Влияние типа и концентрации легирующей примеси на динамику бета-индуцированного изменения микротвердости 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 18 апреля 2007 г.)

Исследовано влияние типа и концентрации легирующей примеси (P, Sb, B) на динамику преобразования подсистемы структурных (собственных и радиационных) дефектов кремния в условиях низкоинтенсивного электронного облучения. Предложена качественная модель формирования комплексов вторичных радиационных дефектов, ответственных за максимумы бета-индуцированного разупрочнения монокристаллов кремния.

Работа выполнена в рамках Приоритетного национального проекта "Образование" Министерства образования и науки РФ, а также при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-02-96321 и 06-02-96316).

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Ss

1. Кремний, продолжая по-прежнему играть исключительную роль в микроэлектронике, становится также и важным конструкционным материалом. На его основе изготавливаются микромашины, сенсоры, микро- и наноэлектромеханические системы (MEMS/NEMS) и другие гибридные продукты нанотехнологий [1]. В связи с этим даже незначительные изменения его механических свойств (модуля Юнга, твердости, износостойкости и др.) под действием различных внешних факторов становятся существенными, а их изучение — актуальным.

Физические (в том числе и механические) свойства полупроводников во многом определяются состоянием подсистемы структурных дефектов. В условиях облучения ключевую роль в формировании свойств играет качественный и количественный состав радиационных дефектов (РД). При больших флюенсах процесс формирования вторичных РД определяется главным образом параметрами облучения (типом, энергией, плотностью потока заряженных частиц). При малых флюенсах существенное влияние облучения оказывает исходная дефектность кристаллов, в частности тип и концентрация легирующей примеси [2,3]. Вследствие этого наблюдаются аномальные немонотонные (в функции от флюенса и времени) изменения ряда физических свойств, в том числе микротвердости [4,5]. Однако закономерности дефектообразования и изменения структурно-чувствительных свойств при малых дозах облучения кремния остаются малоизученными. В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния типа и концентрации легирующей примеси на динамику изменений микротвердости монокристаллического кремния, индуцируемых низкоинтенсивным потоком бета-частиц.

2. В экспериментах исследовались бездислокационные монокристаллические образцы кремния, выращенные методом Чохральского (тип и концентрация легирующей примеси приведены в таблице). Они имели форму пластин с линейными размерами $1 \times 4 \times 7$ mm. Для облучения образцов использовался источник на основе

препарата ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y со средней энергией эмитируемых электронов 0.20 MeV для ⁹⁰Sr и 0.93 MeV для ⁹⁰Ү. Интенсивность потока бета-частиц рассчитывалась посредством компьютерного моделирования с учетом геометрии источника и образца и составляла величину $I = 10^5 \, \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$. Таким образом, максимальный флюенс, который соответствует наибольшей продолжительности облучения $t_{\rm irr} = 500 \, \rm h$, составлял $1.8 \cdot 10^{11} \, \rm cm^{-2}$. Тестирование микротвердости Н по Виккерсу на плоскости (111) осуществляли 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, а время нагружения — 10 s. Каждая точка на графиках является усреднением 20 отдельных измерений Н. Облучение и все остальные манипуляции с образцами производились на воздухе при комнатной температуре.

Тип и концентрация легирующей примеси исследуемых образцов

Концентрация, ст ⁻³				
фосфор		сурьма	бор	
Si-1 < 10 ¹⁴	$\begin{array}{c}\text{Si-2}\\3\cdot10^{18}\end{array}$	$\begin{array}{c}\text{Si-3}\\3\cdot10^{18}\end{array}$	Si-4 < 10 ¹⁴	$\begin{array}{c}\text{Si-5}\\3\cdot10^{15}\end{array}$

3. Экспозиция образцов Si-1 в поле бета-частиц приводит к немонотонному изменению микротвердости (рис. 1, *a*, кривая 1). В [6] при исследовании аналогичной зависимости было показано, что преимущественную роль (по сравнению с подвижностью дислокаций и фазовыми превращениями под индентором) в наблюдаемом изменении *H* играют неравновесные точечные дефекты. Условно можно выделить три основные стадии бета-индуцированного изменения *H* (первый мак-



Рис. 1. Зависимость микротвердости H монокристаллов кремния с различными концентрациями N примесных атомов фосфора (a), сурьмы (b) и бора (c) от времени бета-облучения t_{irr} с интенсивностью $I = 10^5$ cm⁻² · s⁻¹. N, cm⁻³: $a - < 10^{14}$ (I), $3 \cdot 10^{18}$ (2); $b - 3 \cdot 10^{18}$; $c - < 10^{14}$ (I), $3 \cdot 10^{15}$ (2).

симум разупрочнения, промежуточное восстановление микротвердости к исходному значению и повторное разупрочнения), на каждой из которых доминируют определенные комплексы вторичных дефектов. Данные, полученные независимыми методами (синхронное тестирование микротвердости и регистрация спектров DLTS, изохронный отжиг образцов на характерных стадиях облучения, а также исследование зависимости скорости относительного изменения микротвердости от интенсивности облучения), позволили из всего многообразия РД выделить несколько ответственных за указанные стадии изменения Н [5,7]. Так, за первый максимум разупрочнения отвечает комплекс, состоящий из двух вакансий, атома кислорода и атома углерода V₂-O-C (К-центр); на стадии промежуточного восстановления доминируют дивакансии V₂ и/или комплексы, состоящие из двух атомов углерода (C_i-C_s); стадия повторного разупорядочения связана с накоплением комплексов V-O (А-центр) и/или C_i-O_i (индексы *i* и *s* обозначают расположение атомов в междоузлии и в узле кристаллической решетки соответственно).

Повышение концентрации примеси фосфора на пять порядков величины (Si-2) приводит к увеличению времени облучения, необходимого для "наступления" каждой из выделенных стадий (рис. 1, a, кривая 2). Таким образом, несмотря на то, что атомы фосфора не входят в состав указанных комплексов, они оказывают заметное влияние (например, как "стоки" для свободных вакансий) на процесс формирования подсистемы структурных дефектов (определяющих механические свойства кремния) в условиях низкоинтенсивного облучения.

Изменение типа легирующей (донорной) примеси с фосфора (Si-2) на сурьму (Si-3) (при равных концентрациях) приводит к уменьшению характерных времен облучения (рис. 1, a, кривая 2 и рис. 1, b). Сравнение зависимостей микротвердости от времени облучения, полученных на кристаллах с донорной (Si-1) и акцепторной (Si-4) примесями (рис. 1, a, кривая I и рис. 1, c, кривая I), не позволяет выявить заметных изменений в динамике процесса преобразования исследуемых комплексов. Следует отметить, что повышение концентрации бора (так же как и в случае с примесью фосфора) приводит к увеличению характерных времен облучения, при которых наблюдаются выделенные выше стадии (рис. 1, c, кривые I и 2). Видно, что эффект замедления



Рис. 2. Схема последовательности возможных квазихимических реакций с участием вакансий V, междоузельных атомов кремния Si_i, а также примесных атомов O и C, конечным продуктом которых является комплекс V_2 –O–C. X_1 – X_6 — всевозможные компоненты альтернативных реакций; M_1 – M_6 — продукты соответствующих реакций.

бета-индуцированного изменения микротвердости при повышении концентрации бора выражен менее ярко, чем в образцах, допированных фосфором (рис. 1, *a*, кривые *1* и 2). Возможно, это объясняется меньшим изменением концентрации В.

4. Переходя к обсуждению полученных результатов, рассмотрим вероятную последовательность квазихимических реакций в подсистеме структурных дефектов, конечным продуктом которых является наиболее сложный из рассматриваемых нами комплексов V2-O-C. Для наглядности последовательность таких реакций представлена в виде схемы на рис. 2, где $X_1 - X_6$ — всевозможные компоненты (атомы легирующей и фоновой примеси, РД) альтернативных квазихимических реакций (не приводящих в конечном итоге к формированию комплекса V₂-O-C); M₁-M₆ — продукты соответствующих реакций (например, $\ddot{V} + P \rightarrow V - P; V_2 - O + O \rightarrow V_2 - O_2$ и др.). В [8] было показано, что при малодозовом облучении конкуренция примесных атомов и других дефектов в процессах захвата вакансий может приводить по мере нарастания флюенса к насыщению концентрации комплексов, содержащих вакансии, в то время как концентрация примеси, входящей в этот комплекс, от насыщения далека. Особый интерес вызывает возможность последующей "перекачки" вакансий на другие комплексы, чем может объясняться немонотонность зависимости $H(t_{irr})$. Интенсивность "перекачки" (эффективность альтернативных каналов реакций с продуктами $M_1 - M_6$) должна зависеть от типа и концентрации легирующей примеси, что и демонстрируют представленные результаты. Повышение концентрации Р или В увеличивает относительную долю реакций с образованием Е-центров $(V + P \rightarrow V - P; V + B \rightarrow V - B)$. При этом уменьшается стационарная концентрация свободных вакансий, способных участвовать в серии последовательных реакций, конечным продуктом которых является комплекс V_2 -O-C (рис. 2). Результатом является наблюдаемое замедление процесса бета-индуцированного изменения микротвердости кремния.

5. Таким образом, показано, что при низкоинтенсивном облучении повышение концентрации как донорной, так и акцепторной примеси приводит к уменьшению скорости накопления РД, ответственных за наблюдаемые изменения микротвердости (V2-O-C, V2, V-O), что, очевидно, связано с увеличением "оттока" генерируемых облучением вакансий на примесь Р или В. Увеличение ковалентного радиуса донорной примеси $(P \rightarrow Sb)$ приводит к обратному результату — ускорению процесса бета-индуцированного изменения микротвердости кремния. Зависимости микротвердости от времени облучения для кристаллов *n*-Si и *p*-Si при равных концентрациях Р и В идентичны. Таким образом, тип и концентрация легирующей примеси оказывают заметное влияние на динамику формирования вторичных РД, ответственных за наблюдаемое изменение микротвердости.

Список литературы

- [1] Springer handbook of nanotechnology / Ed. B. Bhushan. Springer (2004). 1222 p.
- [2] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Наука, М. (1990). С. 212.
- [3] J. Lalita, B.G. Svensson, C. Jagadish, A. Hallén. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 127/128, 69 (1997).
- [4] G. Golan, E. Rabinovich, A. Inberg, A. Axelevitch, M. Oksman, Y. Rosenwaks, A. Kozlovsky, P.G. Rancoita, M. Rattaggi, A. Seidman, N. Croitoru. Microelectronics Reliability 39, 1497 (1999).
- [5] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова. ФТТ 48, 262 (2006).
- [6] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова, М.Ю. Толотаев. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования 4, 12 (2007).
- [7] М.В. Бадылевич, И.В. Блохин, Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, С.В. Карцев, Н.Ю. Сучкова, М.Ю. Толотаев. ФТП 40, 1409 (2006).
- [8] А.В. Васильев. ФТП 6, 603 (1972).