

УДК 621.315.592

О НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМАХ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРЕМНИЯ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Неймаш В. Б., Саган Т. Р., Цмоць В. М.,
Шаховцов В. И., Шиндич В. Л.

Методами оптической и емкостной спектроскопии, нестационарной фотопроводимости, эффекта Холла и электронно-растровой микроскопии исследовано влияние предварительных термообработок (ТО) в диапазоне 400—1200 °С на поведение параметров монокристаллического Si при последующем γ -, электронном и нейтронном облучении. На основе анализа полученных экспериментальных результатов предложены пять основных механизмов влияния тепловой предыстории Si на поведение его свойств под ионизирующим облучением: 1) распад твердых растворов примесей, эффективно взаимодействующих с радиационными дефектами (РД); 2) образование электрически активных термодиффектов (ТД) в концентрациях, достаточных для существенного изменения зарядового состояния РД; 3) возникновение ТД, способных эффективно взаимодействовать с РД; 4) изменение эффективности внутреннего геттерирования РД вследствие перераспределения примесей при ТО; 5) формирование скоплений электрически активных ТД, приводящих к нарушению электрической однородности кристалла Si.

Реальный полупроводниковый кремний всегда подвергается термообработкам (ТО). Это происходит уже при выращивании монокристалла, затем в процессе изготовления приборов на его основе и в дальнейшем в ходе эксплуатации этих приборов. При ТО в кремнии происходит ряд процессов, которые в той или иной мере влияют на все его основные свойства, в том числе и на их чувствительность к воздействию ионизирующих облучений. Поэтому при рассмотрении процессов, происходящих в реальном кремнии под облучением, необходимо учитывать роль предшествующих ТО.

Цель настоящей работы — изучение механизмов влияния предварительных ТО и образующихся при этом термодиффектов на кинетику накопления основных вторичных радиационных дефектов (РД) в кремнии, а также на поведение его электрофизических параметров под облучением.

Э к с п е р и м е н т

Использовались образцы промышленного тигельного, бездислокационного n -Si с исходным удельным электросопротивлением от 1 до 45 Ом·см, а также специально выращенных монокристаллов n - и p -типа, дополнительно легированных примесями PЗЭ, Sn и Ni.

Применялось облучение γ -квантами ^{60}Co интенсивностью до $3 \cdot 10^3$ Р/с; электронами с энергией 3 МэВ и плотностью тока 0.2—5 мкА/см²; реакторными нейтронами с интенсивностью 10^9 с⁻¹·см⁻². Облучение проводилось при температурах 25—100 °С.

Термообработки осуществлялись в диапазоне температур 100—1200 °С с длительностями от 0.5 до 510 ч, со скоростями охлаждения $5 \cdot 10^{-2}$ — 10^2 К/с в атмосферах сухого азота, влажного кислорода и на воздухе.

Измерение содержания примесей кислорода и углерода, а также контроль накопления основных РД при больших дозах облучения проводились по ИК по-

глощению. Время жизни неосновных носителей тока определялось по релаксации неравновесной фотопроводимости кристаллических образцов и по переходным характеристикам диффузионных $p-n$ -переходов. Измерение концентрации основных носителей тока осуществлялось по эффекту Холла и вольт-фарадным характеристикам барьеров Шоттки: сечение захвата носителей и концентрации глубоких уровней — методом DLTS. Контроль структурного совершенства исследуемых кристаллов осуществлялся с помощью селективного травления и растровой электронной микроскопии.

Схема эксперимента: измерение исходных параметров образцов; проведение ТО; измерение параметров образцов после ТО; облучение термообработанных и контрольных образцов; измерение параметров облученных образцов.

Результаты и обсуждение

Одним из методов снижения чувствительности параметров Si к воздействию ионизирующей радиации является метод внутреннего геттерирования РД. Суть его сводится к введению в объем кристалла неких дефектов (геттеров), мало влияющих на его электрические характеристики, однако эффективно взаимодействующих под облучением с компонентами пар Френкеля без образования электрически активных комплексов. Захватывая первичные РД, геттеры исключают их таким образом из процесса генерации электрически активных вторичных РД, которые приводят к деградации параметров Si и приборов на его основе. В качестве внутренних геттеров могут служить различные дефекты: например, дислокации, примеси некоторых элементов, границы раздела и т. д. Однако не всегда удается создать радиационно стойкие приборы на основе Si с внутренними геттерами. Оказалось, что при технологических ТО в ходе изготовления приборов некоторые геттеры теряют свою способность захватывать первичные РД. Далее приведены результаты наших исследований, объясняющих, почему это происходит.

Концентрация примеси, см ⁻³	K_{τ}/K_0^0			η/η^0		
	исходная	ТО (450, 20 ч)	ТО (1100, 3 ч)	исходная	ТО (450, 20 ч)	ТО (1100, 3 ч)
$N_{Ni}=1.0 \cdot 10^{16}$	0.5	1	—	0.7	1	—
$N_{Gd}=6.0 \cdot 10^{15}$	0.8	1	1	0.6	1	1
$N_{Gd}=8.5 \cdot 10^{16}$	0.5	1	1	0.2	1	1
$N_{Sn}=1.0 \cdot 10^{19}$	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2
$N_{Sn}=2.0 \cdot 10^{18}$	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3
$N_{Sn}=4.0 \cdot 10^{17}$	0.7	—	0.7	0.7	0.7	0.7

Известно, что атомы примеси олова, примесные преципитаты РЗЭ и переходных металлов в Si являются эффективными ловушками для вакансий (V) [1-3]. В таблице показано влияние этих примесей и предварительной ТО на константу деградации времени жизни неосновных носителей тока

$$K_{\tau} = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

(где Φ — доза облучения, τ_0 — время жизни неосновных носителей тока в исходном, τ — облученном Si) и скорость введения А-центров η . Здесь приведены отношения указанных констант в легированных примесью Ni, Gd или Sn (K_{τ} , η) и контрольных материалах при электронном и γ -облучении (K_0^0 , η^0).

Видно, что примеси Ni, Gd и Sn существенно снижают параметры деградации в исходных образцах. Однако такое влияние Ni и Gd исчезает после ТО, в то время как влияние примеси Sn остается неизменным. Это различие, по-видимому, связано с тем, что Ni и Gd находятся в Si в основном в виде преципитатов, а Sn — в виде дисперсных атомов [2-4]. РЭМ исследования показали, что ис-

пользуемые режимы ТО не влияют заметным образом на концентрацию или структуру преципитатов Ni и Gd. Поэтому уменьшение эффекта геттерирования V преципитатами Ni и Gd можно объяснить релаксацией упругих напряжений, создаваемых ими в решетке Si, которые являются главной причиной захвата V на эти электрически нейтральные дефекты [4]. Такая релаксация во время ТО может происходить вследствие образования примесных атмосфер вокруг преципитатов и сопутствующих им дислокаций. Это следует из данных работ [5, 6], где подтверждается, что Gd ускоряет распад твердого раствора кислорода и «глубоких» примесей, играя роль дополнительного центра распада.

Таким образом, роль тепловой предистории в данном случае сводится к изменению эффективности захвата первичных РД нейтральными центрами вследствие релаксации упругих полей вокруг этих центров при перераспределении примесей в ходе ТО.

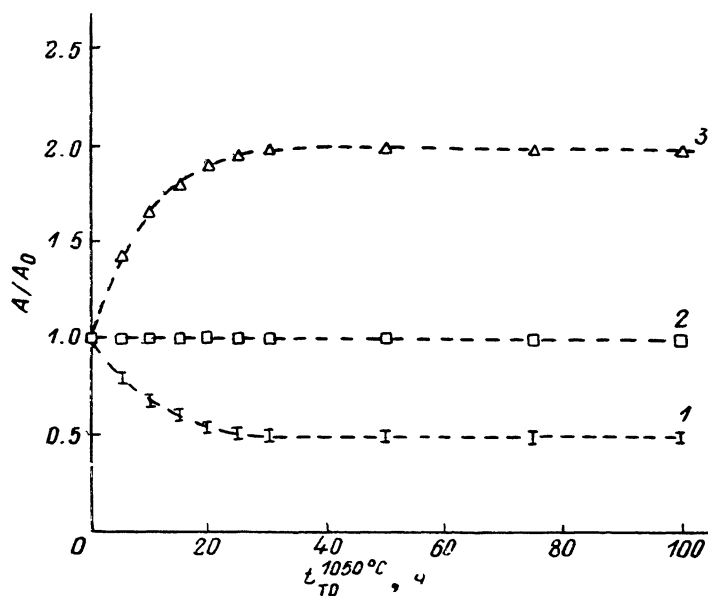


Рис. 1. Зависимости относительного изменения параметра A от длительности ТО при 1050°C .

1 — $A = N_O$, 2 — $A = dA/d\Phi$, 3 — $A = dE/d\Phi$.

Температурный диапазон вблизи 1000°C является наиболее широко используемым в технологии изготовления полупроводниковых приборов. Поэтому представляет интерес вопрос о влиянии ТО в этой области на радиационное дефектообразование при последующем облучении. В частности, ТО в области 1000°C приводит к образованию в объеме Si микрочастиц SiO_2 -фазы. Это является следствием распада пересыщенного твердого раствора (ПТР) кислорода в Si. SiO_2 -микрочастицы широко используются в планарной технологии для геттерирования нежелательных примесей. Далее изложены результаты наших исследований, целью которых было изучить, как термообработки, применяемые для создания SiO_2 -фазы в кремнии, влияют на радиационное дефектообразование в его объеме при последующем облучении.

Для ускорения распада ПТР кислорода мы использовали двустадийную ТО — 800°C , 3 ч. + 1050°C , 3—100 ч. Стадия ТО при 800°C применяется с целью создания дополнительных зародышей для распада.

На рис. 1 показаны зависимости от длительности ТО при 1050°C относительного изменения концентрации межузельного кислорода (1), скоростей введения A — (2) и E -центров (3) при последующем облучении в диапазоне доз γ -облучения 10^5 — 10^7 Р и электронного облучения $3 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{16}$ см^{-2} . Видно, что переход более половины атомов кислорода из межузельного состояния O_i в SiO_2 -фазу вследствие такой ТО сопровождается почти двукратным увеличением ско-

рости образования E -центров при неизменной скорости образования A -центров. Анализ зависимости кинетики накопления этих РД от концентрации O_i (подробно описан в [7]) показывает, что такое поведение РД обусловлено изменением баланса V , захватываемых атомами фосфора и кислорода из-за ухода кислорода из межузельного состояния в SiO_2 -фазу, т. е. влияние ТО сводится к изменению концентрации растворенного кислорода, а частицы SiO_2 -фазы существенного влияния на начальное образование РД не оказывают.

Однако при дозах электронного облучения, соответствующих нелинейному участку дозовых зависимостей вторичных РД, накопление A - и V_2 -центров после такой ТО существенно замедляется (рис. 2). Причем это происходит коррелированно с содержанием SiO_2 -фазы в облучаемых образцах. Полученные результаты объясняются тем, что SiO_2 -частицы и сопутствующие им собственные дефекты структуры являются менее эффективными стоками для V , чем атомы P и O_i . Однако при достаточно больших дозах облучения они играют роль

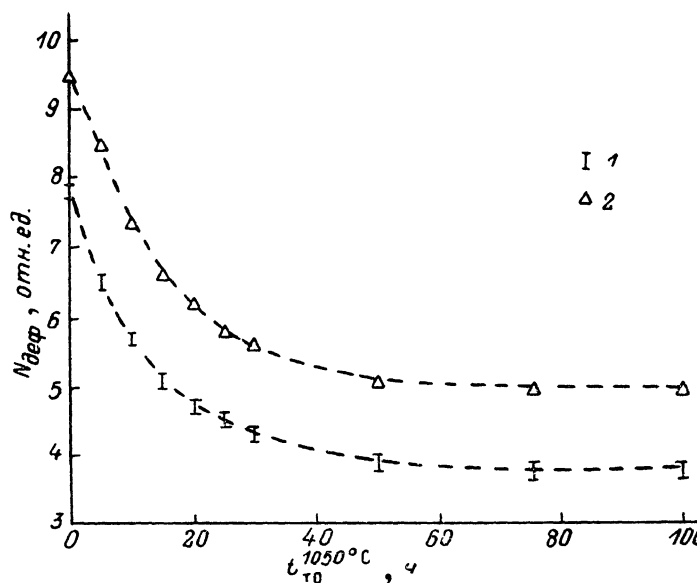


Рис. 2. Зависимости концентрации A -центров (1) и дивакансий V_2 (2) от длительности предварительной ТО при $1050^\circ C$.

Доза электронного облучения $\Phi = 7.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

центров непрямо́й аннигиляции компонентов пар Френкеля. Характерной особенностью аннигиляции РД на этих центрах является то, что вначале происходит захват собственных межузлий, а затем — V . Следовательно, изменение в ходе предварительных ТО фазового состояния примесей, способных под облучением эффективно взаимодействовать с компонентами пар Френкеля, может вызвать изменение темпа генерации даже не связанных с этими примесями вторичных РД из-за изменения соотношения каналов расходования первичных РД. Кроме того, термодфекты, образующиеся в результате распада ПТР примесей при ТО (преципитаты второй фазы или сопутствующие им собственные дефекты типа дислокационных петель, дефекты упаковки и т. д.), способны выступить в качестве дополнительных центров аннигиляции при последующем облучении.

Большинство режимов технологических ТО кремния, выращенного по методу Чохральского, приводит к формированию в его объеме кислородных термодоноров (КТД) в заметных концентрациях [8]. Соответственно практический интерес представляет вопрос о взаимодействии КТД с РД и других формах влияния КТД на поведение параметров Si под облучением. Далее изложены результаты наших исследований в этом направлении.

На рис. 3 приведены зависимости относительного изменения начальных скоростей введения A - и E -центров от концентрации химических (P) и терми-

ческих (введенных при 450 °С) доноров. Видно, что в отличие от химических доноров КТД во всем диапазоне своих возможных концентраций не оказывают заметного влияния на эффективность накопления этих РД. Исследования спектров ИК поглощения, облученного электронами (флюенсами до $1.4 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$), показало, что КТД не влияют на накопление A - и V_2 -центров и в области предельных концентраций этих РД. Нам не удалось заметить влияния электронного облучения в диапазоне доз $5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на концентрацию КТД в электрически активном состоянии. Перечисленные результаты позволяют, на наш взгляд, сделать вывод о том, что КТД не взаимодействуют с ком-

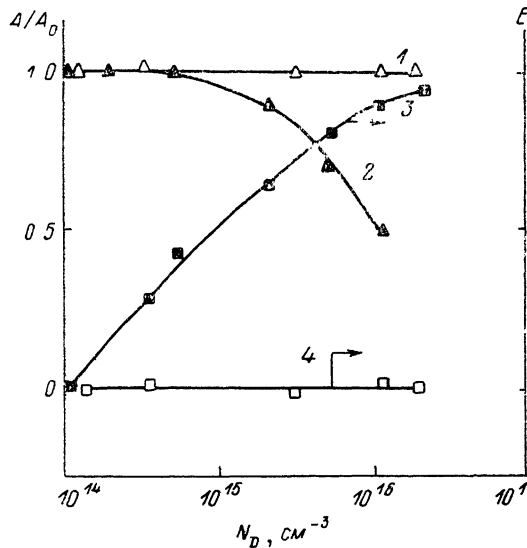


Рис. 3. Зависимости относительного изменения скоростей введения A - (1, 2) и E -центров (3, 4) от концентрации фосфора (1, 3) и термодоноров (2, 4).

$$A = dA/d\Phi, E = dE/d\Phi.$$

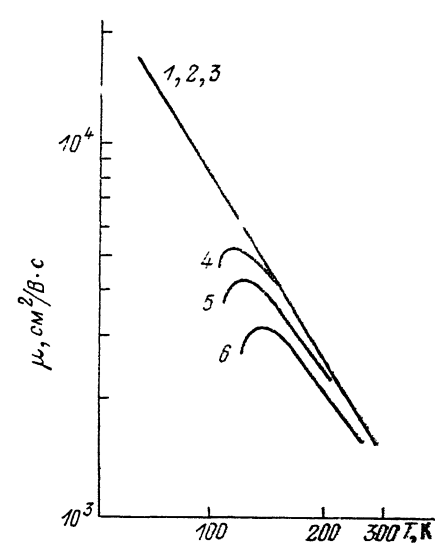


Рис. 4. Температурные зависимости холловской подвижности в исходном (1), контрольном (2) и облученном (3-6) кремнии с различной концентрацией химических и термодоноров.

- 1 - $N_{\text{КТД}} = 0, N_{\text{P}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \Phi = 0$; 2 - $N_{\text{КТД}} = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, N_{\text{P}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \Phi = 0$;
- 3 - $N_{\text{КТД}} = 0, N_{\text{P}} = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \Phi = 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 - $N_{\text{КТД}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}, N_{\text{P}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$;
- 5 - $N_{\text{КТД}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}, N_{\text{P}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \Phi = 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 6 - $N_{\text{КТД}} = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, N_{\text{P}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}, \Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

понентами пар Френкеля под облучением, или же по крайней мере сечение их взаимодействия значительно меньше, чем взаимодействие V с O . Это нетривиальное свойство КТД, вероятно, обусловлено спецификой их природы и ранее не учитывалось при построении моделей КТД. Однако оказалось, что КТД способны влиять на поведение Si под облучением, не вступая в прямое взаимодействие с РД.

На рис. 4 показано, как влияют термодоноры на температурные зависимости холловской подвижности в облученном кремнии. Видно, что в отличие от исходного кремния и кремния с такой же концентрацией химического донора P в случае кремния, содержащего термодоноры, наблюдается резкое уменьшение подвижности уже в области температур фононного рассеяния при той же степени компенсации. Качественно аналогичное влияние на подвижность в облученном кремнии оказывают и термодоноры, образующиеся при температурах 530 и 650 °С. Такое поведение подвижности характерно для материалов, содержащих электрические неоднородности [9]. В данном случае такие неоднородности обусловлены существованием микроскопических КТД [10]. Уменьшение подвижности по этому механизму удовлетворительно описывается в диффузионном приближении, если в состав скоплений входит 3-5 термодоноров [10].

Другим механизмом косвенного влияния КТД является изменение зарядового состояния РД.

На рис. 5 показано влияние температуры предварительной ТО в течение 5 ч на концентрацию А-центров (1), уровней кислородосодержащих термодоноров $E_c - 0.15$ эВ (2), концентрации свободных электронов при 300 К (3) и константы деградации времени жизни дырок (4) в γ -облученном *n*-Si и диодных структурах на его основе ($\Phi = 1 \cdot 10^5 \div 6 \cdot 10^6$ Р). Обращает на себя внимание тот факт, что наблюдается два четко выраженных максимума на зависимости $K_\tau(T_{10})$ при одинаковой концентрации А-центров — основного рекомбинационного центра в таком материале [$\rho = 45$ Ом·см; $N_O = (7 \div 9) \cdot 10^{17}$ см⁻³, $N_C \leq 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³].

Характерно совпадение максимумов на зависимостях 2—4, положение которых соответствует температурам наиболее эффективной генерации КТД.

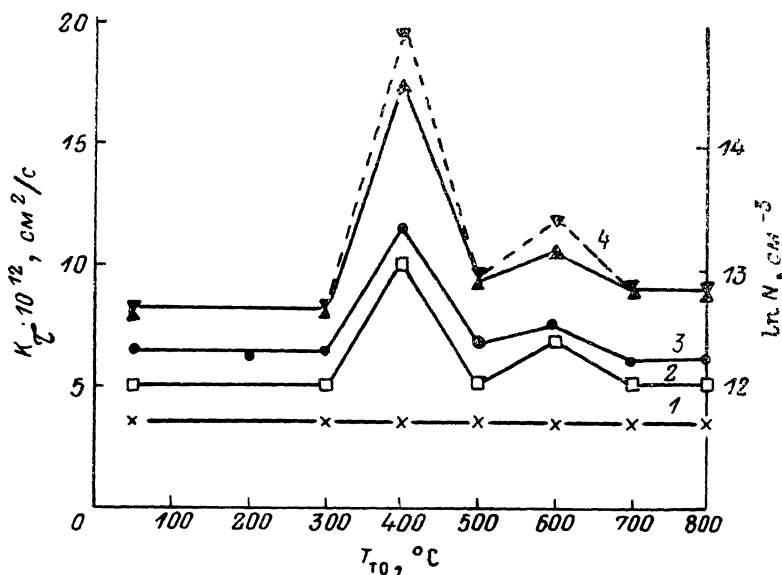


Рис. 5. Зависимости концентраций А-центров (1), глубоких уровней ТД $E_c - 0.15$ эВ (2), свободных электронов (3), константы деградации времени жизни дырок (4).

Эксперимент — треугольники на сплошной линии, расчет — на пунктирной.

Такая корреляция может означать увеличение темпа рекомбинации неравновесных носителей через А-центр в результате изменения электронного заполнения уровня $E_c - 0.17$ эВ вследствие смещения уровня Ферми при введении КТД. Результат расчета рекомбинации через А-центр, проведенного на основе статистики Шокли—Рида (подробно описан в [11]) с учетом влияния ТД на положение уровня Ферми, приведен на рис. 5 штрихами. Расхождение с экспериментом не превышает 25 %.

Аналитическая зависимость времени жизни неосновных носителей тока τ от концентрации А-центров и КТД имеет вид

$$\frac{1}{\tau} = \beta N_A \frac{N_{КТД} + N_P}{N_{КТД} + N_P Q_c \exp(E_A/kT)},$$

где β — вероятность захвата дырки на заряженный А-центр, N_A — концентрация А-центров, $N_{КТД}$ — концентрация ТД, N_P — концентрация фосфора, Q_c — плотность состояний в *s*-зоне, E_A — энергия активации А-центра.

Качественно аналогичное влияние оказывает ТО на деградацию τ и при нейтронном облучении. В этом случае степень влияния ТД несколько меньше, так как в нейтронно облученном Si основными центрами рекомбинации являются более глубокие, чем А-центры РД, зарядовое состояние которых слабо меняется при введении КТД.

Таким образом, возникновение в Si в ходе предварительных ТО электрически активных термодфектов способно повлиять на эффективность рекомбинации неравновесных носителей тока на вторичных РД, а в случае негомогенной локализации таких термодфектов — существенно снизить подвижность носителей в облученных кристаллах.

Заключение. Изложенные результаты позволяют отнести к числу основных механизмов влияния тепловой предистории Si на поведение его свойств под облучением следующие процессы.

1. Распад твердых растворов примесей, эффективно взаимодействующих с первичными РД.
2. Образование электрически активных термодфектов в концентрациях, достаточных для существенного изменения зарядового состояния РД.
3. Возникновение термодфектов, способных эффективно взаимодействовать с РД.
4. Процессы, влияющие на эффективность внутреннего геттерирования РД.
5. Образование скоплений электрически активных термодфектов, приводящих к нарушению электрической однородности кристалла кремния.

Список литературы

- [1] Неймаш В. Б., Соснин М. Г., Туровский Б. М., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 5. С. 902—903.
- [2] Неймаш В. Б., Соснин М. Г., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 4. С. 786—788.
- [3] Занайбидинов С., Неймаш В. Б., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // Деп. в ВНИИНТИЭИГ УзССР, 1986. № 438-Уз.
- [4] Неймаш В. Б., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // Препринт № 25 Института физики АН УССР. Киев, 1987.
- [5] Просолович В. С. // Автореф. канд. дис. Минск, 1987.
- [6] Неймаш В. Б., Сирацкий В. М., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // УФЖ. 1987. Т. 32. В. 10. С. 1550—1552.
- [7] Крайчинский А. Н., Неймаш В. Б., Саган Т. Р., Сирацкий В. М., Цмоць В. М., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // УФЖ. 1989. Т. 34. В. 7. С. 1071—1074.
- [8] Bourett A. // Proc. XIII Int. Conf. on Defects in Semicond / Ed by L. C. Kimerling and J. M. Parsey. 1985. Warrendale PA. P. 129—146.
- [9] Пекар С. И. // ФТТ. 1966. Т. 8. В. 4. С. 1115—1121.
- [10] Неймаш В. Б. // Автореф. канд. дис. ИФ АН УССР. Киев, 1988.
- [11] Неймаш В. Б., Соснин М. Г., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л., Ясковец И. И. // ФТП. 1988. Т. 28. В. 2. С. 206—209.

Институт физики АН УССР
Киев

Получена 4.03.1991
Принята к печати 18.04.1991