

Многостадийное радиационно-стимулированное изменение микротвердости монокристаллов Si, инициируемое малоинтенсивным β -облучением

© Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова, М.В. Бадылевич*

Тамбовский государственный университет им. Г.П. Державина,
392622 Тамбов, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черногловка, Московская обл., Россия

E-mail: dmitr2002@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 6 августа 2004 г.)

Исследованы радиационно-индуцированные и пострadiационные изменения микротвердости монокристаллов кремния, возникающие в результате облучения слабоинтенсивным ($I = 9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) потоком β -частиц ($W = 0.20 + 0.93 \text{ MeV}$). Обнаружено характерное время облучения $\tau_c = 75 \text{ min}$, при котором наблюдается инверсия знака радиационно-пластического эффекта: облучение в течение $\tau < \tau_c$ приводит к немонотонному обратимому упрочнению, а в течение $\tau > \tau_c$ — к немонотонному обратимому разупрочнению. Показана корреляция немонотонных зависимостей микротвердости и концентрации электрически активных дефектов с акцепторными уровнями $E_c - 0.11 \text{ eV}$, $E_c - 0.13 \text{ eV}$ и $E_c - 0.18 \text{ eV}$ от времени облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-17571, 02-02-17024), а также программы „Университеты России“ (грант № УР.01.01.013).

Облучение кремния электронами с энергией выше порога дефектообразования ($W > 170 \text{ keV}$) позволяет селективно модифицировать его электрические свойства [1,2]. В настоящее время большинство электрически активных радиационных дефектов (РД) надежно идентифицировано. Наибольший интерес вызывает облучение при температурах $T \geq 300 \text{ K}$. Это связано с термической стабильностью РД, генерируемых электронами, при температурах, близких к комнатной [3]. Известно [4,5], что при $T \approx 300 \text{ K}$ микротвердость H монокристаллов кремния определяется главным образом подвижностью неравновесных точечных дефектов и, вероятно, фазовыми переходами под индентором. Следовательно, микротвердость может служить индикатором состояния собственных и радиационных структурных дефектов. Действительно, в [6] было обнаружено немонотонное обратимое изменение H монокристаллов кремния, инициируемое малыми дозами (флюенс $F < 1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) β -облучения при комнатной температуре. В интервале флюенсов $F = 3 \cdot 10^{11} - 1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ наблюдалось восстановление микротвердости до исходного значения H_0 . Релаксация H к H_0 происходила и в том случае, когда облучение прекращалось после достижения флюенсом значения $F = 3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Интересно отметить, что скорости восстановления H в обоих случаях были одинаковыми (в пределах погрешности). Это позволило авторам [6] предположить возможность существования критического значения флюенса (на более ранней стадии облучения), определяющего дальнейшую эволюцию подсистемы структурных дефектов в кремнии.

Поскольку в отличие от спектроскопических методов тестирование микротвердости не позволяет идентифицировать тип точечных дефектов, синхронно с изме-

рениями H целесообразно регистрировать, например, спектры DLTS (Deep-level transient spectroscopy). В связи с этим настоящая работа посвящена выявлению стадий облучения, инициирующих дальнейшие изменения микротвердости, и установлению связи между радиационно-стимулированными изменениями H и концентрации электрически активных дефектов.

1. Экспериментальная методика

Исследовались бездислокационные монокристаллические образцы кремния двух видов: выращенные методом бестигельной зонной плавки — Fz -Si (БИГЕ-600) и методом Чохральского — Cz -Si (КЭФ-10). Концентрация кислорода в них различается на два порядка величины. Однако в [6] было показано, что инициируемые β -облучением изменения микротвердости в обоих типах образцов происходят практически одинаково.

Для облучения образцов использовался радиоактивный источник $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ с активностью $A = 14.5 \text{ MBq}$. Средняя энергия эмиттируемых электронов составляла 0.20 MeV для ^{90}Sr и 0.93 MeV для ^{90}Y , интенсивность $I = 9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Облучение производилось на воздухе при комнатной температуре в диапазоне флюенсов от $F = 10^9$ до $1.2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Тестирование микротвердости по Виккерсу H поверхностей типа (111) осуществлялось на микротвердом ПМТ-3. Для контроля состояния глубоких уровней, создаваемых РД, регистрировались спектры DLTS [7]. Для этого на поверхности (111) образца (в этой серии экспериментов исследовались монокристаллы Cz -Si, содержание кислорода и углерода в которых обычно одного порядка величины) был сформирован диод Шоттки путем напыления слоя

золота толщиной 2–3 μm в вакууме не хуже 10^{-3} Ра. Спектры DLTS получались с помощью стандартной методики. Для тестирования микротвердости и регистрации спектров DLTS образцы периодически извлекались из камеры, в которой происходило облучение. Время, затраченное на измерительные процедуры (~ 30 min), в дальнейшем учитывалось (вычиталось) при построении дозовой зависимости.

2. Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что в зависимости от дозы облучения меняются качественный вид и кинетика β -стимулированных изменений H монокристаллов Fz -Si (рис. 1). Облучение в течение $\tau = 20$ min приводит к немоному обратимому упрочнению кремния (рис. 1, *a*). Две формы точек на рис. 1, *a* отражают результаты тестирования микротвердости двух образцов, подвергнутых облучению в одинаковых условиях. Совпадение зависимостей $H(t)$, полученных на двух различных образцах, убеждает в надежности неожиданного на пер-

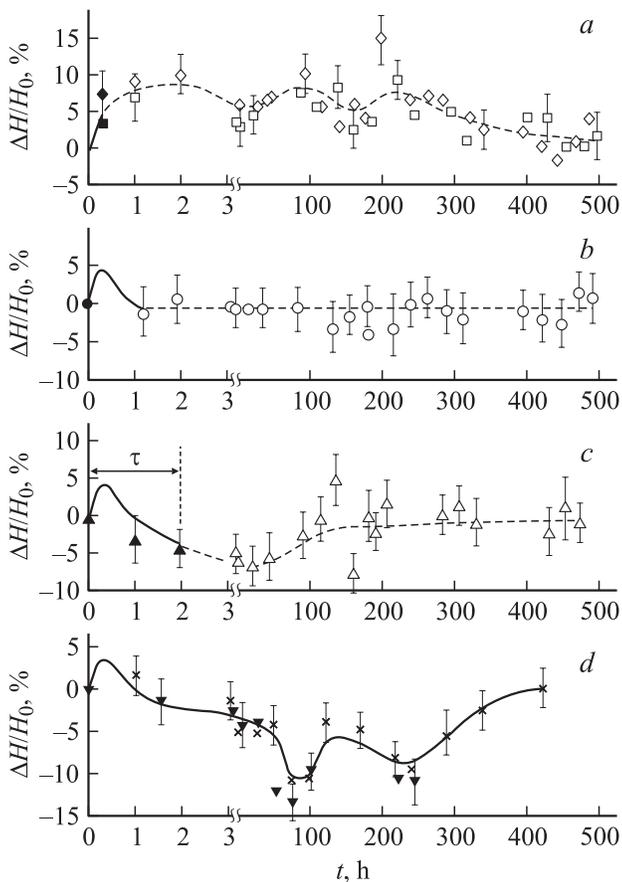


Рис. 1. Зависимости относительного изменения микротвердости $\Delta H/H_0$ ($\Delta H = H_t - H_0$, где H_0 и H_t — начальное и измеренное в момент времени t значения микротвердости соответственно) от времени (включающего время облучения τ) для образцов Fz -Si, облученных в течение τ . τ , h: *a* — 0.3, *b* — 1.25, *c* — 2, *d* — 413.

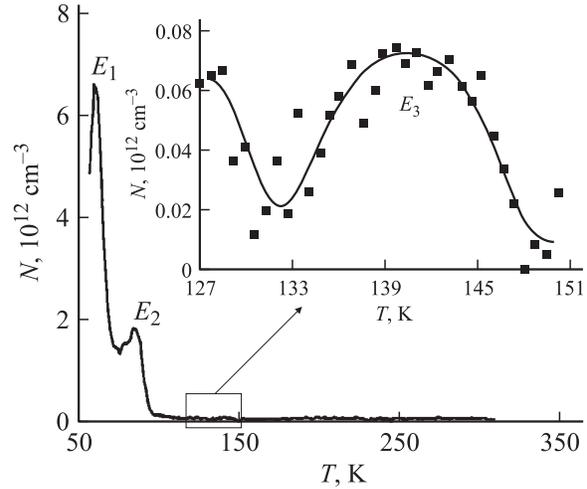


Рис. 2. Типичный спектр DLTS, полученный в следующих условиях: частота $\nu = 164$ Hz, длительность импульса $\tau_p = 0.1$ μs , запирающее напряжение $U_b = 4$ V, напряжение обратного импульса $U_p = 3.5$ V, время облучения $\tau = 137$ h.

вый взгляд постэффекта упрочнения при столь малых дозах. Экспозиция образцов в поле β -частиц в течение $\tau_c = 75$ min приводит к „гашению“ постэффекта упрочнения, дальнейших изменений H (в пределах погрешности) не наблюдается (рис. 1, *b*). Облучение образцов в течение 2 h приводит к обратимому разупрочнению (рис. 1, *c*). Из этого следует, что в окрестности характерного времени экспозиции τ_c существует точка инверсии знака радиационно-пластического эффекта. При непрерывном облучении в течение 413 h величина H испытывает немоному уменьшение с последующим восстановлением до исходного значения H_0 (рис. 1, *d*). Зависимость $H(t)$ в случае непрерывного четырехсотчасового облучения также исследовалась на двух образцах. Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что уже на ранних стадиях облучения ($F \sim 10^9$ cm^{-2}) инициируются долговременные процессы в подсистеме структурных дефектов, отражающиеся на величине H . Наиболее вероятной причиной немоного характера пострадиационных изменений микротвердости является изменение с течением времени концентраций различных комплексов РД.

Поскольку в радиационно-стимулированном изменении микротвердости могут принимать участие электрически активные комплексы РД, в следующей серии экспериментов синхронно с микротвердостью методом DLTS исследовалась зависимость концентрации дефектов акцепторного типа N от времени облучения τ .

Как известно [8,9], облучение (обычно $F > 10^{14}$ cm^{-2} , $I > 10^{12}$ $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) при комнатной температуре генерирует ряд донорных и акцепторных комплексов, идентифицированных как бивакансии, А-центры, Е-центры, К-центры и др.

На рис. 2 представлен типичный спектр DLTS, полученный в условиях нашего эксперимента

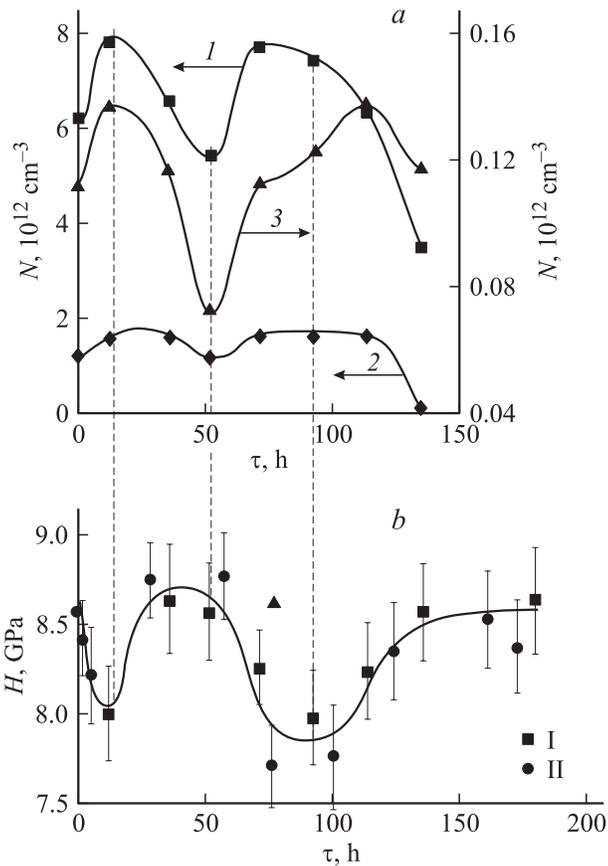


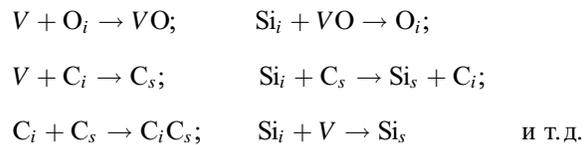
Рис. 3. Зависимость изменения концентрации N (а) дефектов с акцепторными уровнями $E_c - 0.11 \text{ eV}$ (1), $E_c - 0.13 \text{ eV}$ (2) и $E_c - 0.18 \text{ eV}$ (3) и микротвердости H (b) монокристаллов Cz-Si от времени облучения τ . I, II — $H(\tau)$, измеренные на двух различных образцах.

($I = 9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $F = 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$). Как видно, он характеризуется всего тремя пиками (в отличие от случаев высокоинтенсивного облучения до флюенсов $F \sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, когда добавляются пики, обусловленные бивакансиями и вакансионно-примесными комплексами). На рис. 3 приведены данные, демонстрирующие корреляцию между β -стимулированными изменениями концентрации N акцепторных комплексов с энергией $E_c - 0.11 \text{ eV}$ (E_1), $E_c - 0.13 \text{ eV}$ (E_2) и $E_c - 0.18 \text{ eV}$ (E_3) (соответственно кривые 1–3 на рис. 3, а) и величины H для монокристаллов Cz-Si (рис. 3, б).

Междоузельные атомы кремния могут вытеснять углерод (находящийся в узлах кристаллической решетки) в междоузельное положение по реакции Уоткинса $\text{Si}_i + \text{C}_s \rightarrow \text{Si}_s + \text{C}_i$. Междоузельному углероду соответствует акцепторный уровень $E_c - 0.11 \text{ eV}$ [8]. В свою очередь перешедшие в междоузельное состояние атомы углерода могут устанавливать связь с атомами углерода, находящимися в узлах кристаллической решетки [10]. Акцепторный уровень комплекса $\text{C}_i - \text{C}_s$ характеризуется значением $E_c - 0.17 \text{ eV}$ [8,10]. Известно [11], что при

радиационно-стимулированном появлении свободных вакансий в кремнии они, диффундируя по кристаллу, наиболее активно захватываются изолированными атомами кислорода с образованием комплексов акцепторного типа $\text{V} + \text{O} \rightarrow \text{V}-\text{O}$ (глубина залегания $E_c - 0.17 \text{ eV}$). В связи с этим наблюдаемые в наших экспериментах пики с энергетическими уровнями $E_c - 0.11 \text{ eV}$ и $E_c - 0.18 \text{ eV}$ можно идентифицировать как междоузельный углерод C_i и А-центр и/или комплекс $\text{C}_i - \text{C}_s$ соответственно. Акцепторный уровень $E_c - 0.13 \text{ eV}$ обычно связывают с междоузельным бором [8], парой FeAl [12], а в облученном протонами кремнии — с водосодержащим комплексом [13]. Используемые в работе образцы и тип облучения исключают возможность появления последних трех РД в достаточном для их регистрации количестве. В связи с этим авторы затрудняются указать природу наблюдаемого дефекта с акцепторным уровнем $E_c - 0.13 \text{ eV}$.

Изменение концентраций двух идентифицированных дефектов может являться результатом широкого спектра реакций, среди продуктов которых могут оказаться и электрически неактивные:



Высокая подвижность при комнатной температуре и сравнительно низкая концентрация (при $I = 9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) образующихся вакансий и междоузельных атомов, по-видимому, приводят к неравномерному изменению концентраций указанных комплексов и, кроме того, к созданию более сложных агрегатов. Немонотонные зависимости $N(\tau)$ и $H(\tau)$ обусловлены, на наш взгляд, конкурирующим характером протекающих реакций.

Таким образом, в настоящей работе исследована кинетика индуцированных облучением изменений микротвердости F_z -Si. Выявлен многостадийный характер преобразования подсистемы структурных (собственных и радиационных) дефектов. Обнаружено критическое значение времени облучения τ_c (при интенсивности облучения $I = 9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), в окрестности которого меняется знак радиационно-пластического эффекта. Показано, что при слабоинтенсивном облучении монокристаллов Cz-Si наблюдается немонотонное изменение концентрации N междоузельного углерода, а также кислородно-вакансионных комплексов и/или комплексов, состоящих из междоузельного углерода и углерода в узле. Немонотонные изменения концентраций N указанных дефектов и микротвердости H по мере нарастания флюенса происходят в противофазе.

Авторы выражают благодарность Ю.И. Иунину за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] В.С. Вавилов. УФН **84**, 3, 431 (1964).
- [2] В.А. Козлов, В.В. Козловский. ФТП **35**, 7, 769 (2001).
- [3] Радиационные эффекты в полупроводниках / Под ред. Л.С. Смирнова. Наука, Новосибирск (1979). 224 с.
- [4] В.Я. Farber, V.I. Orlov, V.I. Nikitenko, A.H. Heuer. Phil. Mag. A **78**, 671 (1998).
- [5] Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin, B.Ya. Farber. Phil. Mag. A **82**, 10, 1857 (2002).
- [6] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушкин, Н.Ю. Сучкова. ФТТ **46**, 10, 1790 (2004).
- [7] D.V. Lang. J. Appl. Phys. **45**, 7, 3023 (1974).
- [8] B.G. Svensson. EMIS Datareviews. Ser. 20. (1998). P. 763.
- [9] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. Действие излучений на полупроводники. Наука, М. (1998). 192 с.
- [10] L.G. Song, X.D. Zhan, B.V. Benson, G.D. Watkins. Phys. Rev. Lett. **60**, 460 (1988).
- [11] G.D. Watkins, J.W. Corbett. Phys. Rev. **121**, 1001 (1961).
- [12] A.A. Istratov, H. Hieslmair, E.R. Weber. Appl. Phys. A **69**, 44, 13 (1999).
- [13] K. Irscher, H. Klose, L. Maass. J. Phys. C **17**, 6317 (1984).