

НАКОПЛЕНИЕ И ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НЕЙТРОНАМИ

Антоненко А. Х., Болотов В. В., Двуреченский А. В.,
Стучинский В. А., Харченко В. А., Стук А. А.

Методами ИК поглощения, ЭПР, электрофизическими измерениями изучены образование собственных (V_2 , V_5^-) и кислородосодержащих дефектов (VO , VO_2 , V_3O , V_3O_3 и др.), изменения состояний примесей O_I и C_S в кремнии при облучении реакторными нейтронами в диапазоне температур $60 \div 750^\circ\text{C}$ и последующих отжигах.

Определено, что электрически активные дефекты вводятся до температур облучения 750°C . При этом наблюдаются изменения в концентрации примесей кислорода (O_I) и углерода (C_S). Восстановление электрических характеристик бескислородного кремния при высокотемпературном отжиге ($\sim 800^\circ\text{C}$) коррелирует с восстановлением концентрации C_S . Наличие кислорода (до $\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$) вызывает образование высокотемпературных форм комплексов $S-O$, стабильных до $900 \div 1000^\circ\text{C}$.

Установлено, что концентрации большинства наблюдаемых при высокотемпературном облучении дефектов близки к концентрациям соответствующих центров, фиксируемых в процессе отжига материала, облученного при 60°C . Из полученных результатов можно заключить, что перестройки дефектов в объеме материала и в разупорядоченных областях (РО) при повышенных $T_{обл}$ и отжигах протекают одинаково. Причем в случае высокотемпературного облучения существенные потоки дефектов из РО или к РО либо отсутствуют, либо не отличаются от потоков при эквивалентных отжигах.

Облучение кремния реакторными нейтронами ($T_{обл} \approx 60^\circ\text{C}$) до самых больших доз $\geq 10^{20}\text{ см}^{-2}$ не приводит к аморфизации [1]. Объяснение этого факта находят в протекании процессов аннигиляции V и I при облучении, что не позволяет достичь критической концентрации дефектов для формирования зародыша аморфной фазы. Другой основной особенностью облучения нейтронами является одновременная генерация точечных дефектов и разупорядоченных областей (РО), способных, казалось бы, существенно изменить кинетику образования и отжига дефектных центров в кристалле за счет возможных потоков дефектов и примесей к РО и от нее. Можно было ожидать, что увеличение температуры кристалла в момент облучения нейтронами приведет к изменению темпа аннигиляции дефектов и одновременно вызовет перестройки РО (смена «вида» РО) и изменение эффективности накопления различных дефектов.

В данной работе методами ИК поглощения и ЭПР, а также с помощью электрофизических измерений изучены образование собственных дефектов (V_2 , V_5^-) и комплексов с примесью (VO , VO_2 , V_3O , V_2O , V_3O_3 и др.), формы вхождения в кристаллическую решетку примесей кислорода (O) и углерода (C) в кремнии при облучении реакторными нейтронами в диапазоне температур $60 \div 750^\circ\text{C}$ и последующих отжигах. В экспериментах использовался кремний n -типа, полученный методом Чохральского, легированный фосфором ($\rho \approx \approx 10\text{ Ом} \cdot \text{см}$, концентрация кислорода $N_{O_I} \approx 1 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, углерода $N_{C_S} \approx 2 \times \times 10^{16}\text{ см}^{-3}$) и высокоомный кремний p -типа, очищенный зонной плавкой, легированный бором [$\rho \approx 2 \cdot 10^3\text{ Ом} \cdot \text{см}$, $N_{O_I} \leq 2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$, $N_{C_S} \approx (4 \div 6) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$].

Спектры ИК поглощения регистрировались на двухлучевых спектрометрах Specord-75IR и СФ-8 при температуре жидкого азота, для определения кон-

центрации свободных носителей заряда и их подвижности измерялись эффект Холла и электропроводность; ЭПР измерения проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона при температурах 77 и 300 К. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц.

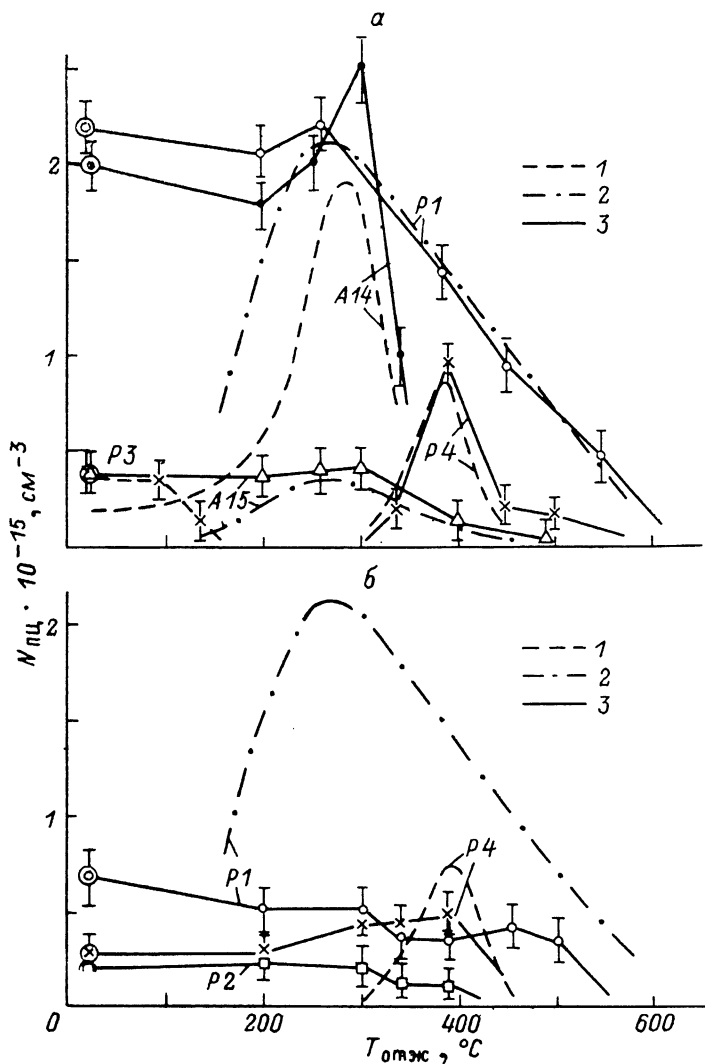


Рис. 1. Изменение концентрации парамагнитных центров (ПЦ) при изохронном (20 мин) отжиге облученного нейтронами кремния.

а) $T_{\text{обл}}$, °С: 1, 2 — 60; 3 — 250. Двойными значками обозначены концентрации ПЦ после облучения.
 б) $T_{\text{обл}}$, °С: 1, 2 — 60; 3 — 550. $\Phi_n = 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В экспериментах по высокотемпературному облучению нейтронами (спектр деления) изучалось поведение следующих дефектов: $P1$ (V_5^-), $P2$ (V_2O_2), $P3$ (V_4^0), $P4$ (V_3O), $A14$ (V_2O), $A15$ (V_3O_3) [2], комплексов VO (полоса поглощения при 836 см^{-1}), дивакансий (полосы при $2762, 2924, 5600 \text{ см}^{-1}$), CO -комплексов (865 см^{-1}), междоузельного кислорода O_I ($515, 1128, 1136 \text{ см}^{-1}$), замещающего углерода C_S (607 см^{-1}), кислородосодержащего дефекта (894 см^{-1}), собственных дефектов с полосами поглощения в диапазоне $4\text{--}12 \text{ мкм}$.

Результаты и их обсуждение. Как показало сравнение концентрации дефектов после облучения при повышенных температурах с концентрациями дефектов после облучения при 60 °C и последующих отжигах,¹ концентрации

¹ Эксперименты по измерению концентрации парамагнитных центров (ПЦ) в условиях подсветки и независимость концентрации ПЦ от уровня легирования материала и типа

дефектов при совпадающих температурах облучения и отжига практически (в пределах погрешности) равны (рис. 1, 2). Увеличение концентрации А-центров при прогревах $T = T_{\text{обж}} = 250^\circ\text{C}$ (1 ч) может быть связано с соответствующим уменьшением числа дивакансий при аналогичных отжигах и захватом V на кислород.

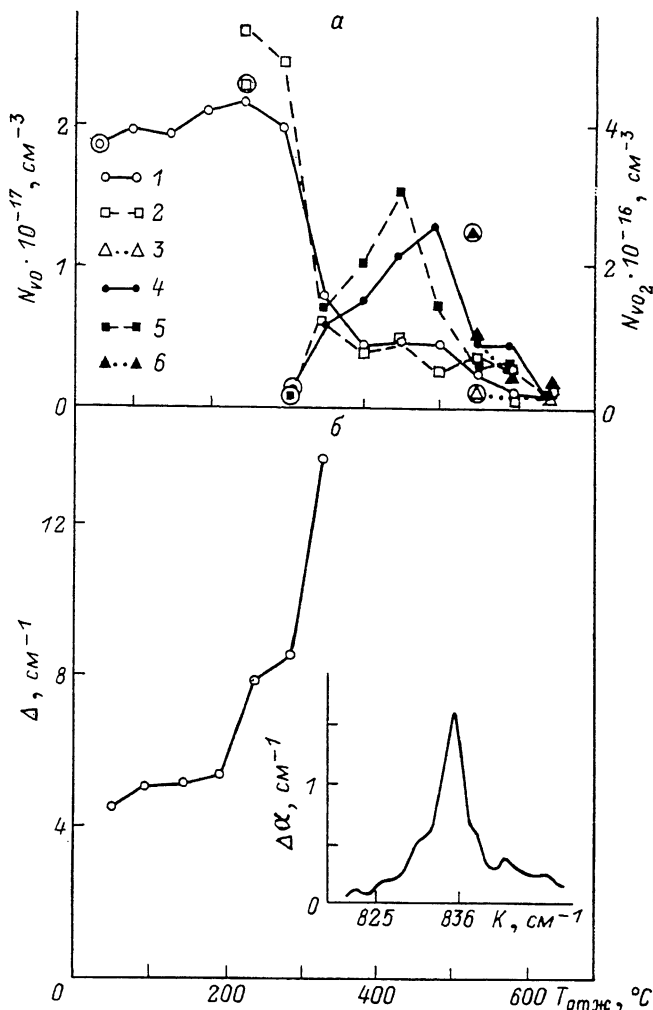


Рис. 2. Зависимость концентрации А-центров (1—3) и комплексов VO_2 (4—6) от температуры изохронного (1 ч) отжига (а) и изменение эффективной полуширины полосы поглощения

на А-центрах $\Delta = a_{\text{max}}^{-1} \int_{820}^{\infty} \alpha(k) dk$ при отжигах (б).

На вставке — спектр поглощения в районе полосы 836 cm^{-1} после отжига при 300 $^\circ\text{C}$. а) $T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$: 1, 4 — 60; 2, 5 — 250; 3, 6 — 550. б) $T_{\text{обж}} = 60^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2, а, б, отжиг А-центров сопровождается возникновением слабых полос в районе 825—842 cm^{-1} , вызывающих «уширение» полосы поглощения на А-центрах (рис. 2, б), и интенсивной полосы поглощения при 894 cm^{-1} . Относительно природы дефекта, связанного с этой полосой поглощения, единого мнения не существует. Авторы работ [3, 4] относят ее к дефекту VO_2 или V_3O . Нам представляется более вероятным образование комплекса VO_2 путем присоединения к А-центру еще одного атома кислорода, который уже достаточно подвижен при $T \approx 400^\circ\text{C}$. Как видно из рис. 2, а, прогрев при

проводимости показывают, что условия наблюдения ПЦ не изменяются в процессе обработок и ЭПР исследования дают истинную концентрацию ПЦ.

$T_{отж} = T_{обл} = 550^\circ\text{C}$ уменьшает интенсивность полосы 894 см^{-1} . Считая, что наблюдаемое при этом частичное восстановление концентрации междуузельного кислорода $\Delta N_{O_j} = 3.15 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ связано с отжигом этого дефекта, содержащего два атома кислорода, можно оценить калибровочный множитель для определения абсолютной концентрации дефекта из данных ИК поглощения $\sigma = 1.2 \times 10^{16}\text{ см}^{-1}$ (калибровочный множитель входит в формулу $N = \sigma S$, где $S = \int \alpha(k) dk$, α — коэффициент поглощения, k — волновое число). Увеличение температуры облучения от 60 до 250°C приводит к слабому сдвигу кривой отжига для комплекса VO_2 в сторону низких температур (на 50°C).

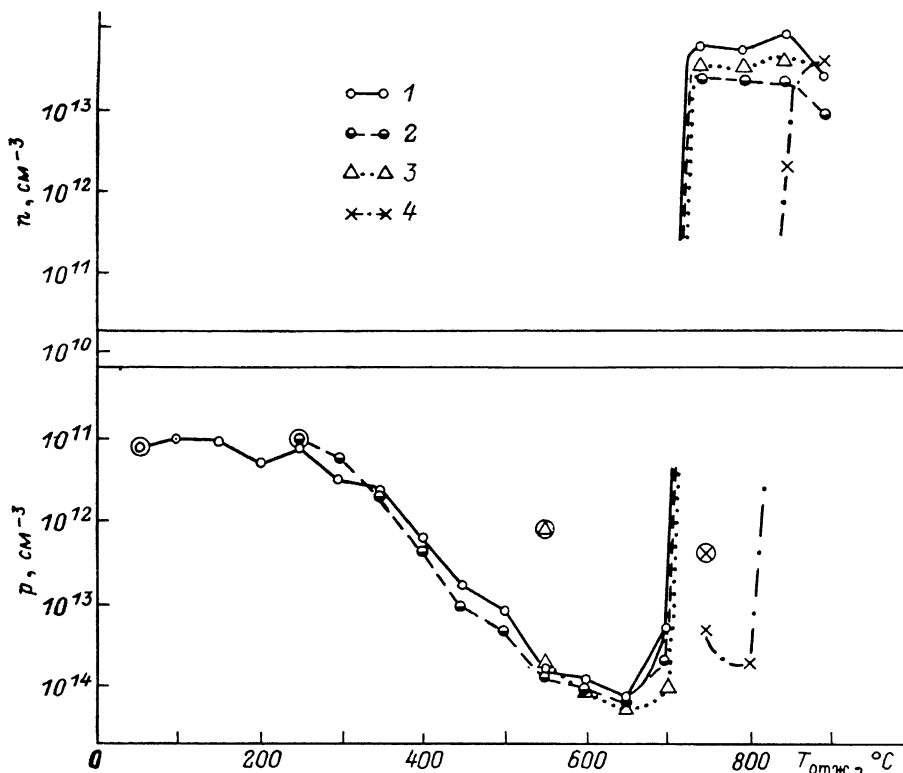


Рис. 3. Восстановление концентрации свободных носителей заряда в зонном кремнии при изохронном (1 ч) отжиге.

$T_{обл}, ^\circ\text{C}$: 1 — 60, 2 — 250, 3 — 550, 4 — 750. $\Phi_n = 10^{17}\text{ см}^{-2}$.

Для $T_{обл} \leq 550^\circ\text{C}$ исчезновение полосы 894 см^{-1} при отжиге сопровождается появлением более слабых ($\alpha_{\max} \leq 0.2\text{ см}^{-1}$) полос поглощения $976, 991, 1010, 1047, 1055\text{ см}^{-1}$. В случае $T_{обл} = 550^\circ\text{C}$ эти полосы наблюдаются сразу после облучения. Частоты полос поглощения указывают на то, что их можно отнести к дефектам, включающим в свой состав атомы кислорода.

Электрофизическими измерениями установлено, что отжиг компенсирующих дефектов и активация фосфора при $T_{обл} \leq 550^\circ\text{C}$ происходят при $T_{отж} \sim 700^\circ\text{C}$ как в бескислородном, так и в кислородосодержащем материалах. В случае $T_{обл} = 750^\circ\text{C}$ в зонном кремнии (рис. 3) стадия отжига акцепторных дефектов, приводящих к росту дырочной проводимости при $T_{отж} = 400\text{--}600^\circ\text{C}$, а также активация введенного фосфора сдвинуты в сторону более высоких температур до 840°C . Как следует из рис. 4, в зонном кремнии также наблюдается сдвиг стадии восстановления концентрации узлового углерода до $T_{отж} = 900^\circ\text{C}$ после облучения при $T = 750^\circ\text{C}$. Таким образом, можно предположить, что компенсирующие дефекты, отжигающиеся на стадии 840°C , включают атомы углерода.

В кислородосодержащем кремнии поведение концентрации узлового углерода при отжигах носит другой характер (рис. 4, б). Повышение температуры облучения снижает величину восстановления концентрации C_S при отжигах, и для $T_{обл.}=750^\circ\text{C}$ восстановления C_S не наблюдается до $T_{отж.}=900^\circ\text{C}$. Можно считать, что наличие кислорода ($\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$) приводит к образованию высокотемпературных форм комплексов С—О, стабильных до $900\div 1000^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что облучение при $T_{обл.} > T_{отж.}$ для дефектов, вводимых при 60°C ($T_{отж.} \sim 750^\circ\text{C}$), вызывает возникновение электрически активных дефектов как в зонном кремнии (рис. 3), так и в кремнии, приготовленном по методу Чохральского, и уничтожение компенсирующих дефектов требует дополнительных высокотемпературных отжигов.

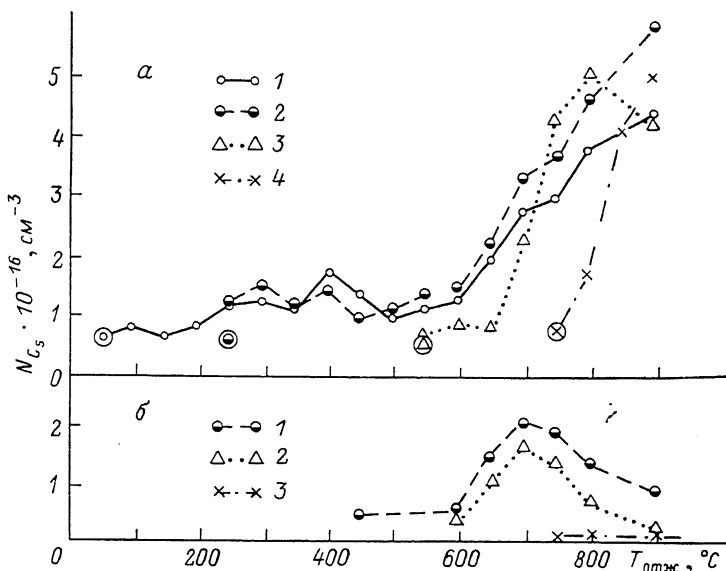


Рис. 4. Зависимость концентрации узлового углерода при отжигах зонного кремния ($N_{O_I} \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (а) и кремния, выращенного по методу Чохральского ($N_{O_I} = 1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (б).

а) $T_{обл.}, ^\circ\text{C}$: 1 — 60, 2 — 250, 3 — 550, 4 — 750. б) $T_{обл.}, ^\circ\text{C}$: 1 — 250, 2 — 550, 3 — 750. $\Phi_n = 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Сравнение интенсивности полос поглощения, связанных с электронными переходами на дивакансиях ($2762, 2924 \text{ см}^{-1}$) и на дефектах (не включающих примесь) со сложным спектром поглощения (~ 20 полос) в области $4\div 15 \text{ мкм}$, показало отсутствие существенного различия между интенсивностями полос, достигаемых при $T_{отж.} = T_{обл.}$. Учитывая, что данный вид поглощения определяется как числом дефектов, так и положением уровня Ферми, нужно заключить, что и общее число данных дефектных центров, и число электрически активных дефектов в экспериментах по отжигу и облучению при $T_{отж.} = T_{обл.}$ приблизительно одинаково.

Исходя из результатов сравнения действия температуры при отжигах и облучении, можно сделать следующие выводы: 1) для выбранной дозы облучения доля проаннигилировавших V и I (с которой связывают отсутствие фазового перехода кристалл—аморфное состояние) не зависит от температуры в диапазоне $60\div 750^\circ\text{C}$; учитывая это обстоятельство, нужно считать, что «радиационный отжиг» сложных дефектов при нейтронном облучении обусловлен аннигиляционными процессами с низкой энергией активации; 2) из полученных результатов также следует, что перестройки дефектов при повышенных $T_{обл.}$ ($60\div 750^\circ\text{C}$) протекают внутри разупорядоченных областей (РО), не вызывая существенных изменений потоков частиц из РО или к РО, что неминуемо сказалось бы на особенностях кинетики накопления дефектов в объеме кристаллов по сравнению с отжигами, чего в действительности не наблюдается.

Л и т е р а т у р а

- [1] Антоненко А. X., Двуреченский А. В., Смирнов Л. С., Харченко В. А. — ФТП, 1982, т. 16, в. 11, с. 2018—2021.
- [2] Sieverts E. G. — Phys. St. Sol. (b), 1983, v. 120, N 1, p. 11—29.
- [3] Lee Y. H., Corelli J. C., Corbett J. W. — Phys. Lett., 1977, v. 60A, N 1, p. 55—57.
- [4] Corbett J. W., Watkins G. D., McDonald R. S. — Phys. Rev., 1964, v. 135, N 5A, p. A1381—A1385.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Получена 29.10.1987
Принята к печати 25.11.1987

