

ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ В КРЕМНИИ С МИКРОДЕФЕКТАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

П.Ф. Лугаков¹⁾, Л.А. Казакевич²⁾

¹⁾ НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, 220106, Республика Беларусь, Минск, Курчатова 7, т. 277-41-44

²⁾ Белорусский государственный аграрный технический университет, 220608, Республика Беларусь, Минск, Скорины 99, т. 264-62-41

Изучены процессы дефектообразования при внешних воздействиях на монокристаллах кремния n-типа с исходным удельным сопротивлением $\rho = 10 - 250$ Ом·см, полученных бестигельной зонной плавкой в вакууме или в атмосфере аргона и содержащих различные типы ростовых микродефектов. Образцы облучались гамма-квантами ^{60}Co при температуре не выше 50°C и подвергались термообработке в интервале температур $100 - 600^\circ\text{C}$. Измерялись температурные зависимости коэффициента Холла. Показано, что из-за наличия деформационных напряжений существенно уменьшается температурная устойчивость большинства радиационных дефектов и термодоноров. Развита модельные представления о дефектообразовании при радиационных и термических обработках кремния, содержащего внутренние источники деформационных напряжений.

Введение

Длительное время интенсивно изучаются процессы дефектообразования в полупроводниках при внешних воздействиях (радиационных, термических, механических). Связано это с тем, что установление зависимости свойств кристаллов от степени совершенства их структуры представляет собой одну из основных фундаментальных проблем физики полупроводников (физики твердого тела вообще). Исследования в области физики дефектов позволяют получать и накапливать экспериментальные данные для успешного развития теории реальных кристаллов и способствуют углублению представлений о явлениях, происходящих в полупроводниках, которые содержат образующиеся при выращивании (ростовые) или возникающие при технологических обработках (технологические) различные типы несовершенств кристаллической решетки, искажающих ее периодический потенциал, что приводит к появлению локализованных у соответствующих дефектов дополнительных энергетических состояний в запрещенной зоне полупроводника и, как следствие, к изменению его физических свойств [1].

Целью данного проекта было изучение влияния полей внутренних деформационных напряжений, создаваемых в кристаллической решетке кремния ростовыми и технологическими структурными нарушениями на процессы формирования и трансформации электрически активных комплексов при внешних радиационно-термических воздействиях.

II. Методика эксперимента

Изучение процессов дефектообразования при внешних воздействиях проводилось на монокристаллах кремния n-типа с исходным удельным сопротивлением $\rho = 10 - 250$ Ом·см, полученных бестигельной зонной плавкой в вакууме или в атмосфере аргона. В силу особенностей технологии получения (атмосфера, скорость выращивания) кристаллы содержали различные типы ростовых нарушений структуры микродефекты и т.д.). Наличие, тип и плотность их контролировались металлографическими или электронно-

микроскопическими методами [2]. При выполнении исследований образцы:

1) облучались гамма-квантами ^{60}Co на установке МРХ - γ -25М. Температура образцов при этом не превышала 50°C , а интенсивность облучения варьировалась в пределах, исключающих нагрев образцов и самоотжиг дефектов;

2) термически обрабатывались на воздухе или в откачанных кварцевых ампулах. Регулировка и стабилизация температуры осуществлялась с точностью $0,1 - 0,2^\circ\text{C}$;

Сведения об электрофизических характеристиках исследуемых материалов (удельное сопротивление, концентрация носителей заряда) были получены из измерений эффекта Холла по стандартной методике [2] на постоянном токе в постоянном магнитном поле. Интервал возможного изменения температуры составлял $80 - 400$ К. Обработка результатов холловских измерений проводилась по уравнениям электронейтральности с использованием дифференциальной методики [3].

III. Экспериментальные результаты

Исследования влияния термической обработки и облучения на дефектообразование в кремнии проводились на полученных зонной плавкой в вакууме или атмосфере аргона кристаллах. Результаты селективного травления показали наличие в этих материалах микродефектов А- и В-типа (наблюдалась характерная свирл-картина [1]) или отсутствие ростовых нарушений структуры (безсвирлевый материал). В качестве контрольных использовались идентичные кристаллы, но полученные в вакууме и содержащие ростовые дислокации плотностью $N_D = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Термическая обработка

Результаты измерений концентрации носителей заряда ($T_{\text{изм}} = 300$ К) на различных этапах термообработки показывают, что в исследуемом материале (в отличие от контрольного) с ростом $T_{\text{то}}$ наблюдается увеличение концентрации n-носителей заряда ($T_{\text{то}} = 250 - 350^\circ\text{C}$), а затем уменьшение. Анализ температурных зависимостей n показал, что после термической обработки двух кристаллов...



в запрещенной зоне появляются энергетические уровни $E_c - (0,18 + 0,03)$ эВ и $E_c - (0,11 + 0,03)$ эВ. Соответствующие им пики на зависимостях функции $N = -kT(dn/dE_F)$ [3] от положения уровня Ферми E_F имеют полуширину равную $1,8kT$. В контрольном кремнии термообработка не приводит к образованию дефектов с энергетическими уровнями в верхней половине запрещенной зоны.

Отмеченные особенности изменения концентрации носителей заряда при термической обработке исследуемых безсвирлевых кристаллов можно связать с наличием в них не выявляемых селективным травлением мелких включений междоузельного типа [4]. Они окружены атмосферой фоновых примесей и создают в кристаллической решетке анизотропные поля упругих напряжений, под воздействием которых к включениям мигрируют подвижные в условиях эксперимента дефекты и примеси, где они могут участвовать в процессах комплексообразования. По нашему мнению, в исследуемых кристаллах вблизи включений в их примесной атмосфере, где велика концентрация кислорода и действуют деформационные напряжения, накапливаются термодоноры типа ТД-1, которые обычно формируются при длительном (десяти часов) прогреве ($T_{ro} = 450^\circ C$) выращенного по методу Чохральского кремния [5]. В пользу этого предположения свидетельствует ряд фактов. Во-первых, термообработка исследуемых кристаллов приводит к увеличению концентрации свободных электронов в зоне проводимости, то есть происходит накопление дефектов донорного типа. Во-вторых, в термообработанных образцах, в которых присутствуют кислородосодержащие термодоноры [6], пики на зависимостях $N = -kT(dn/dE_F)$ от E_F имеют полуширину, характерную для центров с отрицательной корреляционной энергией [3]. Наконец, близко энергетическое положение уровней образующихся дефектов и ТД-1 [7]. Следует, однако, отметить, что наличие создаваемых включениями деформационных напряжений обуславливает некоторое уменьшение температуры образования ТД-1, подобно тому, как это имеет место вблизи поверхности [8], также создающей деформацию кристаллической решетки.

Облучение

Из анализа температурных зависимостей концентрации носителей заряда на различных этапах облучения гамма-квантами ^{60}Co были установлены закономерности накопления компенсирующих дефектов (E_c -, А-центров и комплексов междоузельный углерод - узловой углерод C_iC_s), вносщих в запрещенную зону уровни $E_c - 0,40$ эВ и $E_c - 0,17$ эВ. Данные о начальных скоростях их образования в кристаллах с различными типами ростовых структурных нарушений: в безсвирлевом кремнии, содержащем мелкие включения междоузельного типа, эффективность образования всех РД существенно ниже, чем в контрольном материале. Кроме того, более низкими оказываются и суммарные скорости введения вакансионных комплексов (А- и Е-центров). Это свидетельствует о том, что в кристаллах с ростовыми нарушениями структуры часть первичных РД исчезает (из-за их аннигиляции или

ухода на стоки), не участвуя в образовании стабильных комплексов.

Наиболее вероятным механизмом исчезновения первичных РД является их непрямая аннигиляция [9]. На это указывает наблюдаемый на эксперименте факт уменьшения разницы между суммарными значениями скоростей образования А- и Е-центров в контрольных и исследуемых образцах при увеличении интегрального потока облучения. Объясняется это тем, что по мере возрастания интегрального потока гамма-квантов и накопления вблизи ростовых структурных нарушений А-центров и комплексов C_iC_s растет доля взаимодействующих с ними собственных междоузельных атомов и вакансий.

Отжиг радиационных дефектов

Исследования влияния внутренних деформационных напряжений на процессы отжига радиационных дефектов проводились на безсвирлевых кристаллах кремния, кристаллах с микродефектами А- и В-типа и контрольных образцах, содержащих ростовые дислокации. Анализировались результаты изохронного и изотермического отжига E_c -, А-центров и комплексов C_iC_s , вводимых облучением γ -квантами ^{60}Co .

В исследуемых кристаллах (по сравнению с контрольными) наблюдается ряд особенностей. Во-первых, окончательный отжиг рассматриваемых дефектов смещен в область более низких температур. Во-вторых, для Е-центров характерны сравнительно высокие значения энергии активации отжига E_0 и частотного фактора ν_0 , тогда как для А-центров и комплексов C_iC_s имеет место некоторое уменьшение E_0 , а ν_0 практически не изменяется. Отметим, что отжиг дефектов всегда подчинялся кинетике реакций первого порядка.

Уменьшение температурной устойчивости радиационных дефектов наблюдается обычно при отжиге облученного кремния, содержащего повышенную плотность искусственно введенных дислокаций, из-за создаваемых ими полей упругих напряжений и деформации кристаллической решетки [10]. В исследуемых кристаллах источниками деформационных напряжений могут быть не выявляемые селективным травлением мелкие включения (безсвирлевый кремний) и микродефекты А- и В-типа. Создавая в кристаллической решетке анизотропные деформационные напряжения, эти ростовые структурные нарушения оказываются окруженными примесной атмосферой, и к ним мигрируют генерируемые облучением вакансии и собственные междоузельные атомы. Здесь они участвуют в комплексообразовании с фоновыми примесями (кислород, углерод), и вблизи структурных нарушений эффективно накапливаются А-центры и комплексы C_iC_s . Значительная часть Е-центров также также оказывается сосредоточенной в ближайшем окружении включений и микродефектов (в зоне действия их упругих напряжений), в силу чего и наблюдается уменьшение температуры отжига радиационных дефектов, находящихся в деформированной кристаллической решетке.

Е-центры обычно отжигаются как целого к стокам с энергией $E_0 = 0,95$ эВ и частотным фактором

[11]. В исследуемых кристаллах наблюдаются более высокие значения E_0 и v_0 , соответствующие случаю диссоциации дефектов. Поэтому можно считать, что в деформированной области кристалла вблизи структурных нарушений изменяется механизм отжига E-центров, то есть здесь они отжигаются путем развала.

IV. Обсуждение результатов

Изложенные выше экспериментальные результаты показывают, что в кристаллах с ростовыми структурными нарушениями при термической обработке, пластической деформации, облучении и отжиге РД наблюдаются особенности, отсутствующие в контрольных образцах. Их объяснение может быть дано на основе предположений о механизме перераспределения примесей и трансформации дефектов в полях внутренних деформационных напряжений.

Следует отметить, что описанные особенности не представляется возможным объяснить различием примесного состава исследуемых материалов, так как кристаллы подбирались с примерно одинаковой концентрацией фосфора, кислорода и углерода, а в ряде случаев образцы вырезались из одного слитка, выращенного с переменной скоростью. Так как роль примесей (особенно фоновых) в процессах дефектообразования весьма высока, то при анализе полученных результатов необходимо предположить возможность усиления активности кислорода, что приводит к увеличению эффективности образования термодоноров при термической обработке и пластической деформации, а также А-центров при облучении в кристаллах безсвирилевых и с ростовыми микродефектами.

Как показывают оценки, успешно конкурировать с атомами примесей в захвате генерируемых облучением отрицательно заряженных вакансий могли бы электрически нейтральные, но окруженные упругими деформационными полями дефекты, концентрация которых сравнима с концентрацией легирующей примеси, то есть 10^{13} – 10^{14} см⁻³. Объяснить полученные экспериментальные результаты можно предположив, что в объеме безсвирилевых кристаллов при их выращивании формируются мелкие, не выявляемые

методами селективного междузонного типа, с анизотропные упругие деформации вследствие фоновых примесей, являющиеся при охлаждении кристаллов зародышами или не успевают сформироваться между собой фрагментами микродефектов (например А- и В-центров).

V. Заключение

Таким образом, совокупность результатов по исследованию особенностей образования в кремнии, с различными нарушениями, которые являются локальными полями упругих деформаций можно считать, что в безсвирилевых (мелкие включения (микродефекты) микродефекты) кристаллах при облучении и отжиге упругие напряжения. По этим материалам, как и в кремнии А- и В-типа, при внешних воздействиях наблюдается ряд особенностей при образовании радиационных дефектов.

Список литературы

1. Рейс К. Дефекты и примеси кремния. - М.: 1984.
2. Кучис Е.В. Методы исследования микродефектов. - М.: 1974.
3. Hoffman H. // J. Appl. Phys. - 1957. - 28. - 307 - 312.
4. Kolkovskii I.I., Lugakov P.F. // Phys. stat. Sol. (a). - 1991. - v. 127, N 1.
5. Емцев В.В., Машовец Т.В., Оган // ФТП. - 1983. - т. 27, в. 8. - с. 1545
6. Latushko Ya.I., Makarenko L.F., L.I. // Phys. stat. sol. (a). - 1986. - v. 184.
7. Gotz W., Pensl G., Zulehner W. // P. v. 46. - p. 4312 - 4318.
8. Кузнецов В.И., Лугаков П.Ф., Цикл // СССР. Неорг. Материалы. - 1990. - т. 2. - с. 905.
9. Холодарь Г.А., Данковский Ю.В., ФТП. - 1976. - т. 10, N 9. - с. 1612 - 171
10. Казакевич Л.А., Лугаков П.Ф. // ФТ 7. - с. 1333 - 1334
11. Емцев В.В., Машовец Т.В. Прим полупроводниках. - М.: 1981.

DEFECT FORMATION IN SILICON WITH VARIOUS MICRODEFECTS UPON RADIATION AND THERMAL TREATMENT

P.F.Lugakov¹⁾, L.A.Kazakevich²⁾

¹⁾A.N.Sevchenko Research Institute for Applied Physical Problems, 7 Kurchatov St., 220106 Minsk, Belarus, phone: 277-41-44

²⁾Belarusian State Agrarian Technical University, 99 Fr. Scoriny Pr., 220608 Minsk, Belarus, phone: 277-41-44

Consideration is being given to the defect formation processes at external effects on the n-type Silicon single-crystal with resistivity $\rho = 1 - 250$ Ohm-cm produced by the method of floating-zone crucible-free melting in vacuum or argon gas atmosphere (to peculiarities of the growth technology (atmosphere, rate), the crystals contained different types of lattice disturbance microdefects, etc.). The samples were irradiated with γ -quanta of ⁶⁰Co at a temperature no more than 50° C. Thermal treatment was performed in the air or in evacuated quartz ampoules over the temperature range 100 to 600°C. Based on the Hall-effect data on electro-physical characteristics of the materials under study have been obtained. Analysis of the results has led to infer that in the processes of complexes (radiation and thermal defects) accumulation and reorganization the leading role is played by the fields of elastic stresses created by the growth and technological lattice disturbances. The effect of these fields in the process of crystal growth results in redistribution of background impurities (oxygen, carbon) localized near the deformation sources. Vacancies and intrinsic interstitial atoms migrate to them causing a reduced rate of the vacancy and interstitial recombination in the crystalline matrix. It is demonstrated that due to the presence of deformation stresses the temperature stability of radiation defects and thermodonors is considerably decreased. Modeling of the defect formation processes upon radiation and thermal treatment of Silicon containing intrinsic sources of deformation stresses is carried out.