

## Изохронный отжиг образцов $n$ -Si, облученных протонами с энергией 25 МэВ

© Т.А. Пагава<sup>¶</sup>, М.Г. Беридзе, Н.И. Майсурадзе

Грузинский технический университет (департамент физики),  
0175 Тбилиси, Грузия

(Получена 19 января 2012 г. Принята к печати 7 марта 2012 г.)

Выполнены экспериментальные исследования эффекта Холла на облученных протонами монокристаллах  $n$ -Si с исходной концентрацией электронов проводимости  $N = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Показано, что при облучении протонами с энергией 25 МэВ наблюдается аномальное увеличение подвижности электронов, что объясняется образованием в кристалле металлических включений с омическим переходом на границе раздела с полупроводниковой матрицей. В процессе изохронного отжига вокруг металлических включений образуются непрозрачные для электронов проводимости оболочки из отрицательно заряженных акцепторных радиационных дефектов, что приводит к резкому уменьшению подвижности. Осцилляционная зависимость подвижности от температуры отжига объясняется изменением степени экранирования металлических включений отрицательно заряженными оболочками. Скопления межузельных атомов (металлические включения) отжигаются при 400°С.

### 1. Введение

Известно, что в кристаллах кремния, облученных частицами с энергией  $E \leq 10$  МэВ, в зависимости от примесного состава в большом разнообразии преимущественно возникают те или иные точечные радиационные дефекты (РД). Доминирующими из них являются вакансии + донор (VP), вакансии + акцептор (VB), вакансии + фоновые примеси (кислород O, углерод C), дивакансии  $V_2$ , а также мультикомпонентные точечные РД типа  $V_m O_n$  ( $m, n = 1, 2, 3$ ) и т.д., которые до 600°С определяют физические свойства облученных кристаллов [1–3].

При облучении кристаллов кремния частицами высоких энергий ( $E > 10$  МэВ) возникают сложные структурные повреждения, так называемые разупорядоченные области (РО), которые, согласно модели Госика [4], являются, „непрозрачными“ для основных носителей тока (диэлектрические включения). В этих кристаллах в области фоновонного рассеяния наблюдается уменьшение эффективного значения подвижности основных носителей тока  $\mu_{\text{эф}}$  за счет уменьшения фактического объема образца [5]. Локальные РО отжигаются в интервале 200–260°С. При больших дозах облучения, когда в кристалле образуются аморфные слои, структура кремния восстанавливается при 570°С [6].

В образцах  $n$ -Si, облученных протонами с энергией 25 МэВ, в области фоновонного рассеяния наблюдается резкое увеличение значения  $\mu_{\text{эф}}$  электронов [7,8]. Высокие значения подвижности, получаемые в холловских экспериментах, являются признаком образования в образце относительно высокопроводящих (металлических) включений с омическим переходом на границе раздела с матрицей полупроводника [9]. По-видимому, такими включениями являются скопления межузельных атомов, которые образуются в кристаллах кремния при облучении легкими ионами и термообработках [10,11].

В работе [7] в кристаллах  $n$ -Si, облученных протонами с энергией 25 МэВ, после отжига при 90°С и естественного старения при 300 К в течение 30 суток наблюдается резкое уменьшение  $\mu_{\text{эф}}$ . По мнению автора [7], это связано с экранированием скоплений межузельных атомов отрицательно заряженными вторичными РД, которые образуются вокруг этих включений в процессе старения облученного кристалла.

Целью данной работы является с использованием методов Холла и изохронного отжига (ИО) выяснить: 1) какие дефекты являются источником неравновесных вакансий в процессе ИО, 2) какого типа РД образуются при вступлении этих вакансий в квазихимическую реакцию с примесными атомами вокруг металлических включений, 3) какие из РД ответственны за экранирование металлических включений и соответственно за уменьшение  $\mu_{\text{эф}}$ , 4) какова зависимость радиуса металлических включений от температуры ИО и какова температура полного отжига этих включений.

### 2. Эксперимент

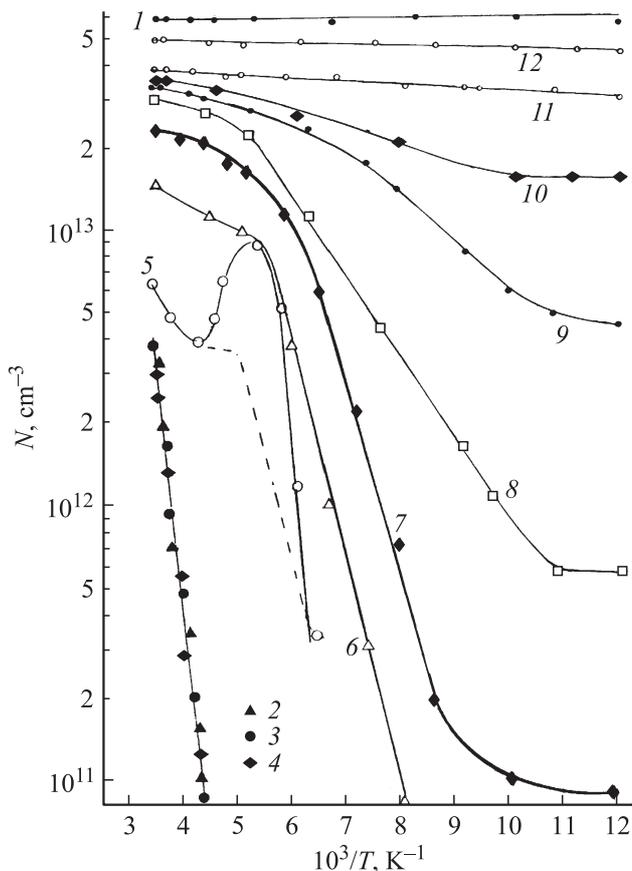
Были исследованы изменения характера температурных зависимостей концентраций  $N$  и холловской подвижности  $\mu_H$  электронов в облученных кристаллах кремния, подвергшихся процессу ИО при различных температурах  $T_{\text{анн}}$ . Исследуемые образцы с размерами  $1 \times 3 \times 10$  мм представляли собой монокристаллы  $n$ -Si, легированные фосфором P до концентрации  $N_P \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Образцы облучали протонами с энергией 25 МэВ при 300 К, доза облучения  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Облученные кристаллы подвергались ИО в интервале  $T_{\text{анн}} = 80\text{--}600^\circ\text{C}$  с шагом  $10^\circ\text{C}$ . Время выдержки при фиксированной температуре 10 мин. После каждого цикла ИО были сняты температурные зависимости холловской подвижности  $\mu_H$  и концентраций  $N$  электронов в области температур  $T$  от точки кипения азота вплоть до комнатной температуры. Омические контакты для

<sup>¶</sup> E-mail: tpagava@gtu.ge

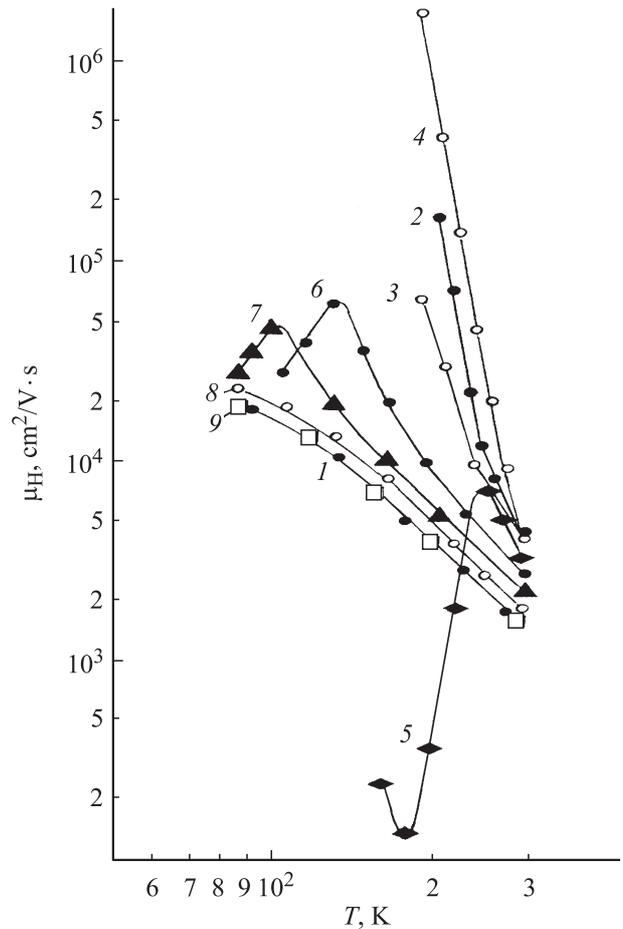
измерений создавались путем втирания алюминия в поверхность исследуемого образца. Энергии ионизации уровней дефектов  $E_i$  определялись по наклону зависимостей  $N = f(10^3/T)$ . Концентрации различных РД после каждого цикла ИО вычислялись с помощью ступенчатых зависимостей  $N = f(10^3/T)$  и  $N = f(T_{\text{ann}})$  в интервалах  $T = 77-300$  К и  $T_{\text{ann}} = 80-600^\circ\text{C}$  соответственно. Температура образца в интервале  $T = 77-300$  К контролировалась медь-константановой термопарой, а температура отжига в интервале  $T_{\text{ann}} = 80-600^\circ\text{C}$  — хромель-алюмелевой. Погрешность измерения этих величин не превышала 10%.

### 3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости  $N = f(10^3/T)$  в исходном кристалле (кривая 1), после облучения протонами с энергией 25 МэВ интегральным потоком  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  (данные 2), а также после отжигов облученного образца в интервале  $T_{\text{ann}} = 80-600^\circ\text{C}$  (данные 3–11). Данные 2–4 на рис. 1 соответствуют исто-



**Рис. 1.** Зависимости концентрации электронов  $N$  от обратной температуры в облученных кристаллах *n*-Si до облучения (1), после облучения (2), после отжигов облученного кристалла при  $T_{\text{ann}} = 80$  (3), 90 (4), 110 (5), 120 (6), 150 (7), 290 (8), 300 (9), 350 (10), 400 (11), 600 $^\circ\text{C}$  (12).



**Рис. 2.** Зависимости холловской подвижности электронов от температуры в *n*-Si до облучения (1), после облучения (2), после отжигов облученного кристалла при  $T_{\text{ann}} = 80$  (3), 90 (4), 110 (5), 120 (6), 290 (7), 350 (8), 400 $^\circ\text{C}$  (9).

ценным акцепторным центрам с энергией  $E_c - 0.38$  эВ, т.е. дивакансиям. Это означает, что все свободные электроны захвачены  $E$ -центрами, дивакансиями и неизвестными дефектами с уровнями  $E_c - 0.54$  эВ и  $E_c - 0.57$  эВ, а  $A$ -центры находятся в нейтральном состоянии и определить концентрацию этих центров  $N_A$  по кривым  $f(10^3/T)$  невозможно. После отжига определенной части  $E$ -центров ( $T_{\text{ann}} \geq 100^\circ\text{C}$ )  $A$ -центры заряжаются и появляется возможность проследить за изменением их концентрации в процессе ИО.

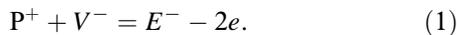
Как видно из рис. 2, сразу после облучения в исследуемых кристаллах наблюдается увеличение подвижности электронов (кривая 2). После отжига при 80 $^\circ\text{C}$  холловская подвижность электронов незначительно уменьшается (рис. 2, кривая 3) и опять растет после отжига при 90 $^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 4). Отжиг же при 110 $^\circ\text{C}$  приводит к появлению на кривой  $\mu_H(T)$  минимума, в котором значение  $\mu_H$  снижено почти на порядок по сравнению с исходным значением  $\mu_H$  (рис. 2, кривая 5).

Увеличение  $\mu_H$  сразу после облучения протонами с энергией 25 МэВ в работах [7,8] объясняется образова-

нием в объеме кристалла металлических включений с омическим переходом на границах с матрицей. Такими включениями являются скопления межузельных атомов. Подобно дислокациям, они в кристалле создают упругое напряжение и тем самым уменьшают  $T_{\text{ann}}$  вакансионных дефектов, например, тетравакансий  $V_4$  [3]. При  $T_{\text{ann}} = 110^\circ\text{C}$  отжигается значительная часть  $E$ -центров.

Неравновесные вакансии, продукты распада  $V_4$  и  $E$ -центров, устремляются к скоплениям межузельных атомов и вступают в квазихимическую реакцию с примесными атомами. На начальных стадиях ИО  $E$ -центров вокруг скопления межузельных атомов, кроме РД с высокой термостабильностью (например,  $A$ -центров), образуются также сами  $E$ -центры. В результате вокруг включения образуется непрозрачная для электронов проводимости отрицательно заряженная оболочка из вторичных РД ( $A$ -,  $E$ -центров,  $V_2$  и т.д.), что вызывает наблюдаемое уменьшение  $\mu_n$  после отжига при  $110^\circ\text{C}$  (рис. 2, кривая 5).

Следует отметить, что  $A$ -центры, которые образуются вокруг скоплений межузельных атомов, в области минимума при  $180\text{K}$  не заряжены и не могут вызывать уменьшение подвижности. Образование дивакансий из одноименно заряженных моновакансий мало вероятно. Таким образом, за уменьшение подвижности в области  $180\text{K}$  ответственны  $E$ -центры, которые при этой температуре образуются эффективнее других РД по реакции



Источником неравновесных вакансий в процессе ИО, по-видимому, являются также РО вакансионного типа, которые, несомненно, присутствуют в облученных протонами кристаллах кремния. Известно [7], что они играют большую роль в формировании непрозрачных для электронов проводимости оболочек вокруг металлических включений.

Как известно [12], степень заполнения глубоких центров  $f$  в атмосфере вокруг скоплений межузельных атомов стремится к единице, причем энергия взаимодействия может достигать величины  $\mathcal{E} \sim f\mathcal{E}_0$ , где  $\mathcal{E}_0 = e^2/\epsilon c \approx 0.5\text{эВ}$  для кремния,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $c$  — расстояние между дефектами.

После термообработки при  $T_{\text{ann}} = 110^\circ\text{C}$ , как уже отмечалось, отжигается значительная часть  $E$ -центров, с концентрацией  $\Delta N_E$ , а концентрация высвободившихся электронов и заряженных  $A$ -центров будет равна  $2\Delta N_E$ . Истощению  $A$ -центров соответствует немонотонная кривая 5 на рис. 2.

Электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными дефектами приводит к изменению энергии деионизации центров. По-видимому, когда  $\mathcal{E} \geq 0.17\text{эВ}$ , электроны с уровня, соответствующего  $A$ -центрам, переходят в зону проводимости при более низких температурах, чем обычно (рис. 1, кривая 5).

В силу электростатического взаимодействия в зону проводимости электроны переходят не только из  $A$ -цент-

ров, но и с более глубоких уровней. В зону проводимости электроны переходят также из центров  $C_iC_s$  с энергией  $E_c - 0.16\text{эВ}$  [13,14]. В результате угол наклона кривой 5 на рис. 1 увеличивается, а концентрация электронов при температуре  $200\text{K}$  достигает максимума:  $N = 9 \cdot 10^{12}\text{см}^{-3}$ . После деионизации  $A$ -центров уменьшаются силы электростатического взаимодействия между радиационными дефектами. При  $250\text{K}$  электроны зоны проводимости захватываются глубокими центрами. В зоне проводимости остаются электроны с концентрацией  $N = 4 \cdot 10^{12}\text{см}^{-3}$ , что соответствует заряженным  $A$ -центрам при отжиге  $E$ -центров в области  $T_{\text{ann}} = 110^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении температуры измерения концентрация электронов монотонно возрастает. Концентрация электронов в отсутствие сил электростатического взаимодействия изменилась бы так, как это показано штриховой линией на рис. 1 (наклон кривой 2 соответствует истощению  $A$ -центров).

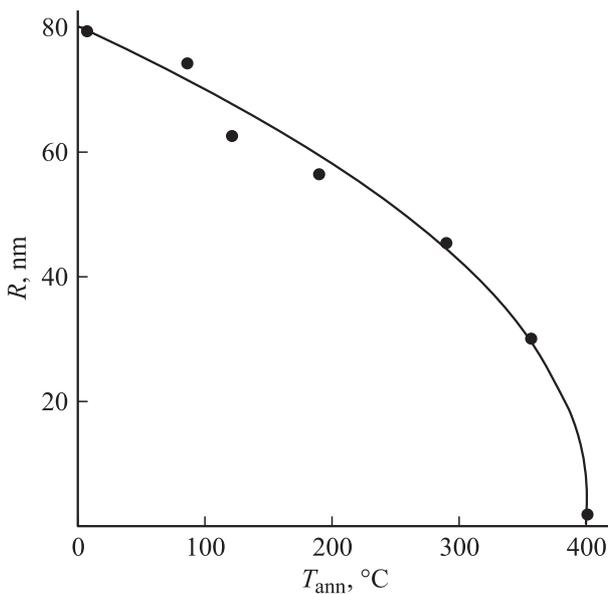
Полная концентрация  $A$ -центров составляет  $N_A = 2.5 \cdot 10^{13}\text{см}^{-3}$  (рис. 1, кривая 7). Увеличение  $N_A$  до  $3 \cdot 10^{13}\text{см}^{-3}$  (рис. 1, кривая 8) после отжига при  $T_{\text{ann}} = 290^\circ\text{C}$  облученных кристаллов  $n$ -Si связано с дообразованием  $A$ -центров при отжиге дивакансий в интервале температур  $225$ – $290^\circ\text{C}$ . При  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$  начинается отжиг самих  $A$ -центров [15], и полностью они отжигаются при  $T_{\text{ann}} \approx 400^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривая 11).

В процессе ИО при  $T_{\text{ann}} = 120^\circ\text{C}$  отжигается почти одна треть  $E$ -центров, а концентрация вновь образовавшихся  $E$ -центров ничтожно мала. Соответственно уменьшается энергия электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными дефектами, и зависимость  $N = f(10^3/T)$  имеет вид монотонно возрастающей от точки кипения азота вплоть до комнатной температуры. Характер зависимости  $N = f(10^3/T)$  не изменяется после отжига при более высоких температурах (вплоть до  $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ ).

При этом после отжига  $E$ -центров в дефектно-примесной атмосфере вокруг металлических включений уменьшается степень экранирования скоплений межузельных атомов, что приводит к увеличению  $\mu_n$  (рис. 2, кривая 6).

Наблюдаемую осцилляцию величины холловской подвижности электронов можно объяснить изменением степени экранирования скоплений межузельных атомов в процессе ИО. При ИО изменяются концентрация и зарядовые состояния тех РД, которые способны воздействовать на степень экранирования металлических включений и соответственно на подвижность основных носителей тока в кремнии.

Отжиг  $E$ -центров уменьшает сопротивление кристалла, что позволяет провести холловские измерения вплоть до точки кипения азота. При температуре  $\lesssim 140\text{K}$  полностью заряжаются  $A$ -центры, что, несомненно, приведет к увеличению степени экранирования скоплений межузельных атомов и соответственно к уменьшению  $\mu_n$ , что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, кривые 6, 7). После отжига  $A$ -центров ( $350^\circ\text{C}$ )



**Рис. 3.** Зависимость радиуса наноразмерного атомного кластера от температуры отжига в облученных протонами кристаллах *n*-Si.

уменьшения  $\mu_{\text{H}}$  в области 77 К не наблюдается (рис. 2, кривые 8, 9).

После отжига при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$  восстанавливается (и в дальнейшем не изменяется) характерная для необлученного кристалла температурная зависимость холловской подвижности электронов. При этой температуре отжига скопления межузельных атомов, по-видимому, окончательно отжигаются (рис. 2, кривая 9).

По изменению подвижности электронов при 300 К нам удалось проследить за изменением радиуса атомных кластеров в процессе ИО в облученных кристаллах *n*-Si. Как известно [8], радиус атомных кластеров определяется по формуле  $R = \sqrt{3f_0/4\pi N_r}$ , где  $N_r$  — концентрация атомных кластеров, которая, по нашей оценке, при облучении кристаллов *n*-Si протонами с энергией 25 МэВ, дозой  $8.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^{-2}$ , равняется  $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $f_0$  — объемная доля атомных кластеров, которая определяется по формуле  $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{H}}(1 + 3f_0)/(1 - 6f_0)$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  — холловская подвижность электронов в облученных высокоэнергетическими протонами кристаллах, а  $\mu_{\text{H}}$  — до облучения [9]. Зависимость  $R(T_{\text{ann}})$  показана на рис. 3.

Следует отметить, что концентрация электронов после ИО полностью не восстанавливается. По-видимому, это связано с образованием глубоких РД в процессе охлаждения кристаллов после отжига при  $600^\circ\text{C}$ , как это происходит при термообработке деформированных образцов кремния с высокой плотностью дислокаций [12].

На основе проведенных исследований в данной и ранее опубликованных работах [7,8] можно предположить, что при облучении протонами с энергией 25 МэВ в кристаллах *n*-Si образуются наноразмерные атомные кластеры ( $R \approx 80 \text{ нм}$ ), которые отжигаются при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$ . Радиусом атомных кластеров можно

управлять изменением энергии облучения или температуры ИО, а концентрацией  $N_r$  — дозой облучения, так как  $N_r = N_{\text{Si}}\sigma_r\Phi$ , где  $N_{\text{Si}}$  — концентрация атомов Si,  $\sigma_r$  — сечение образования скопления,  $\Phi$  — доза облучения [5]. В кристаллах Si, полученных методом Чохральского, концентрация атомов кислорода в кластерах будет больше, чем в кристаллах, полученных зонной плавкой. К изменению состава атомного кластера могут привести разные примеси, в том числе легирующие, определяющие тип проводимости образца, — например, атомы фосфора или бора.

С помощью термообработки можно управлять проводимостью атомных кластеров. Например, в процессе ИО при  $T_{\text{ann}} = 110^\circ\text{C}$  металлические включения превращаются в квазидиэлектрические и, наоборот, после отжига при  $T_{\text{ann}} = 120^\circ\text{C}$  квазидиэлектрические включения опять превращаются в металлические (рис. 2, кривые 5, 6).

Как известно [16], если наноразмерные атомные кластеры составляют основную часть полупроводника, то изменения их размеров и концентраций приводят к изменению ширины запрещенной зоны, удельной проводимости, энергии фундаментальных оптических переходов и т.д. Это позволяет конструировать новые полупроводниковые материалы, свойства которых отличаются от свойств исходного материала.

Так как кремний является базовым материалом для современной полупроводниковой электроники, реализация таких возможностей для него представляет большой интерес и требует дальнейшего исследования.

#### 4. Заключение

В работе показано, что при облучении протонами с энергией 25 МэВ в кристаллах *n*-Si преимущественно образуются относительно высокопроводящие включения с омическим переходом на границе раздела с матрицей полупроводника, чем объясняется наблюдаемое увеличение подвижности электронов. Такими включениями, по-видимому, являются скопления межузельных атомов, которые, подобно дислокациям в кристалле, создают упругие напряжения. В процессе ИО продукты диссоциации вакансионных РД (неравновесные вакансии) устремляются к этим включениям. Определенная часть вакансий рекомбинирует с межузельными атомами. Остальные, вступая в квазихимическую реакцию с примесными атомами, вокруг скоплений межузельных атомов создают непрозрачную для электронов проводимости отрицательно заряженную оболочку из *A*-, *E*-центров и других акцепторов (образование дивакансий вокруг скоплений межузельных атомов по реакции  $V^- + V^- \rightarrow V_2$  в процессе ИО в силу электростатического отталкивания между отрицательно заряженными вакансиями мало вероятно). Этими процессами объясняется уменьшение подвижности электронов. В процессе измерения в области высоких температур, 300–200 К, за экранирование металлических включений ответственны

$E$ -центры, ниже 200 К кроме  $E$ -центров также заряженные  $A$ -центры, после отжига  $E$ -центров только  $A$ -центры. Скопления межузельных атомов окончательно отжигаются при  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$ .

Как известно, все основные вторичные РД ( $E$ -центры, дикансии и  $A$ -центры) и РО вакансионного типа в  $n$ -Si отжигаются при  $T_{\text{ann}} < 400^\circ\text{C}$ . В образцах  $n$ -Si, облученных при  $400^\circ\text{C}$ , эти дефекты не образуются или образуются в очень малом количестве. В облученных при этих условиях образцах  $n$ -Si, по-видимому, преимущественно образуются наноразмерные атомные кластеры.

## Список литературы

- [1] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (М., Мир, 1985).
- [2] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [3] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [4] V.R. Gossik. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1214 (1959).
- [5] Р.Ф. Коноплева, В.Л. Литвинов, Н.А. Ухин. *Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий* (М., Атомиздат, 1971).
- [6] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).
- [7] Т.А. Пагава, Н.И. Майсурадзе. *ФТП*, **44**, 160 (2010).
- [8] Т.А. Пагава, Н.И. Майсурадзе, М.Г. Беридзе. *ФТП*, **45**, 582 (2011).
- [9] Е.В. Кучис. *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования* (М., Радио и связь, 1990).
- [10] А.А. Асеев, Л.Н. Федина, Д. Хоаль, Х. Барч. *Скрепления межузельных атомов в кремнии и германии* (Новосибирск, Наука, 1991).
- [11] И.В. Антонова, С.С. Шаймиев, С.А. Смагулова. *ФТП*, **40**, 557 (2006).
- [12] Л.С. Милевский, Т.М. Ткачева, Т.А. Пагава. *ЖЭТФ*, **69**, 2132 (1975).
- [13] Н.И. Бояркина, С.А. Смагулова, А.А. Артемьев. *ФТП*, **36**, 9007 (2002).
- [14] T. Pagava, L. Chkhartishvili, N. Maisuradze. *Rad. Eff. Def. Solids*, **161**, 709 (2006).
- [15] Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко, В.И. Яшник, Н.В. Абрасимов, В. Шредер, М. Хене. *ФТП*, **34**, 1030 (2000).
- [16] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **32**, 513 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

## Isochronous annealing of $n$ -Si samples irradiated with 25 MeV energy protons

T.A. Pagava, M.G. Beridze, N.I. Maisuradze

Georgian Technical University (Physics Department),  
0175 Tbilisi, Georgia