

## РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОДОНОРОВ ЗОННОМ В $n$ -Si

Лугаков П. Ф., Лукьяница В. В.

Измерялись температурные зависимости коэффициента Холла на различных этапах облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  или быстрыми нейтронами реактора и последующего изохронного отжига ( $T=100-600^\circ\text{C}$ ) выращенных бестигельной зонной плавкой бездислокационных (в атмосфере аргона), нейтронно-легированных и малодислокационных с  $N_D \leq 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$  (в вакууме — контрольные образцы) кристаллов  $n$ -Si ( $\rho=30-100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Установлено, что при кратковременной термообработке ( $T=300-350^\circ\text{C}$ ) предварительно облученного «аргонного»  $n$ -Si происходит образование устойчивых до  $400^\circ\text{C}$  донорных центров. С учетом положения создаваемых дефектами донорного типа энергетических уровней, прямо пропорциональной зависимости их концентрации от дозы облучения, корреляции концентраций этих дефектов и кислорода, входящего в состав А-центров, а также отсутствия донорных центров в необлученных кристаллах, подвергнутых идентичным термообработкам, сделано заключение о радиационно-стимулированном образовании термодоноров-1 (ТД-1) в зонном кремнии. При объяснении полученных результатов предполагается, что в таких кристаллах присутствуют мелкие включения, создающие поля упругих напряжений и окруженные атмосферой из фоновых примесей. При облучении вблизи включений накапливаются А-центры и комплексы  $\text{C}_i-\text{C}_s$ , взаимодействие которых при отжиге ( $T=180-240^\circ\text{C}$ ) приводит к формированию углерод-кислородных ассоциаций, перестраивающихся при дальнейшем прогреве кристалла ( $T=300-400^\circ\text{C}$ ) в ТД-1. Уменьшение термической стабильности А-центров, комплексов  $\text{C}_i-\text{C}_s$  и образовавшихся ТД-1 связано с влиянием упругих напряжений на энергию связи и миграции дефектных комплексов.

При длительном прогреве выращенных по методу Чохральского (тигельных) кристаллов кремния в интервале температур  $350-430^\circ\text{C}$  обычно формируются так называемые термодоноры-1 (ТД-1), в состав которых, как считается, входят атомы кислорода [ $1-3$ ]. Поэтому в зонном кремнии с более низким содержанием кислорода вероятность образования ТД-1 крайне мала, хотя они и наблюдались в таких кристаллах после нейтронного легирования [4]. В данной работе исследованы накопление и отжиг центров донорного типа при кратковременных термообработках предварительно облученных кристаллов зонного  $n$ -Si.

Использовались кристаллы, выращенные со скоростью  $v_p \approx 3 \text{ мм/мин}$  методом зонной плавки в атмосфере аргона («аргонный» кремний) и не содержащие ростовых дислокаций или микродефектов (свирл-картина отсутствовала). Контрольными служили образцы малодислокационного ( $N_D \leq 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) кремния, полученные ( $v_p \approx 3 \text{ мм/мин}$ ) зонной плавкой в вакууме. Для проведения сравнительных экспериментов были взяты также кристаллы нейтронно-легированного кремния (НЛК), изготовленные на основе аргонного материала. Исходное удельное сопротивление  $\rho$  исследуемых образцов было 30 и 100 Ом·см; они содержали (по данным ИК спектроскопии) примерно одинаковое количество фоновых (кислород, углерод) примесей ( $\leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Результаты получены из измерений температурных зависимостей коэффициента Холла на различных этапах облучения ( $T_{\text{обл.}} \leq 50^\circ\text{C}$ )  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  или быстрыми нейтронами реактора и изохронного (15 мин) отжига в интервале температур  $100-600^\circ\text{C}$ .

Анализ показал, что во всех исследованных кристаллах при облучении наиболее эффективно образуются радиационные дефекты (РД), вносящие в запрещенную зону две группы уровней:  $E_c-(0.18 \pm 0.02)$  и  $E_c-(0.41 \pm 0.03)$  эВ. Скорости введения их ( $\eta$ ) при  $\gamma$ -облучении в контрольном кремнии близки, тогда

как в аргоном —  $\eta_{0.18} \gg \eta_{0.41}$ . Кроме того, в аргоном кремнии  $\eta_{0.41}$  почти на порядок меньше, чем в контрольном. На рис. 1 приведено изменение концентрации  $n$  свободных электронов в зоне проводимости при отжиге заполненных в условиях эксперимента ( $T \approx 300$  К) РД с уровнями  $E_c - (0.41 \pm 0.03)$  эВ, а на рис. 2 даны результаты отжига дефектов с уровнями  $E_c - (0.18 \pm 0.02)$  эВ. Как видно, при термообработке кристаллов наблюдаются стадии, связанные с отжигом  $E$ -центров и дивакансий (рис. 1),  $A$ -центров и комплексов междуузельный углерод—узловой углерод  $C_i - C_s$  (рис. 2) [5, 6]. Отметим некоторые особенности, характерные для аргоного кремния. 1) Здесь при изохронном отжиге

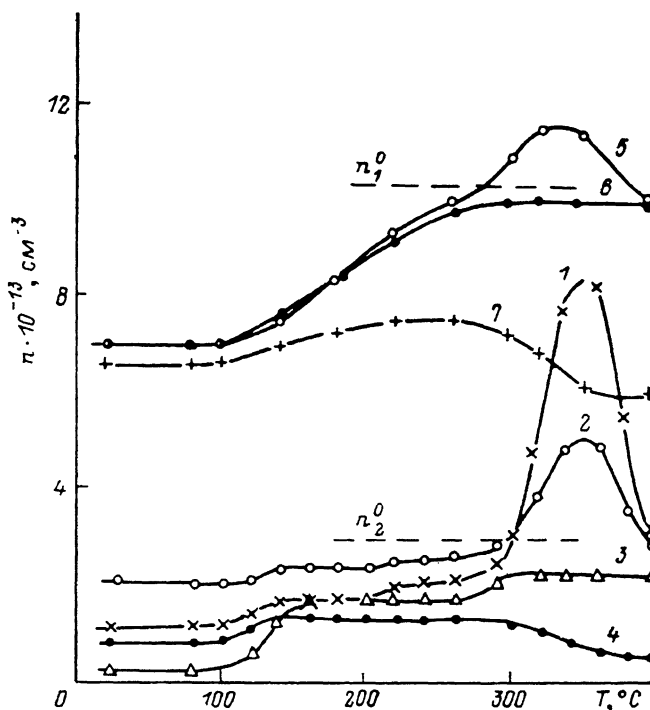


Рис. 1. Зависимость концентрации носителей заряда в облученных кристаллах от температуры отжига ( $T_{\text{взм}} = 20^\circ \text{C}$ ).

Материал: 1, 2, 5 — аргоный  $n$ -Si, 3, 6 — контрольный, 4, 7 — НЛК;  $\rho$ , Ом·см: 1—4 — 100, 5—7 — 30. Облучение: 1—4 —  $\gamma$ -квантами, 5—7 — нейтронами;  $\Phi$ , см<sup>-2</sup>: 1, 4 —  $9.5 \cdot 10^{17}$ , 2, 3 —  $4.9 \cdot 10^{17}$ , 5—7 —  $2 \cdot 10^{18}$ .

после нейтронного или  $\gamma$ -облучения в интервале температур 300—400 °С образуются дефекты донорного типа, что приводит к увеличению  $n$ , превышающей значение  $n_0$  в исходном (до облучения) материале. Концентрация таких дефектов, достигающая максимального значения при  $T \approx 350^\circ \text{C}$ , увеличивается с ростом потока  $\Phi$  бомбардирующих частиц (рис. 1, кривые 1, 2). 2) Независимо от вида облучения РД с уровнем  $E_c - (0.18 \pm 0.02)$  эВ отжигаются в одну стадию, причем температура окончательного отжига их смещена (по сравнению с контрольным материалом) в область более низких температур (рис. 2, кривые 1, 2). Что касается облученных кристаллов НЛК, то при их термообработке в интервале  $T = 280 - 380^\circ \text{C}$  происходит дообразование комплексов углерод—кислород—дивакансия  $COV_2$  (рис. 1), а РД с уровнем  $E_c - (0.18 \pm 0.02)$  эВ после нейтронного и  $\gamma$ -облучения отжигаются (рис. 2) в две стадии (комплексы  $C_i - C_s$  — до  $T \approx 250^\circ \text{C}$  и  $A$ -центры — до  $T \approx 350^\circ \text{C}$ ).

Для объяснения полученных результатов воспользуемся модельными представлениями [7-9], согласно которым при получении бездислокационного кремния («междуузельный» режим роста) во время его остывания от температуры плавления в условиях отсутствия внутренних стоков (прежде всего дислокаций) для избыточных собственных дефектов и примесей в объеме кристалла формируются мелкие включения («микромасштабные» скопления центров [10] или

включения второй фазы [7]) междуузельного типа. Возможно, они возникают при «замораживании» так называемых первичных междуузельных кластеров, причем наиболее эффективно, когда  $v_p \approx 3$  мм/мин, ибо при меньших значениях  $v_p$  происходит коагуляция их в А- и В-микродфекты, а при более высоких  $v_p$  они не успевают образоваться (преобладает «вакансионный» режим роста). Естественно, возможность образования тех или иных ростовых структурных нарушений будет определяться помимо  $v_p$  также и величиной осевого температурного градиента вблизи фронта кристаллизации, причем оба параметра роста кристаллов взаимосвязаны.

Сформированные таким образом включения создают вокруг себя анизотропные поля упругих напряжений и окружены атмосферой из фоновых примесей.

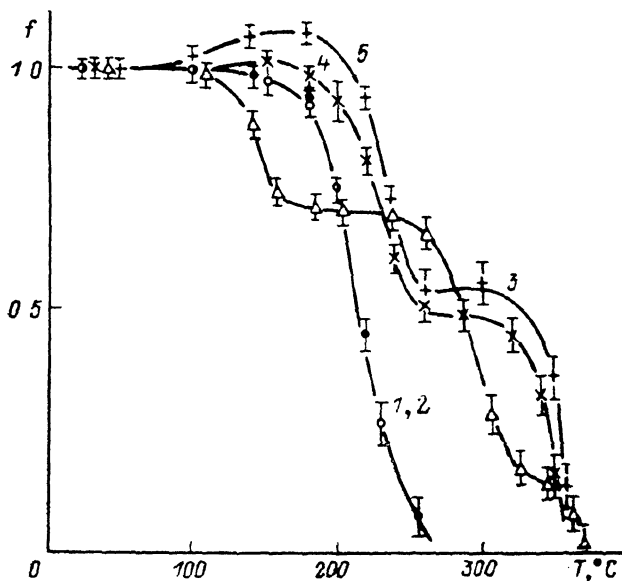


Рис. 2. Зависимость доли неотожженных РД с уровнями  $E_c - (0.18 \pm 0.02)$  эВ от температуры отжига.

Материал: 1, 2 — аргонный n-Si, 3 — контрольный, 4, 5 — НЛК. Облучение: 1, 3, 4 —  $\gamma$ -квантами, 2, 5 — нейтронами;  $\Phi$ , см<sup>-2</sup>: 1, 3, 4 —  $9 \cdot 10^{16}$ , 2, 5 —  $2 \cdot 10^{18}$ .

При облучении кремния, содержащего такие включения, свободные вакансии под действием полей упругих напряжений мигрируют к включениям, вблизи которых эффективно образуются А-центры, так как локальная концентрация кислорода здесь может быть достаточно большой (сравнимой с ее значениями в тигельном кремнии). В результате этого скорость введения А-центров в аргонном кремнии оказывается достаточно высокой, а Е-центров — более низкой, чем в контрольных малодислокационных кристаллах, где вакансии взаимодействуют преимущественно с фосфором в матрице кристалла. Так как включения создают анизотропные (знакопеременные) поля упругих напряжений, то в их атмосфере возможно образование и междуузельных комплексов  $C_i - C_s$ . С этим связаны получаемые на опыте более высокие значения  $\eta_{0,18}$  (суммарная скорость введения А-центров и комплексов  $C_i - C_s$  в аргонном и нейтронно-легированном кремнии по сравнению с контрольным, где А-центров вводится мало) (рис. 2).

Образованные вблизи включений А-центры и комплексы  $C_i - C_s$  при прогреве аргонного кремния взаимодействуют между собой (в контрольном кремнии  $C_i - C_s$  взаимодействуют с Е-центрами [11]), и поэтому отжиг их происходит в одном интервале температур (рис. 2). Смещение стадий отжига этих РД в область меньших температур свидетельствует о влиянии окружающих включения полей упругих напряжений на энергию миграции и связи комплексов. Взаимодействие А-центров и комплексов  $C_i - C_s$  приведет к образованию электрически не активных углерод-кислородных ассоциаций, трансформирующихся при дальнейшем повышении температуры в центры донорного типа, с чем и связано

наблюдаемое (рис. 1) увеличение  $n$  выше ее исходного значения  $n_0$  при отжиге ( $T=300-400$  °C) аргонного  $n$ -Si. Отметим, что такие центры не вводились при кратковременной термообработке исходных кристаллов, но в облученных образцах их концентрация возрастала пропорционально потоку бомбардирующих частиц. В состав центров должен входить кислород, так как имеет место корреляция концентрации образующихся доноров и  $A$ -центров. Как показывают оценки, концентрация образовавшихся доноров составляет  $\sim 1/4$  от общего количества  $A$ -центров, т. е. в состав каждого из доноров может входить до четырех атомов кислорода, связанных в предварительно введенных облучением  $A$ -центрах. Кроме того, донорным центрам в запрещенной зоне энергий соответствуют уровни  $\leq E_c - 0.07$  и  $E_c - (0.12 \div 0.16)$  эВ, концентрации которых примерно равны. Все это дает основание считать, что в данном случае имеет место радиационно-стимулированное образование ТД-1, хотя температура формирования и распада их в зонном бездислокационном кремнии из-за воздействия упругих напряжений оказывается более низкой (примерно на  $100^\circ$ ), чем в тигельных кристаллах.

В исследованных нами кристаллах НЛК не наблюдалось радиационно-стимулированного образования ТД-1 при отжиге облученных  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  и быстрыми нейтронами образцов, как это отмечалось в опубликованной ранее работе [4]. Связано это с тем, что свойства включений и их геттерирующая способность по отношению к первичным РД зависят от многих факторов. В частности, плотность и состав примесной атмосферы включений, их размеры и концентрация определяются условиями выращивания кристаллов (скоростью роста, режимом охлаждения, составом внешней среды и т. д.), а также наличием, состоянием и характером распределения примесей в слитке. Кроме того, в зависимости от структурного совершенства исходных кристаллов и использованных режимов нейтронного легирования и последующей термообработки можно получить кристаллы НЛК, различающиеся распределением и состоянием фоновых примесей, а значит, и свойствами включений. Поэтому иным оказывается и характер отжига РД в облученных кристаллах НЛК по сравнению с аргонным кремнием, хотя отжиг комплексов  $C_i-C_s$  и  $A$ -центров в НЛК происходит при меньших температурах, чем в контрольном материале (рис. 2), что свидетельствует об отжиге РД в НЛК также под воздействием полей упругих напряжений.

При облучении кремния быстрыми нейтронами в результате каскадного механизма дефектообразования создаются, как известно, области скопления РД (ОСД), состоящие из центральной (ядро) и периферийной частей [12, 13]. Однако в кремнии с повышенной плотностью дислокаций периферия ОСД практически отсутствует, так как мигрирующие из каскада смещений первичные РД уходят к дислокациям под влиянием создаваемых ими деформационных напряжений в кристаллической решетке [14]. Аналогичная ситуация имеет место и в случае нейтронного облучения аргонного кремния, когда первичные РД направленно диффундируют к включениям и там участвуют в комплексообразовании. Этим и объясняется независимость характера отжига  $A$ -центров и комплексов  $C_i-C_s$  от вида бомбардирующих частиц в кремнии при наличии полей упругих напряжений (рис. 2, кривые 1, 2). Подчеркнем также, что этот результат свидетельствует о высокой геттерирующей способности включений, формирующихся при выращивании кремния в атмосфере аргона ( $v_p \approx 3$  мм/мин).

Таким образом, полученные результаты и их анализ позволяют сделать заключение о возможности радиационно-стимулированного образования ТД-1 в зонных бездислокационных кристаллах при взаимодействии и перестройке точечных РД в полях упругих напряжений, создаваемых мелкими включениями, окруженными атмосферой из фоновых примесей. Появление мелких включений, оказывающих существенное влияние на дефектообразование в аргонном кремнии, обусловлено как отсутствием в объеме кристаллов внутренних стоков для избыточных собственных дефектов и примесей, так и более высоким (по сравнению с аналогичной величиной для метода зонной плавки в вакууме) осевым температурным градиентом вблизи фронта кристаллизации, возникающим при выращивании кристаллов в проточном аргоне из-за дополнительного теплообмена растущего кристалла с газовой атмосферой.

Список литературы

- [1] Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 5. P. 1546—1554.  
 [2] Ourmazd A., Schröter W. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 6. P. 1670—1681.  
 [3] Машовец Т. В. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 1. С. 3—18.  
 [4] Pflueger R., Corelli J. C., Corbett J. W. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 91. N 1. P. K49—K54.  
 [5] Корбетт Дж., Бургуэн Ж. // Точечные дефекты в твердых телах. М., 1979. С. 9—162.  
 [6] Литвинко А. Г., Макаренко Л. Ф., Мурия Л. И., Ткачев В. Д. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 4. С. 776—780.  
 [7] Колковский И. И., Латышенко В. Ф., Шейхет Э. Г., Шуша В. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 959—960.  
 [8] Колковский И. И., Лугаков П. Ф., Шуша В. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 5. С. 885—887.  
 [9] Voronkov V. V. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 625—643.  
 [10] Витман Р. Ф., Витовский Н. А., Лебедев А. А., Машовец Т. В., Налбандян Л. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 11. С. 2066—2069.  
 [11] Лугаков П. Ф., Лукьяница В. В. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 166—168.  
 [12] Ухин Н. А. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 5. С. 931—934.  
 [13] Кузнецов В. И., Лугаков П. Ф. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 3. С. 542—546.  
 [14] Казакевич Л. А., Кузнецов В. И., Лугаков П. Ф. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 3. С. 499—502.

Научно-исследовательский  
 институт прикладных физических  
 проблем им. А. Н. Севченко при БГУ  
 им. В. И. Ленина  
 Минск

Получена 2.04.1990  
 Принята к печати 21.05.1990