомбинация междоузлий и вакансий, также не учитывается в явном виде при написании системы уравнений (2) и (3). Однако в неявном виде этот процесс присутствует в уравнениях, поскольку величину  $\lambda$  можно трактовать как скорость введения только тех подвижных дефектов, которые избежали рекомбинации и объединились с примесными атомами.

При решении системы кинетических уравнений (2) и (3) учтем, что перед измерением образцов полная концентрация неподвижных дефектов накапливается в две стадии — непосредственно в процессе облучения ( $\lambda \neq 0$ ) в течение времени  $t=t_\Phi$  ( $\Phi = \varphi t_\Phi$ ) и после прекращения облучения ( $\lambda = 0$ ) в течение бесконечно большого промежутка времени  $t \rightarrow \infty$ . В этом случае для скоростей введения неподвижных радиационных дефектов  $\eta_Z$ , обуславливающих в спектрах НСГУ пики  $Z$  ( $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ ), получаются следующие выражения:<sup>3</sup>

$$\eta_{E1} = \frac{N_{VO}}{\Phi} + \frac{N_{CC}}{\Phi} = \lambda \left[ \frac{x_{VO} N_O}{x_{VO} N_O + x_{VP} N_P} + \frac{x_{CC} N_C}{x_{CO} N_O + x_{CC} N_C} \right], \quad (4)$$

$$\eta_{E2} = \frac{N_{VV}}{\Phi} = \lambda_{VV}, \quad (5)$$

$$\eta_{E3} = \frac{N_{VP}}{\Phi} + \frac{N_{VV}}{\Phi} + \frac{N_{II}}{\Phi} = \lambda \frac{x_{VP} N_P}{x_{VO} N_O + x_{VP} N_P} + \lambda_{VV} + \lambda_{II}. \quad (6)$$

Выражения (4)–(6) позволяют объяснить все экспериментальные данные, приведенные в таблице, если в кремнии марки КЭФ выполняются неравенства

$$x_{CO} N_O \gg x_{CC} N_C, \quad x_{VO} N_O \gg x_{VP} N_P, \quad (7)$$

а в кремнии марки БКЭФ неравенства (7) меняются на противоположные:

$$x_{CO} N_O \ll x_{CC} N_C, \quad x_{VO} N_O \ll x_{VP} N_P.$$

При выполнении условий (7) и (8) в кремнии и той, и другой марок скорость введения дефектов  $\eta_{E1}$ , обуславливающих в спектрах НСГУ пик  $E_1$ , практически совпадает, хотя и по разным причинам. В материале КЭФ основной вклад вносит  $VO$ -комплекс, так как  $N_{VO}/\Phi \cong \lambda$ , в то время как  $CC$ -комплекс образуется в незначительных количествах, так как  $N_{CC}/\Phi \cong 0$ . В материале БКЭФ, наоборот,  $N_{VO}/\Phi \cong 0$ , а  $N_{CC}/\Phi \cong \lambda$ . Точно такой же вывод о преобладающем вкладе  $VO$ -комплекса или  $CC$ -комплекса в зависимости от метода выращи-

<sup>2</sup> Комплекс  $CO$  в наших измерениях не регистрируется, так как имеется доворный уровень в нижней половине запрещенной зоны кремния [4].

<sup>3</sup> Эти выражения совпадают с выражениями, которые могли бы быть получены при решении системы уравнений (2) и (3) в квазистационарном приближении, т. е. при  $dN_V/dt = 0$  и  $dN_{II}/dt = 0$ .

вания кремния был получен при специальных исследованиях характеристик бистабильного центра (СС-комплекса [<sup>4</sup>, <sup>5</sup>]) в аналогичных образцах [<sup>17</sup>].

Как видно из выражения (6), скорости введения дефектов  $\eta_{E3}$ , обуславливающих пик  $E3$ , как и следует из эксперимента, различаются в кремнии разных марок. В материале КЭФ значение  $\eta_{E3} = \lambda_{VV} + \lambda_{II}$ , а в материале БКЭФ оно выше на величину  $N_{VP}/\Phi \cong \lambda$ , которая отражает значительный вклад VP-комплексов в общее количество радиационных дефектов в зонном кремнии.

Как видно из таблицы, скорости введения уровня  $E_c - 0.21$  эВ  $\eta_{E2}$  и уровня  $E_c - 0.44$  эВ  $\eta_{E3^*}$  в пределах экспериментальной ошибки совпадают, что не противоречит данным [<sup>2</sup>] о принадлежности этих уровней дивакансии. Причем значения  $\eta_{E2}$  и  $\eta_{E3^*}$  практически в 2 раза ниже, чем  $\eta_{E3}$  в материале КЭФ. Так как в этом случае  $\eta_{E3} = \lambda_{VV} + \lambda_{II}$ , следует сделать вывод о том, что дивакансии и дивнедрения вводятся с одинаковой скоростью.

Полученные результаты, объясняющие экспериментальные данные дефектообразования в кремнии при воздействии ионов водорода и гелия, требуют обсуждения соотношений (7) и (8). Первые неравенства в этих соотношениях не кажутся неразумными при близких значениях коэффициентов  $\kappa_{CO}$  и  $\kappa_{CS}$  с учетом соотношения концентраций атомов кислорода и углерода в образцах. Выполнение второго неравенства в соотношениях (7) позволяет найти область определения значений  $\kappa_{VP}/\kappa_{VO} \ll 100$ , исходя из максимальной концентрации атомов фосфора  $N_P = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в исследованных образцах. Тогда для выполнения второго неравенства в соотношениях (8) при постоянном значении величины  $\kappa_{VP}/\kappa_{VO} \leq 10$  для всех образцов БКЭФ с концентрацией фосфора  $N_P = 5 \cdot 10^{15} \div 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  приходится считать, что концентрация кислорода в этих образцах  $N_O \leq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичный вывод был сделан ранее в работе [<sup>18</sup>].

Таким образом, модель накопления радиационных дефектов в кремнии  $n$ -типа, основанная на системе кинетических уравнений (2) и (3), позволяет объяснить экспериментальные данные, полученные при воздействии ионов водорода и гелия, и может быть использована для количественных оценок числа основных радиационных дефектов в материале с разным содержанием остаточных и легирующей примесей.

#### Список литературы

- [1] Васильев А. В., Смагулова С. А., Шаймеев С. С. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 11. С. 1983—1986.
- [2] Кузнецов Н. В., Филатов В. Н., Виноградова В. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 609—614.
- [3] Кучинский П. В., Ломако В. М., Шахлевич Л. Н. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1213—1218.
- [4] Asom M. T., Benton J. L., Sauer R., Kimerling L. C. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 4. P. 256—258.
- [5] Song L. W., Benson B. W., Watkins G. D. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 15. P. 1155—1157.
- [6] Баранов А. И., Васильев А. В., Камолова Н. И., Смагулова С. А. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 9. С. 1663—1666.
- [7] Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Радиационная физика полупроводников. Киев, 1979. 336 с.
- [8] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [9] Бургуен Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. М., 1985. 304 с.
- [10] Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 176 с.
- [11] Bulgakov Yu. V., Kolomenskaja T. I., Kuznetsov N. V., Shulga V. I., Zaritskaja V. A. // Rad. Eff. 1981. V. 54. N 3-4. P. 129—134.
- [12] Винецкий В. Л., Ерицян Г. Н., Конозенко И. Д., Старчик М. И. // ФТП. 1968. Т. 2. В. 9. С. 1236—1242.
- [13] Булгаков Ю. В., Коломенская Т. И., Кузнецов Н. В., Шемаев Б. В. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 10. С. 1802—1806.
- [14] Литвинко А. Г., Макаренко Л. Ф., Мурич Л. И. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 4. С. 776—780.
- [15] Corbett J. W., Watkins G. D. // Phys. Rev. 1965. V. 138. N 2A. P. 555—560.
- [16] Конозенко И. Д., Семенюк А. К., Хиврич В. И. Вариационные эффекты в кремнии. Киев, 1974. 199 с.
- [17] Кузнецов Н. В., Филатов В. Н. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 45. В. 11. С. 543—545.
- [18] Мурич Л. И. // Автореф. канд. дис. Минск, 1981.