

## КОРРЕЛЯЦИЯ В ПОВЕДЕНИИ КИСЛОРОДНЫХ ТЕРМОДОНОРОВ И КОМПЛЕКСОВ, ОТВЕТСТВЕННЫХ ЗА ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИ 890 $\text{см}^{-1}$ , В Si, ОБЛУЧЕННОМ В РЕАКТОРЕ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Андреевский К. Н., Трахброт Б. М.

Приведены результаты исследования спектров ИК поглощения и электрофизических параметров в процессе изохронного (20 мин) отжига кристаллов Si, выращенных методом Чохральского ( $[\text{O}_i]=1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[\text{C}_s]=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), облученных в реакторе при температурах  $T_1=100-135$  и  $T_2=500-570$  К. Обнаружена корреляция между изменениями электронной проводимости, обусловленной кислородными термодонорами, и интенсивности полосы при 890  $\text{см}^{-1}$ , после отжига при 450 °С одновременно достигающих максимума, значительно более высокого в Si, облученном при  $T_2$ . Предполагается, что комплексом, ответственным за поглощение при 890  $\text{см}^{-1}$ , является метастабильный кластер  $\text{Si}_2\text{O}_2$ . Содержание кислород-углеродных комплексов, ответственных за поглощение при 920, 970, 1015 и 1060  $\text{см}^{-1}$ , в Si, облученном при  $T_2$ , сохраняется более высоким, чем в кристаллах, облученных при  $T_1$ , на протяжении всего процесса термоотжига в исследованном методом ИК спектроскопии интервале температур 300—550 °С.

Ряд работ [1-7] посвящен влиянию примесей O и C на параметры нейтронно-легированного Si, в частности вопросу о влиянии температуры кристалла при облучении в реакторе на механизмы взаимодействия радиационных дефектов с указанными примесями в процессе пострadiационного отжига [2, 4-6]. Особый интерес представляют исследования Si, облученного при криогенных температурах, так как междоузельные атомы C, возникающие в реакции Уоткинса  $\text{C}_s + \text{Si}_i \rightarrow \text{C}_i + \text{Si}_s$  [7], как и атомы O, становятся подвижными лишь при температурах выше комнатной [8]. Поэтому их участие в комплексообразовании в процессе облучения при низких температурах менее вероятно, чем при облучении без охлаждения.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния различных температур облучения (100—570 К) на изменение электронной проводимости, обусловленной формированием низкотемпературных кислородных термодоноров (ТД), и поведение центров, ответственных за поглощение при 890  $\text{см}^{-1}$ , а также на участие атомов O и C в комплексообразовании при пострadiационном отжиге Si. В качестве объектов исследования использовались кристаллы *p*-Si, выращенного методом Чохральского, с высоким содержанием междоузельного кислорода ( $\sim 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и углерода в позиции замещения ( $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрации O и C определялись по интенсивностям полос поглощения соответственно при 1100 и 607  $\text{см}^{-1}$  с использованием калибровочных коэффициентов [9]. Облучения проводились в экспериментальных каналах ядерного реактора ИРТ-М при температурах 100—135 К, а также без специального охлаждения (500—570 К) до величины флюенса примерно  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  по тепловым нейтронам. Изохронный (20 мин) отжиг в температурном интервале 300—800 °С проводился в воздушной среде с охлаждением в течение 2—3 мин до комнатной температуры. Изменение электрофизических параметров образцов определялось по результатам измерений удельного сопротивления и ЭДС Холла, а спектры пропускания изучались на приборах ИКС-22 и ИКС-29 дифференциальным методом при комнатной температуре.

Как видно из рис. 1, в Si, облученном при 570 К, наблюдается немонотонное изменение концентрации электронов в интервале температур отжига 300—500 °С с максимумом при 450 °С, обусловленное формированием и последующим отжигом ТД. Положение максимума при 450 °С совпадает с температурой наиболее интенсивной генерации ТД в необлученном Si. Аналогичный процесс в кристаллах, облученных при 100 К, протекает значительно менее эффективно. Известно, что низкотемпературные термодоноры в облученном в реакторе Si в определенной степени компенсируются радиационными акцепторами [1, 3, 10, 11], формирующимися в температурном интервале 400—650 °С. Необходимо учесть, что особенности механизмов дефектообразования в Si под облучением при криогенных температурах обуславливают менее эффективное формирование при 450 °С радиационных акцепторов, чем в облученных без охлаждения кристаллах [11]. Следовательно, компенсация ТД радиационными акцепторами происходит сильнее в Si, облученном без охлаждения. Однако именно в кристаллах, облученных при 570 К, концентрация электронов после термообработки при 450 °С оказывается на порядок величины выше, чем в образцах, облученных при 100 К. Отсюда следует, что температура облучения оказывает самое существенное влияние на начальную стадию формирования ТД по крайней мере в облученном Si с данными исходными параметрами. Как известно [12], максимально достижимая концентрация ТД, формирующаяся в необлученном Si при длительной (до 100 ч) термообработке при 450 °С, в зависимости от па-

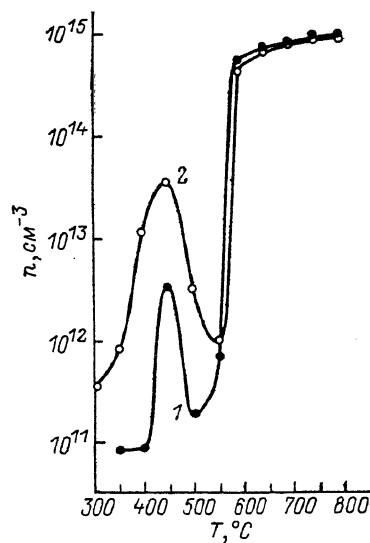


Рис. 1. Изменение концентрации электронов проводимости в процессе изохронного (20 мин) отжига *p*-Si, выращенного из расплава, облученного в реакторе до флюенса  $2.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (до тепловым нейтронам) при температурах 100 (1) и 570 К (2).

раметров исходного материала изменяется в пределах  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому возможно, что длительный отжиг нивелирует различия в содержании ТД между кристаллами, облученными при разных температурах.

С ростом температуры свыше 450 °С происходит отжиг ТД, а при  $T \geq 600 \text{ °C}$  в облученном Si наблюдается формирование высокотемпературных, так называемых новых доноров (НД). При этих же температурах имеют место отжиг сложных радиационных дефектов и восстановление электрической донорной активности фосфора, полученного в реакции трансмутации  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si} \rightarrow ^{31}\text{P} + \beta^-$ . Эти два процесса накладываются, поэтому измеренная концентрация электронов оказывается выше расчетной величины (в нашем случае примерно  $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), обусловленной донорной примесью фосфора, на величину концентрации сформировавшихся на данный момент времени НД. В работе [2] было показано, что облучение в реакторе приводит к существенному ускорению кинетики образования НД, причем эта кинетика в процессе изотермического (до 35 ч) отжига одинакова в кристаллах Si, облученных при температурах 105 и 370 К. Можно предположить, что кинетика генерации НД не зависит от температуры облучения в более широком диапазоне температур облучения (100—570 К). Поэтому концентрации электронов проводимости, сформировавшиеся в процессе изохронного отжига при  $T \geq 650 \text{ °C}$ , практически одинаковы в кристаллах Si, облученных как при 100 (кривая 1), так и при 570 К (кривая 2).

В спектре кристаллов Si после облучения при 100—135 К, как известно, наблюдаются интенсивное близкрасовое поглощение, обусловленное разупорядоченными областями (РО) [4, 6], а также полоса поглощения при  $830 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая А-центрам, и слабое поглощение при  $1015 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное комплексами  $\text{C}_2\text{O}_2$  [13]. Облучение аналогичного образца при 500 К такой же

дозой приводит к появлению наряду со слабым близкраевым поглощением интенсивной полосы поглощения, обусловленной А-центрами. полос при 890, 920, 1015, 1060 см<sup>-1</sup> и др. Рост концентрации центров, ответственных за поглощение при 890 см<sup>-1</sup>, в процессе отжига при 300—375 °С протекает слабо

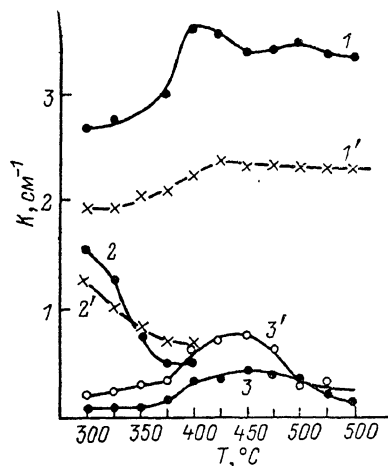


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения в максимумах полос 1100 (1, 1'), 830 (2, 2') и 890 см<sup>-1</sup> (3, 3') от температуры изохронного (20 мпс) отжига Si, облученного нейтронами реактора при 135 (1—3) и 500 К (1'—3').

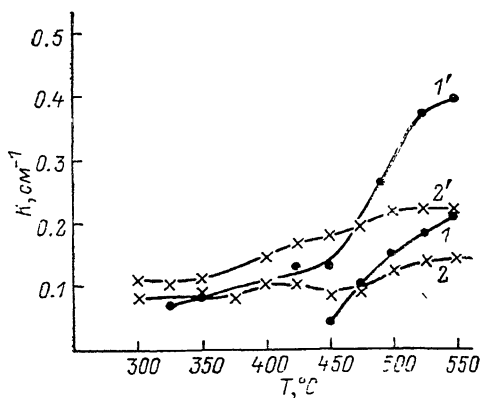


Рис. 3. Зависимость коэффициентов поглощения в максимумах полос 920 (1, 1') и 970 см<sup>-1</sup> (2, 2') от температуры изохронного отжига Si, облученного в реакторе при 135 (1, 2) и 500 К (1', 2').

в образцах, облученных как при 135 К, так и без охлаждения. При этом отжиг А-центров сопровождается существенным увеличением концентрации междоузельного кислорода. более интенсивным в кристаллах, облученных при 135 К (рис. 2). После того как А-центры практически отожглись (в спектре сохраняются лишь спутники при 828 и 842 см<sup>-1</sup>), т. е. при  $T > 375$  °С, скорость роста концентрации комплексов, ответственных за полосу при 890 см<sup>-1</sup>, заметно возрастает. Из рис. 2 видно, что в интервале температур 300—475 °С количество этих комплексов в образцах, облученных без охлаждения, оказывается значительно выше, чем в кристаллах, облучавшихся при 135 К, и достигает после отжига при 450 °С максимума, сильнее выраженного в случае образцов, облучен-

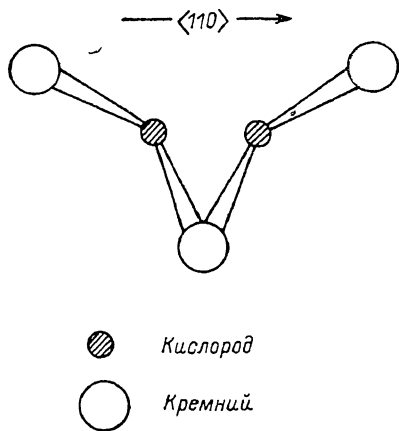


Рис. 4. Конфигурация комплекса Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, согласно [17].

ных при высоких температурах. Однако после термообработки при 500 °С концентрации этих центров в образцах, облученных при различных температурах, становятся практически одинаковыми. Очевидно, что характер изменения интенсивности поглощения при 890 см<sup>-1</sup> в процессе изохронного отжига совпадает с поведением концентрации электронов проводимости, обусловленной формированием ТД (рис. 1). Уменьшение интенсивности поглощения при 890 см<sup>-1</sup> с повышением температуры отжига  $> 450$  °С коррелирует с ростом поглощения при 970 см<sup>-1</sup>, более значительного в случае образца, облученного без охлаждения (рис. 3). Согласно работе [8], это поглощение обусловлено углерод-кислородными комплексами, структура которых не установлена. Содержа-

ние комплексов  $C_iO_i$ , а также углерод-кислородных комплексов, ответственных за поглощение при  $1060 \text{ см}^{-1}$  в кристаллах, облученных без охлаждения, сохраняется в процессе отжига более высоким, чем в образцах, облученных при  $100\text{--}135 \text{ K}$ . В работах [4, 6] показано, что в процессе облучения при криогенных температурах атомы кислорода менее активно участвуют в образовании комплексов с радиационными дефектами, причем при облучении без охлаждения. Данные настоящей работы свидетельствуют о том, что аналогичный вывод справедлив и для примесных атомов углерода. Известно, что комплексы первичных радиационных дефектов с примесями при облучении Si быстрыми нейтронами формируются в примесно-дефектной оболочке PO, когда образовавшиеся в каскаде смещений собственные междоузельные атомы и вакансии покидают поврежденную область, диффундируя в матрицу [14]. Эти процессы нестационарны и протекают в течение короткого времени (порядка нескольких миллисекунд), пока поврежденная область остается локально разогретой. Охлаждение поврежденной области в Si, облучаемом при  $100 \text{ K}$ , происходит быстрее, чем в кристаллах, облучаемых при высоких температурах. Соответственно радиус примесно-дефектной оболочки PO [15], а значит, и количество примесных атомов O и C, захваченных в комплексы с первичными радиационными дефектами, в Si, облученном при высоких температурах, оказываются больше, чем в кристаллах, облученных при  $100 \text{ K}$ . Необходимо учесть, что в Si, облучаемом без охлаждения, атомы O и C могут принимать участие в комплексообразовании также и за счет собственной подвижности. Этим и обусловлено более высокое содержание углерод-кислородных комплексов в кристаллах, облученных при высоких температурах, сохраняющееся в процессе всего пострadiационного отжига.

Наличие отмеченной выше корреляции между изменениями концентрации электронов, обусловленной формированием ТД, и интенсивности поглощения при  $890 \text{ см}^{-1}$  в процессе изохронного отжига Si позволяет предположить, что полоса при  $890 \text{ см}^{-1}$  обусловлена одним из фрагментов структуры ТД, образующимся в процессе термообработки при температурах  $> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [16] полоса при  $890 \text{ см}^{-1}$  приписывается комплексу  $VO_2$ , формирующемуся в Si, облученном электронами, в процессе отжига A-центров за счет захвата последними атомами O в междоузельной позиции  $VO+O_i \rightarrow VO_2$ . Основным аргументом в пользу этой гипотезы авторы [16] считают квадратичную зависимость достигнутого в результате отжига коэффициента поглощения при  $890 \text{ см}^{-1}$  от исходной концентрации междоузельного кислорода.

В настоящей работе предлагаются иные точки зрения на структуру комплекса, ответственного за поглощение при  $890 \text{ см}^{-1}$ , и реакции, приводящие к его формированию. Авторами [16] убедительно доказано наличие в структуре данного комплекса двух атомов O, однако существование в этой структуре вакансии представляется слабо аргументированным. Можно предположить, что отжиг A-центров сопровождается их распадом с высвобождением атомов O, которые либо восстанавливаются в междоузельной позиции, либо захватываются другими комплексами, в частности комплексами, служащими центрами зарождения ТД. Из результатов электрофизических измерений (рис. 1) следует, что количество центров зарождения ТД оказывается в Si, облученном без охлаждения, существенно выше, чем в кристаллах, облучавшихся при  $100 \text{ K}$ . Реакции захвата атомов O на центрах зарождения приводят к последовательному формированию структур, содержащих все большее число атомов O, вплоть до формирования комплекса, проявляющего свойства двойного донора. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованиям ТД Si, эту проблему нельзя считать окончательно решенной. За последние годы предложено несколько моделей, различающихся механизмом двойного донорного действия [17-19], однако общим для них является предположение, что они включают в себя несколько атомов O, большая часть которых расположена в междоузельных позициях (и образует связи  $Si-O-Si$ ), таких как комплексы  $Si_2O_2$ ,  $Si_4O_3$ ,  $Si_5O_4$ , рассматривающиеся в [17] в качестве последовательных этапов кластеризации O в процессе формирования ТД. Дефект, ответственный за поглощение при  $890 \text{ см}^{-1}$ , несомненно, включает в себя два атома O [16]. Поэтому, считая, что он служит фрагментом структуры ТД, образующимся на начальной стадии его формирования, можно предположить, что этим дефектом является комплекс

$\text{Si}_3\text{O}_2$ , конфигурация которого, согласно [17], изображена на рис. 4. Однако вопрос о применимости этой модели требует более детального изучения.

Авторы выражают благодарность З. К. Саралидзе за внимание к работе и участие в обсуждении полученных результатов, а также Л. К. Геловани за участие в проведении экспериментов.

#### Список литературы

- [1] Глэрон П., Миз Дж. // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М., 1984. С. 169—184.
- [2] Бабицкий Ю. М., Гринштейн П. М., Ильин М. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 11. С. 2070—2072.
- [3] Мордкович В. М., Соловьев С. П., Темпер Э. М., Харченко В. А. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 1. С. 210—213.
- [4] Карумидзе Г. С., Соболевская С. В., Трахброт Б. М., Андреевский К. Н. // Радиоспектроскопия. Пермь, 1987. С. 265—270.
- [5] Антоенко А. Х., Болотов В. В., Двуреченский А. В., Стучинский В. А., Харченко В. А., Стук А. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 887—892.
- [6] Карумидзе Г. С., Трахброт Б. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1848—1850.
- [7] Борогина Г. П., Воронов И. Н., Гринштейн П. М., Ильин М. А., Поспелова Е. С. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 9. С. 1562—1564.
- [8] Bean A. R., Newman R. C., Smith S. // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31. N 4. P. 739—751.
- [9] Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов А. Ф. // Зав. лаб. 1984. Т. 50. В. 1. С. 24—32.
- [10] Young R. T., Cleland J. W., Wood R. F., Abraham M. M. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 9. P. 4752—4760.
- [11] Карумидзе Г. С., Андреевский К. Н., Кервалишвили П. Д. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 862—865.
- [12] Клиланд Дж., Флеминг П., Уэстбрук Р., Вуд Р., Янг Р. // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М., 1982. С. 145—168.
- [13] Brozel M. R., Newman R. C., Totterdell D. H. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1975. V. 8. N 2. P. 243—248.
- [14] Ухин Н. А. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 5. С. 931—933.
- [15] Кузнецов В. И., Лугаков П. Ф. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 10. С. 1902—1904.
- [16] Lindström J. L., Oehrlein G. S., Corbett J. W. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95. N 1. P. 179—184.
- [17] Oehrlein G. S., Corbett J. W. // Def. Semicond. II Symp. N. Y., 1983. P. 107—123.
- [18] Ourmazd A., Shröter W., Bourret A. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 6. P. 1670—1681.
- [19] Suezawa M. // Def. Prop. Semicond. Def. Eng.: Symp. Def. Qual. Semicond. Tokyo, 1987. P. 219—226.

Институт физики АН ГССР  
Тбилиси

Получена 9.08.1989  
Принята к печати 17.08.1990