

## О ВЛИЯНИИ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ГЕНЕРАЦИЮ ТЕРМОДОНОРОВ И ПРЕЦИПИТАЦИЮ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ ПРИ 650 °С

В. Б. Неймаш, Ю. В. Помозов, В. И. Шаховцов, А. Н. Кабалдин,  
В. М. Цмоць

Институт физики Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина  
(Получена 17 февраля 1993 г. Принята к печати 8 апреля 1993 г.)

Методами ИК спектроскопии и эффекта Холла исследовано влияние предварительного нейтронного облучения (ПНО) на преципитацию примеси кислорода и генерацию термодоноров (ТД) в монокристаллическом кремнии при 650 °С. Показано снижение эффективности влияния ПНО на генерацию ТД и распад твердого раствора кислорода с ростом флюенса. Обнаружено замедление накопления ТД при комбинированном введении дополнительных центров распада радиационной и термической природы. Полученные результаты интерпретируются с учетом аннигиляции радиационных дефектов в ходе ПНО и неоднородного распределения примеси кислорода в исходном Si.

### Введение

Влияние радиационных дефектов на преципитацию примеси кислорода ( $O_i$ ) в кремнии исследовалось многими авторами [1-4]. Однако накопленных экспериментальных результатов еще недостаточно для однозначной интерпретации наблюдаемых зависимостей, особенно в области температур 600—800 °С. Между тем получение такой информации необходимо для понимания природы термодефектов, образующихся в этом температурном интервале в результате преципитации  $O_i$ . Это относится, в частности, к так называемым «вторым термодонорам» (ТД-2). Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния предварительного нейтронного облучения (ПНО) на распад пересыщенного твердого раствора кислорода и генерацию ТД-2.

### Эксперимент

Образцы промышленного  $n$ -Si, полученного методом Чохральского ( $\rho = 75$  Ом·см,  $N_D = 1 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>,  $N_A < 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>), подвергались нейтронному облучению (кадмиевое число 10) в интервале доз  $1 \cdot 10^{16}$ — $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> при  $T < 100$  °С. После облучения эти образцы вместе с контрольными подвергались термообработке (ТО) при  $T = 650$  °С на воздухе, длительность ТО составляла 0.5—206 ч. По интенсивности полосы ИК поглощения при  $1100$  см<sup>-1</sup> контролировалось изменение концентрации межузельного кислорода  $O_i$ , а по температурным зависимостям постоянной Холла — накопление ТД.

Одним из результатов преципитации кислорода в Si является образование кислородных ТД. На рис. 1 показана кинетика изменения концентрации свободных электронов в ходе генерации ТД при 650 °С в образцах, подвергнутых различным флюенсам предварительного облучения. Видно, что начальная скорость изменения концентрации носителей тока в облученных образцах приблизительно на 2 порядка, а максимальная их концентрация — на порядок выше, чем в контрольном материале. И то, и другое увеличение четко коррелируют с флюенсом нейтронов. Характерно, что выход концентрации носителей тока в насыщение происходит за приблизительно одинаковое время — около 100 ч независимо от флюенса.

Изменение концентрации свободных носителей  $\Delta n$  обусловлено не только генерацией ТД, но и возникновением дополнительных доноров — атомов фосфора вследствие нейтронно стимулированной трансмутации атомов Si, т. е.  $\Delta n = N_{\text{ТД}} + N_{\text{P}}$ . Вклад фосфора в  $\Delta n$  определялся нами путем отжига ТД при 900 °С в течение 30 мин.

С учетом роли атомов фосфора оказалось, что вклад ТД в  $\Delta n$  уменьшается с ростом флюенса облучения.

Для характеристики эффективности введения дополнительных (по сравнению с контрольным материалом) ТД мы использовали параметр  $\Delta N_{\text{ТД}}^{\text{max}}/\Phi$ , где  $\Delta N_{\text{ТД}}^{\text{max}} = N^i - N^0$ ,  $N^i$  — максимальная концентрация ТД в облученном,  $N^0$  — в контрольном материале,  $\Phi$  — флюенс ПНО.

На рис. 2 показана зависимость параметра  $\Delta N_{\text{ТД}}^{\text{max}}/\Phi$  от флюенса облучения. Видно, что чем больше флюенс предварительного облучения, тем меньше его «удельное» стимулирующее влияние на генерацию ТД. Причем это уменьшение начинается уже с доз более  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Этот результат, на наш взгляд, противоречит представлениям о том, что ТД-2 (как комплексы  $\text{SiO}_n$ ) образуются в результате растворения комплексов  $\text{SiO}_m$ , где  $m > n$ . Действительно, предположим, что роль ПНО сводится к образованию  $\text{SiO}_n$ -комплексов в областях разупорядочения (как это предполагается в работе [2]). Тогда снижение эффективности накопления ТД-2 с ростом флюенса нейтронов было бы возможно лишь за счет

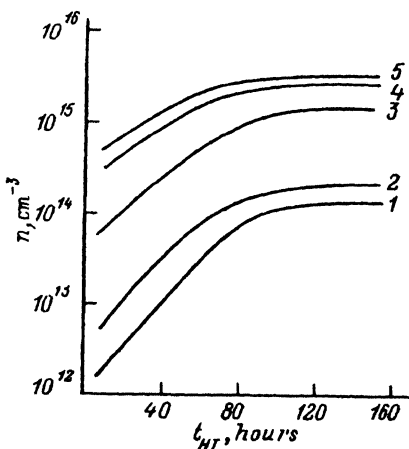


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных электронов от длительности ТО при 650 °С в образцах, подвергнутых различным флюенсам облучения.

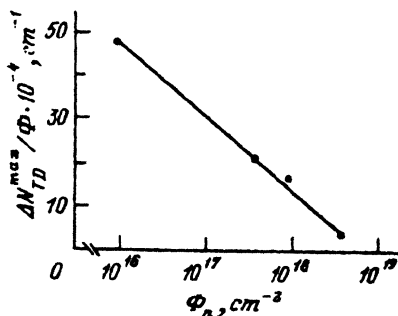


Рис. 2. Зависимость параметра  $\Delta N_{\text{ТД}}^{\text{max}}/\Phi$  от флюенса облучения.

отношения доли кислорода, находящегося в растворенном состоянии, из-за перехода существенной его части в состав таких комплексов. Однако, как видно из рис. 3, даже после максимального флюенса основная часть кислорода находится в межузельном состоянии.

С точки зрения представления о ТД как промежуточных этапах преципитации в виде растущих комплексов  $\text{SiO}_n$  (где  $k < n < m$ ) полученные результаты свидетельствуют о том, что введенные облучением радиационные дефекты, по-видимому, играют роль дополнительных центров зарождения  $\text{SiO}_k$  ( $k < n$ ), участвующих в формировании ТД-2.

Дополнительным аргументом в пользу этого могут служить результаты наших исследований влияния ПНО на распад твердого раствора кислорода при  $650^\circ\text{C}$ , приведенные на рис. 3. Здесь показаны зависимости концентрации кислорода в растворенном (оптически активном) состоянии от длительности ТО при  $650^\circ\text{C}$  для образцов с различными флюенсами ПНО. Видно, что ПНО существенно стимулирует распад твердого раствора кислорода, сокращая длительность инкубационного периода ( $t_u$ ) со 105 ч в контрольном до 20 ч в облученном флюенсом  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  материале. Сокращение  $t_u$  является характерным признаком введения дополнительных центров распада твердого раствора кислорода. Для характеристики эффективности влияния ПНО на сокращение  $t_u$  используем параметр  $\Delta t_u / \Phi = (t_u^0 - t_u^i) / \Phi$ , где  $t_u^0$  — длительность инкубационного периода в контрольном (необлученном);  $t_u^i$  — в облученном флюенсом  $\Phi$  образце.

На рис. 4 приведена зависимость этого параметра от флюенса ПНО. Видно, что она имеет характер, аналогичный зависимости, приведенной на рис. 2, т. е. ПНО оказывает сходное влияние на генерацию ТД-650 и на введение дополнительных центров распада для твердого раствора кислорода. Исследованный нами интервал флюенсов ПНО ( $1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) соответствует нелинейному участку дозовых зависимостей накопления радиационных дефектов. Это означает существенную роль непрямой аннигиляции компонентов пар Френкеля. Поэтому снижение эффективности введения зародышей для ТД-2 и центров распада для твердого раствора кислорода радиационного происхождения можно объяснить снижением эффективности накопления радиационных дефектов, обусловленное аннигиляцией на них компонентов пар Френкеля. Иными словами, роль до-

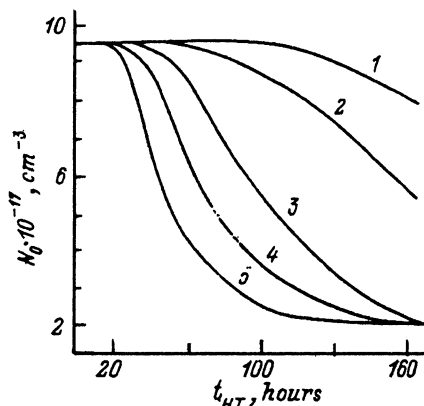


Рис. 3. Зависимости концентрации оптически активного кислорода от длительности ТО при  $650^\circ\text{C}$  для образцов с различными флюенсами предварительного нейтронного облучения.

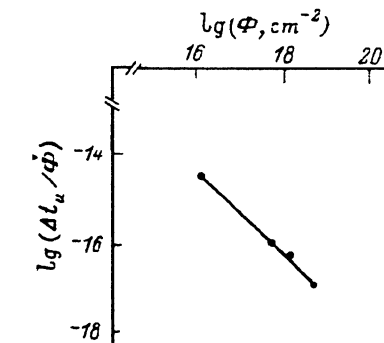


Рис. 4. Зависимость параметра  $t_u / \Phi$  от флюенса предварительного нейтронного облучения.

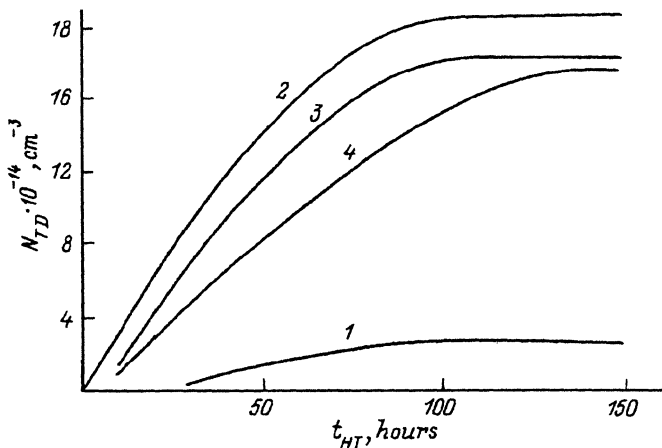


Рис. 5. Зависимости концентрации ТД-2 от длительности ТО при 650 °С для образцов: контрольного (1); прошедшего ПТО 450 °С, 100 ч (2); облученного  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (3); облученного  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  и затем ТО при 450 °С, 100 ч (4).

полнительных зародышей для образования ТД-650 и центров распада для твердого раствора кислорода, по-видимому, играют термостабильные при 650 °С радиационные дефекты, в состав которых входит по крайней мере одна из компонент пар Френкеля. Эти же радиационные дефекты являются центрами аннигиляции для компонент пар Френкеля при ПНО, вследствие чего эффективность их введения снижается с ростом флюенса ПНО.

Известно, что стимулирующее влияние на генерацию ТД-2 при 650 °С оказывает как введение радиационных дефектов в ходе ПНО, так и предварительное введение ТД-1 при 450 °С [5]. Для сравнения эффективности влияния на генерацию ТД-2 ПНО и предварительной ТО при 450 °С нами получены следующие результаты. На рис. 5 показаны зависимости концентрации ТД-2 от длительности ТО при 650 °С для образцов: контрольного (кривая 1); прошедшего предварительную ТО при 450 °С в течение 100 ч (кривая 2); облученного нейтронами при  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  (кривая 3); облученного при  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , затем термообработанного при 450 °С, 100 ч (кривая 4). Видно, что, во-первых, даже максимальный из использованных флюенсов ПНО приводит к меньшему росту  $N_{\text{ТД}}$ , чем предварительная ТО при 450 °С. Во-вторых, дополнительные центры распада, введенные с помощью ПНО и предварительной ТО, вместе меньше стимулируют накопление ТД-2, чем будучи введенными раздельно. В-третьих, в случае комбинированного введения центров распада (ПНО + предварительная ТО) время выхода в стационар зависимости  $N_{\text{ТД}}$  ( $t_{\text{HT}}$ ) существенно увеличивается, тогда как для контрольных образцов и облученных во всем исследованном интервале флюенсов это время приблизительно одинаково (рис. 1).

Процесс накопления ТД-2 как промежуточных комплексов в ходе преципитации примеси кислорода в Si можно описать с помощью реакции образования ТД путем присоединения атома  $O_i$  к зародышу или центру распада ( $N$ ) и реакции перехода ТД в электрически нейтральный комплекс ( $\text{SiO}_m$ ,  $m > n$ ) тоже при захвате  $O_i$ . При соблюдении условия  $N_{\text{ТД}} \ll N_N$  и  $N_{\text{ТД}} \ll N_O$  соответствующее кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dN_{\text{ТД}}}{dt} = \alpha_1 N_N N_O - \alpha_2 N_{\text{ТД}} N_O, \quad (1)$$

где  $N_N$  — концентрация зародышей (или центров распада),  $N_O$  — концентрация кислорода,  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — константы захвата атома  $O_i$  на зародыш и термодонор ТД соответственно.

Начальный (прямолинейный) участок кинетических кривых на рис. 5 описывается первым членом правой части уравнения (1), а стационарный ( $dN_{ТД}/dt = 0$ ) соотношением

$$\kappa_1 N_N N_O = \kappa_2 N_{ТД}^{\max} N_O, \quad (2)$$

где  $N_{ТД}^{\max}$  — максимальная концентрация ТД для данного образца.

Отсюда ясно, что увеличение начального темпа генерации ТД-2 и увеличение  $N_{ТД}^{\max}$  обусловлено увеличением концентрации зародышей  $N_N$ . Причем даже при максимальном флюенсе  $N_N$  радиационной природы меньше, чем  $N_N$ , вводимых предварительной ТО при 450 °С. Уменьшение  $dN_{ТД}/dt$  и  $N_{ТД}^{\max}$  в образце с комбинированным введением зародышей по сравнению с отдельным можно объяснить тем, что уже в ходе ТО при 450 °С определенная часть центров распада радиационной природы перерастает размер, соответствующий зародышу для ТД-2. А гомогенное образование зародышей термической природы замедляется вследствие конкурирующего ухода атомов  $O_i$  на радиационные центры распада. Иными словами, радиационные центры зарождения играют роль, аналогичную той, что примесь углерода играет в процессе образования ТД-1 [6].

Особый интерес представляет факт увеличения времени выхода зависимости  $N_{ТД}(t_{HT})$  на стационарное значение в материале с комбинированным введением зародышей для ТД-2 по сравнению с другими материалами. Решение уравнения (1) имеет вид

$$N_{ТД} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} N_N [1 - \exp(-\kappa_2 N_O t_{HT})]. \quad (3)$$

Если в качестве критерия времени выхода зависимости  $N_{ТД}(t_{HT})$  на стационарное значение использовать время достижения 90% максимальной величины  $N_{ТД}(t_{HT})$ , то из (3) этому соответствует условие

$$\exp(-\kappa_2 N_O t'_{HT}) \leq 0.1 \approx \exp(-2.3), \quad (4)$$

откуда

$$t'_{HT} \geq 2.3/\kappa_2 N_O. \quad (5)$$

Следовательно, величина  $t'_{HT} d$  определяется концентрацией  $N_O$  и ее увеличение для зависимости 4 на рис. 5 означает уменьшение  $N_O$ . Однако изменение ИК поглощения кислородом на  $\lambda = 9.1$  мкм после предварительной ТО при 450 °С слишком мало, для того чтобы объяснить увеличение  $t'_{HT}$  уменьшением интегральной концентрации  $O_i$ .

Известно, что определенная часть примеси  $O_i$  в Si находится в виде «облаков», где ее концентрация существенно выше, чем в среднем по объему [7]. Вследствие этого ТД генерируются в первую очередь внутри таких облаков, образуя термодонорные скопления [8-10]. Учитывая это, увеличение  $t'_{HT}$  можно объяснить следующим образом. Введенные при ПНО дополнительные зародыши для ТД-2 распределены по кристаллу равномерно. Часть из них попадает в кислородные «облака», определяя генерацию ТД-2 на начальных этапах ТО. В случае предварительной ТО при 450 °С эти зародыши, по-видимому, успевают вырасти до размеров, превышающих размер зародыша для ТД-2, и при последующей ТО

при 650 °С уже не участвуют в генерации ТД-2. В таком кристалле основной вклад в генерацию ТД-2 дают зародыши, находящиеся вне кислородных облаков, что эквивалентно уменьшению эффективной  $N_O$  и может привести к увеличению  $\chi_{т}$ .

## Выводы

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Предварительное нейтронное облучение существенно ускоряет распад пересыщенного твердого раствора примеси кислорода в кремнии посредством создания термостабильных при 650 °С радиационных дефектов, служащих дополнительными центрами распада. Причем эффективность введения таких радиационных дефектов снижается с ростом флюенса ПНО, что может быть обусловлено их участием в процессах аннигиляции компонентов пар Френкеля в ходе облучения.

2. Сопоставление экспериментальных кинетических зависимостей концентрации межзельного кислорода и ТД при различных флюенсах предварительного облучения нейтронами свидетельствует в пользу представлений о ТД-2 как растущих кислородосодержащих преципитатах.

3. Анализ кинетики накопления ТД-2 в Si с дополнительно введенными для твердого раствора кислорода центрами осаждения для радиационной и термической природы свидетельствует о существенной роли пространственно неоднородного распределения примеси кислорода в исходном кремнии для процессов распада твердого раствора кислорода и, в частности, для образования ТД-2.

Авторы благодарят А. Н. Крайчинского за полезное обсуждение настоящей работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. A. Groza, L. G. Nikolaeva, H. I. Starchik, G. G. Shmatko, I. I. Zaslavski. Phys. Stat. Sol., A70, 763 (1982).
- [2] Ю. М. Бабицкий, П. М. Гринштейн, М. А. Ильин. ФТП, 19, 2070 (1985).
- [3] J. L. Lindstrom, B. G. Svenson. Mater. Res. Sci. Symp. Proc., 59, 45 (1986).
- [4] В. П. Маркевич, Л. И. Мурин. ФТП, 25, 1737 (1991).
- [5] П. М. Гринштейн, Г. В. Лазарев, Е. В. Орлова, З. А. Сальник, В. А. Фистуль. ФТП, 12, 121 (1978).
- [6] J. Lerouille. Phys. Stat. Sol. (a), 67, 177 (1981).
- [7] В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, В. Л. Калинушкин, Т. П. Мурина, Т. Назаров, А. М. Прохоров, О. А. Ремизов, А. Т. Тешабаев. ФТП, 17, 1390 (1983).
- [8] В. Б. Неймаш, Т. Р. Саган, В. М. Цмоць, В. И. Шаховцов, В. Л. Шиндич. УФЖ, 36, 1398 (1991).
- [9] В. Б. Неймаш, Т. Р. Саган, В. М. Цмоць, В. И. Шаховцов, В. Л. Шиндич, В. С. Штым. ФТП, 25, 1864 (1991).
- [10] А. Н. Кабалдин, В. Б. Неймаш, В. М. Цмоць, В. И. Шаховцов, А. В. Батунина, В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, В. П. Калинушкин. УФЖ, 38, 34 (1993).

Редактор В. В. Чалдышев