

Структура комплексов, ответственных за радиационно-стимулированное разупрочнение монокристаллов кремния

© Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия

E-mail: dmitr2002@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2005 г.
В окончательной редакции 18 мая 2005 г.)

Исследовано влияние интенсивности потока бета-частиц ($10^5 < I < 2.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) на скорость радиационно-стимулированного изменения микротвердости монокристалла кремния. Определена температура, при которой происходит восстановление микротвердости от значения, наведенного слабоинтенсивным облучением H_T , до исходного — H_0 . Полученные результаты свидетельствуют о том, что преимущественную роль в процессе радиационно-стимулированного разупрочнения кремния играют комплексы, включающие две вакансии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Университеты России (грант № У.Р.02.01.020).

PACS: 61.82.Fk, 62.20.-x

Процессы модификации электрических свойств полупроводниковых материалов посредством введения радиационных дефектов (РД) хорошо исследованы в области средних и больших интенсивностей и доз облучения [1–3]. В кремнии надежно идентифицировано подавляющее большинство электрически активных РД. Описаны модели квазихимических реакций, продуктами которых являются многокомпонентные комплексы вторичных РД. Эффекты малодозового облучения изучены гораздо слабее и зачастую не находят простого объяснения с позиций известных представлений и механизмов. Так, в [4] было обнаружено обратимое разупрочнение монокристаллов кремния, инициируемое потоком бета-частиц малой интенсивности ($I \leq 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Оно выражалось в понижении микротвердости H на начальных стадиях облучения Si (до 10%) и последующем восстановлении до исходного значения вне зависимости от того, продолжалось или прекращалось облучение после достижения экстремума H . Особое внимание привлекают две особенности обнаруженного в [4] эффекта. Во-первых, немонотонность зависимости микротвердости от флюенса свидетельствует о сложном характере процесса преобразования подсистемы структурных (собственных и радиационных) дефектов. Во-вторых, при столь малом флюенсе (максимум разупрочнения наблюдался при $F = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) концентрация генерируемых РД на несколько порядков величины была меньше исходной концентрации дефектов (легирующая и фоновая примесь) и тем не менее влияла на механические свойства Si. Объяснения того, как генерация РД в концентрациях, недостаточных для изменения проводимости [5], может заметно отражаться на величине H , к настоящему моменту не найдено. Остается открытым вопрос о типе РД, ответственных за изменения H .

Помимо спектроскопических (ESR, IR, DLTS) методов исследования состояния подсистемы структурных

дефектов (чувствительность которых может оказаться недостаточной для выявления РД в столь малых концентрациях) определенную информацию о структуре комплексов РД может нести зависимость скорости изменения радиационно-чувствительных физических свойств от интенсивности облучения, а также температура, при которой происходит отжиг РД [2]. Поскольку процесс модификации подсистемы структурных дефектов может оказаться многостадийным, о чем свидетельствует немонотонное во времени изменение H [4], исследования, направленные на выявление зависимости скорости изменения микротвердости от интенсивности, целесообразно проводить на ранней стадии облучения. В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию зависимости скорости радиационно-индуцируемого изменения микротвердости кремния от интенсивности бета-излучения на стадии первого разупрочнения, а также определению температуры, при которой происходит восстановление микротвердости от значения H_T , наведенного облучением, до исходного — H_0 .

1. Методика эксперимента

Исследовались бездислокационные монокристаллические образцы кремния $Fz\text{-Si}$, выращенные методом зонной плавки (концентрация фосфора $N_P = 3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$). Они имели форму пластин размером $1 \times 4 \times 7 \text{ mm}$. В первой стадии измерений, направленной на исследование кинетики радиационно-стимулированного изменения микротвердости в зависимости от интенсивности, для облучения образцов использовались три радиоактивных источника $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (с активностью $A_1 = 1.34 \text{ MBq}$, $A_2 = 14.5 \text{ MBq}$ и $A_3 = 40 \text{ MBq}$) со средней энергией эмитируемых электронов 0.20 MeV для ^{90}Sr и 0.93 MeV для ^{90}Y . Интенсивность потока рассчитывалась посред-

ством компьютерного моделирования с учетом геометрии источника и образца. Образцы располагались одинаковым образом относительно источников. Тестирование микротвердости H по Виккерсу на плоскости (111) осуществлялось на микротвердомере ПМТ-3. Для этого образцы периодически извлекались из камеры, в которой происходило бета-облучение. Время, затраченное на определение микротвердости, в дальнейшем учитывалось (вычиталось) при построении дозовой зависимости. Нагрузка на индентор составляла 1 N, время нагружения 10 с. Каждая точка на графиках является усреднением двадцати отдельных измерений H . Облучение и все остальные манипуляции с образцами производились на воздухе при комнатной температуре. Во второй серии экспериментов для облучения образцов был выбран источник с активностью A_1 . Облучение прекращалось на стадии максимально-радиационно-индуцированного разупрочнения. Образец подвергался последовательным пятнадцатиминутным термическим обработкам с промежуточным тестированием микротвердости. Температура образца контролировалась термопарой и в каждом последующем цикле термообработки увеличивалась на 50°C. Облучение и измерение микротвердости, так же как и в первой серии, производились на воздухе при комнатной температуре.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспозиция образцов Fz -Si в поле бета-частицы с интенсивностью потока $I_1 = 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ сопровождается немонотонным во времени изменением микротвердости (рис. 1, *a*). Согласно [6,7], величина H монокристаллов кремния определяется главным образом подвижностью неравновесных точечных дефектов и, возможно, фазовыми переходами под индентором. Несмотря на то что интенсивности облучения в наших экспериментах на несколько порядков величины меньше обычно используемых, дальнейшие рассуждения базируются на общепринятой теории радиационно-стимулированного дефектообразования в кремнии.

При облучении кремния электронами с энергией выше порога дефектообразования ($W > 170 \text{ keV}$) первичными РД являются пары Френкеля [1–3]. Часть из них исчезает в результате аннигиляции. Разделившиеся компоненты пар Френкеля в процессе миграции по кристаллу способны вступать в реакции с примесными и собственными дефектами с образованием так называемых вторичных РД. Вторичные РД условно можно разделить на две группы: первые образуются с участием вакансий V и примесных атомов, вторые — с участием междоузельных атомов кремния Si_i и тех же примесей. Следует отметить, что в результате большинства реакций, выделенных нами во вторую группу, междоузельные атомы кремния переходят в узловое состояние Si_s . Основные типы реакций приведены в таблице.

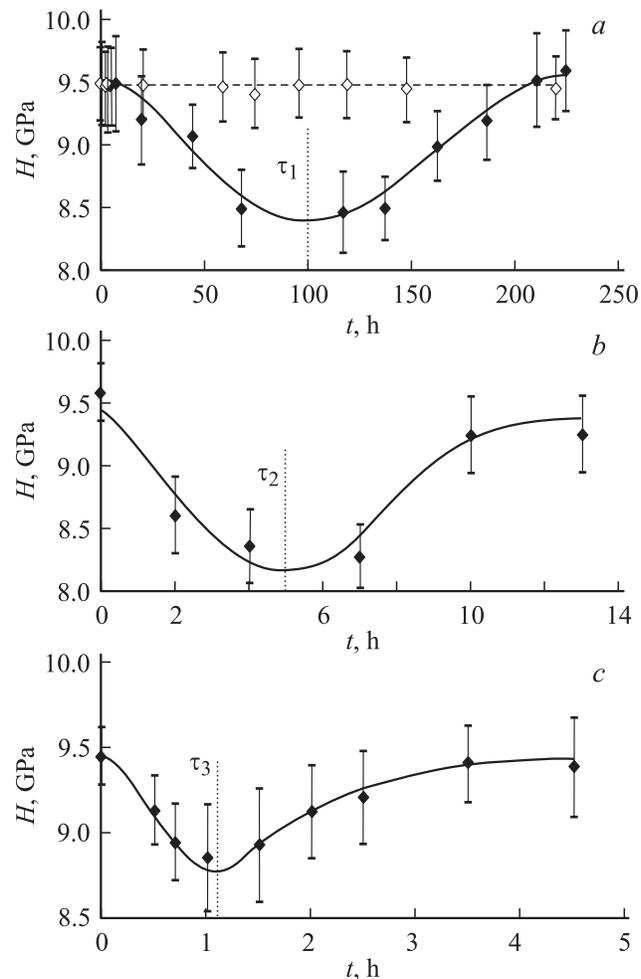


Рис. 1. Зависимости микротвердости H монокристаллов кремния от времени облучения t с интенсивностями $I_1 = 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (*a*) $I_2 = 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (*b*) и $I_3 = 2.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (*c*). τ_1, τ_2, τ_3 — времена облучения, необходимые для максимального разупрочнения образцов при I_1, I_2 и I_3 соответственно. Штриховой линией показана зависимость микротвердости образцов, не подвергавшихся облучению, от времени, необходимого для снятия дозовой зависимости.

Выбрать группу вторичных РД, ответственных за наблюдаемые изменения микротвердости, можно на основе следующих рассуждений. Как показано на рис. 1, *a*, (штриховая линия), в отсутствие бета-облучения микротвердость кремния не изменяется в условиях окружающей среды (в пределах погрешности) в течение времени, необходимого для регистрации зависимости $\Delta H(t_{\text{ит}})$. При этом в процессе тестирования микротвердости (при внедрении индентора) в объем образца „инжектируются“ междоузельные атомы кремния. Оценки показывают, что концентрация „инжектируемых“ таким образом атомов кремния, как минимум, на порядок величины превосходит концентрацию генерируемых облучением Si_i . На основании этого можно заключить, что микротвердость кремния изменяется в результате

Основные типы реакций, протекающих с участием вакансий V , собственных междоузельных (Si_i) и примесных (O, P, C, B) атомов, а также комплексов на их основе (индексы s и i обозначают положение атомов в узлах кристаллической решетки и междоузлиях соответственно)

| Тип реакции первой группы | Тип реакции второй группы |
|--|--|
| $V + Si_i \rightarrow Si_s$ (1) | $Si_i + C_s \rightarrow C_i + Si_s$ (1') |
| $V + C_i \rightarrow C_s$ (2) | $Si_i + B_s \rightarrow B_i + Si_s$ (2') |
| $V + P_s \rightarrow V - P_s$ (3) | $Si_i + VP_s \rightarrow P_s + Si_s$ (3') |
| $V + B_i \rightarrow B_s$ (4) | $Si_i + C_i - O_i \rightarrow C - O - Si_i$ (4') |
| $V + O_i \rightarrow V - O$ (5) | $Si_i + C_i - C_s \rightarrow C_i - C_s - Si_i$ (5') |
| $V + V - O \rightarrow V_2 - O$ (6) | $Si_i + V - O \rightarrow O_i + Si_s$ (6') |
| $V + V_2 - O \rightarrow V_3 - O$ (7) | $Si_i + V_2 - O \rightarrow V - O + Si_s$ (7') |
| $V_2 - O + O \rightarrow V_2 - O_2$ (8) | $Si_i + V_3 - O \rightarrow V_2 - O + Si_s$ (8') |
| $V_2 - O_2 + V \rightarrow V_3 - O_2$ (9) | $Si_i + V \rightarrow Si_s$ (9') |
| $V + C_s O_i \rightarrow C_s - O_i - V$ (10) | $Si_i + V_2 \rightarrow V + Si_s$ (10') |
| $V + V \rightarrow V_2$ (11) | $Si_i + V_3 \rightarrow V_2 + Si_s$ (11') |
| $V + V_2 \rightarrow V_3$ (12) | ... |
| ... | $Si_i + V_n \rightarrow V_{n-1} + Si_s$ (12') |
| $V + V_{n-1} \rightarrow V_n$ (13) | |

радиационно-стимулированного образования вакансий и содержащих вакансии комплексов.

Как показано в [8], исследование зависимости скорости образования дефектов от интенсивности позволяет делать выводы о структуре образующихся дефектов. Такой подход возможен при условии установления квазистационарной концентрации вакансий N_{Vst} . В этом случае, как показано в [2], $N_{Vst} \sim I^{1/2}$, а скорость накопления комплексов, включающих n вакансий, пропорциональна $(N_{Vst})^n$ (или $I^{n/2}$). Такие многовакансионные комплексы могут включать примесные атомы при условии, что концентрация последних значительно превосходит N_{Vst} .

В предположении, что в наблюдаемом разупрочнении преимущественную роль играет один из образующихся типов комплексов, можно определить число n , исследуя зависимость скорости изменения микротвердости от интенсивности.

Установлено, что увеличение интенсивности потока бета-частиц от 10^5 до $2.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ приводит к уменьшению характерного времени облучения, при котором наблюдается первый (из двух наблюдаемых в [4]) пик радиационно-индуцируемого разупрочнения Fz -Si, от 100 до 1.25 h соответственно (рис. 1). Зависимость средней скорости относительного изменения микротвердости $(H_0 - H_t)/(H_0 - H_\tau)t$ от интенсивности I (H_0 , H_t и H_τ — соответственно микротвердости в начальный момент, в момент времени t и в момент времени, когда разупрочнение достигает максимальной величины), построенная по начальным участкам кривых разупрочнения (рис. 2), может быть описана (с коэффициентом корреляции, близким к единице) линейной функцией. Этому соответствует $n = 2$. Следовательно, комплексы, ответственные за наблюдаемое разупрочнение, включают две вакансии.

Поскольку это заключение предполагает выполнение нескольких условий, для верификации сделанного выво-

да выполнялась независимая серия измерений, в которой на стадии максимального разупрочнения (в момент времени τ_1) облучение прекращалось и производился отжиг образцов. Серия последовательных пятнадцатиминутных термических обработок с промежуточным тестированием микротвердости занимает порядка 10 h. В связи с этим для облучения был выбран источник с активностью A_1 , для которого время восстановления микротвердости от значения, наведенного облучением H_τ , до исходного H_0 составляет ~ 110 h (рис. 1, а). Различие временных интервалов на порядок величины позволяет связывать изменения H , регистрируемые во время термообработки, непосредственно с отжигом определенных типов РД.

Установлено, что повышение температуры облученных Fz -Si до $T = 375^\circ\text{C}$ не изменяет величины H_τ . Пятнадцатиминутная выдержка образцов при $T = 400^\circ\text{C}$ приводит к восстановлению микротвердости до исходного значения H_0 (рис. 3). Отжиг образцов, не подвергавшихся облучению, в температурном интервале от 50 до 600°C не вызывает заметных изменений микротвердости

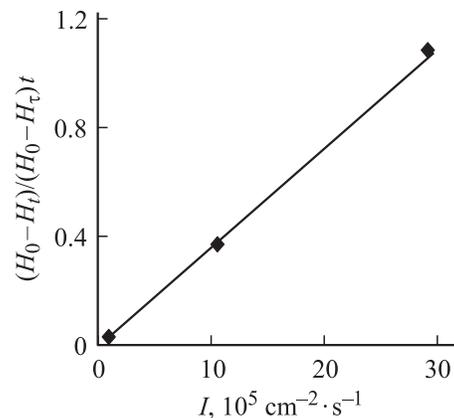


Рис. 2. Зависимость скорости относительного изменения микротвердости $(H_0 - H_t)/(H_0 - H_\tau)t$ от интенсивности I .

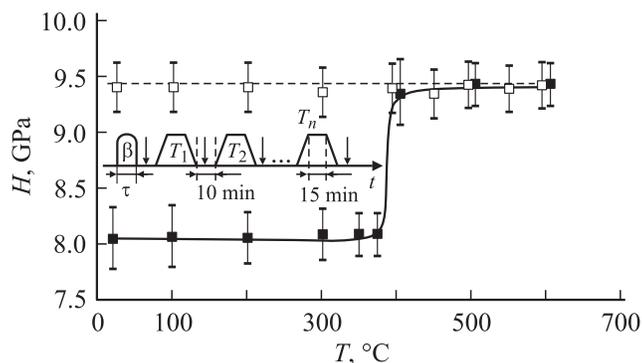


Рис. 3. Зависимость микротвердости H образца, достигшего максимального разупрочнения под действием облучения с интенсивностью I_1 , от температуры пятнадцатиминутного отжига T . Штриховой линией показана зависимость $H(T)$ для образцов, не подвергавшихся предварительному облучению. На вставке показана последовательность процедур: экспозиция кристаллов в поле бета-частиц (β), тестирование микротвердости (стрелка) и термическое воздействие (T).

(рис. 3). Таким образом, в интервале температур от 375 до 400°C происходит отжиг комплексов, ответственных за первый пик радиационно-стимулированного разупрочнения монокристаллов кремния. Поскольку каждый тип РД характеризуется определенной температурой отжига, путем сопоставления полученных результатов с литературными данными [1,2] исследуемые комплексы можно идентифицировать как $V_2 - O_2$.

Таким образом, оба метода свидетельствуют о том, что в состав комплексов РД, появление которых сопровождается разупрочнением, входят две вакансии.

Авторы выражают признательность Ю.Л. Иунину за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Наука, М. (1990). 212 с.
- [2] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. Радио и связь, М. (1981). 226 с.
- [3] В.А. Козлов, В.В. Козловский. ФТП **35**, 7, 769 (2001).
- [4] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушкин, Н.Ю. Сучкова. ФТТ **46**, 10, 1790 (2004).
- [5] Т.А. Пагава. ФТП **38**, 6, 665 (2004).
- [6] В.Ya. Farber, V.I. Orlov, V.I. Nikitenko, A.H. Heuer. Phil. Mag. A **78**, 671 (1998).
- [7] Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin, V.Ya. Farber. Phil. Mag. A **82**, 10, 1857 (2002).
- [8] Н.А. Витвовский, Т.В. Машовец, О.В. Оганесян. ФТП **12**, 11, 2143 (1978).