

©1995 г.

## О СТОКАХ ДЛЯ РАДИАЦИОННО-ВВЕДЕННЫХ ВАКАНСИЙ И МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ В ИСХОДНЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

*А.И.Баранов, Н.И.Бояркина, А.В.Васильев*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения  
Российской академии наук,  
630090, Новосибирск, Россия  
(Получена 1 июня 1994 г. Принята к печати 18 ноября 1994 г.)

Экспериментальные зависимости скоростей введения *A*- и *E*-центров от концентрации легирующей примеси сравниваются с результатом решения системы уравнений, учитывающих уход вакансий на комплексообразование и на стоки. Делается вывод, что представление о стоках для первичных вакансий и межузельных атомов не объясняет известного расхождения между числом пар Френкеля, запасенных в примесно-дефектных комплексах кристалла и рассчитанных теоретически в предположении о существовании резкого порога дефектообразования.

В теории радиационного дефектообразования при расчете количества введенных первичных дефектов (вакансий и межузельных атомов) обычно исходят из представления о существовании резкого порога дефектообразования [1,2]. Проведенное во многих исследованиях (см., например, [3,4]) сопоставление рассчитанного количества вакансий с экспериментально определяемым числом вакансий, запасенных в стабильных дефектно-примесных комплексах, показало резкое несоответствие между теорией и экспериментом: число реально существующих в кристалле вакансий оказалось на  $1 \div 2$  порядка меньше числа рассчитанных по теории. Несмотря на давность проблемы, однозначное ее решение отсутствует до сих пор. В настоящее время параллельно существуют две альтернативные гипотезы, объясняющие сформулированное расхождение: 1) процесс образования пары Френкеля проходит стадию «метастабильной пары», 2) в исходных кристаллах существуют «стоки» для избыточных вакансий и межузельных атомов.

В первом подходе постулируется [5,6], что первоначально облучение создает набор пар вакансия-межузельный атом с хаотическим распределением расстояний между компонентами пары. Дальнейшая эволюция приводит к аннигиляции подавляющего числа пар зачастую в

самом процессе облучения [6], и лишь незначительная доля их разделяется, образуя независимые друг от друга вакансии и межузельные атомы, которые, мигрируя по кристаллу и участвуя в квазихимических реакциях с примесными атомами, образуют экспериментально наблюдаемые дефектно-примесные комплексы. Позднее в рамках представления о метастабильной («генетической») паре предпринимались попытки модифицировать устоявшиеся взгляды о первичном дефектообразовании либо путем отказа от понятия пороговой энергии [7], либо путем введения эффективного порога [4,8]. Последнее сводится фактически к увеличению значения пороговой энергии от известной ранее величины 20 эВ [2] до 40 эВ [8]. После публикации работ [7,8] были проведены эксперименты по облучению кристаллов кремния в высоковольтном электронном микроскопе [9], интерпретированные как подтверждение существования резкого порога.

Второй подход в решении проблемы предполагает наличие в необлученном кристалле стоков [10-13], захватывающих большинство генерированных вакансий и межузельных атомов без образования электрически активных комплексов. Предполагалось, что в роли стоков могут выступать сложные примесно-дефектные образования, присутствующие в исходном кристалле.

В настоящее время разными группами авторов используется либо та, либо другая гипотеза. В обоих случаях, однако, до сих пор остаются неопределенными величины ряда важнейших параметров (это относится, например, к значению доли разделившихся пар Френкеля в модели генетической пары или к сечениям захвата в модели стоков; известно только, что оба параметра должны зависеть от зарядовых состояний дефектов), что при попытках количественного моделирования дефектно-примесных реакций в кристаллах вынуждают авторов делать достаточно произвольные допущения (например, в работе [14] для учета доли проаннигилировавших пар Френкеля поставлен множитель 0.1 перед членом в уравнении, описывающим генерацию вакансий).

В данной работе проведен анализ известных из литературы [15-17] экспериментальных результатов по зависимости скоростей введения основных радиационных дефектов в кремнии *n*-типа проводимости от концентрации легирующей примеси. Как будет показано далее, эксперименты этого рода позволяют сделать достаточно определенные выводы об эффективности стоков для вакансий.

Известно, что при облучении кремния *n*-типа проводимости электронами или  $\gamma$ -квантами основными хорошо изученными дефектами являются *A*-, *E*-центры. Система уравнений для накопления дефектов при небольших дозах облучения (пренебрегаем аннигиляцией на центрах), не слишком высоких температурах (пренебрегаем термическим распадом комплексов) имеет вид

$$d[V]/dt = g - [V](k_{V0}[O] + k_{VP}[P] + k_{VS}[S]), \quad (1)$$

$$d[A]/dt = k_{V0}[V][O] = (d[A]/d\Phi)(d\Phi/dt) = \eta_A I, \quad (2)$$

$$d[E]/dt = k_{VP}[V][P] = (d[E]/d\Phi)(d\Phi/dt) = \eta_E I, \quad (3)$$

где  $[V]$ ,  $[A]$ ,  $[E]$ ,  $[O]$ ,  $[P]$  — концентрация вакансий, *A*-центров, *E*-центров, кислорода, фосфора соответственно;  $[S]$  — концентрация

стоков (нас в данный момент не интересуют их физическая природа),  $g$  — скорость генерации вакансий,  $k_{VO}$ ,  $k_{VP}$ ,  $k_{VS}$  — константы скорости (размерность  $[\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}]$ ) реакций образования  $A$ -,  $E$ -центров и захвата вакансий на сток,  $\Phi = It$  — доза облучения ( $I$  и  $t$  — интенсивность и время облучения),  $\eta_A$ ,  $\eta_E$  — экспериментально определяемые скорости введения (размерность  $[\text{см}^{-1}]$ )  $A$ -,  $E$ -центров.

Наша цель — выявить количественный вклад стоков в процессы накопления дефектных комплексов. Используя, как обычно, квазистационарное приближение ( $dV/dt = 0$ ), из (1) с учетом (2), (3) получим

$$\frac{g}{I} = \beta = (\eta_A + \eta_E) \left( 1 + \frac{k_{VS}[S]}{k_{VO}[O] + k_{VP}[P]} \right), \quad (4)$$

или

$$\eta_A + \eta_E = \beta / (1 + \xi), \quad (5)$$

где

$$\xi = k_{VS}[S] / (k_{VO}[O] + k_{VP}[P]). \quad (6)$$

Параметр  $\beta$  имеет смысл количества пар Френкеля, создаваемых одной частицей. Его величина в принципе может зависеть от зарядовых состояний вакансий и межузельных атомов, а последние в свою очередь зависят от концентрации легирующей примеси. При сопоставлении (5) с экспериментом мы использовали данные, полученные при вариациях концентрации фосфора в интервале  $\sim 10^{13} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [15–17], в этих условиях зарядовые состояния вакансий и межузельных атомов не меняются (см. [2]). Поэтому в дальнейших рассуждениях величина  $\beta$  считается постоянной.

Параметр  $\xi$  в (5) и (6) характеризует распределение потока вакансий на стоки, с одной стороны, и на образование  $A$ - и  $E$ -центров — с другой. При  $\xi \ll 1$  (стоков мало) сумма  $\eta_E + \eta_A$  не зависит от концентрации фосфора. В противоположном случае  $\xi \gg 1$  (стоки доминируют) из (5) и (6) имеем

$$\eta_A + \eta_E = \frac{\beta}{\xi} = \frac{\beta k_{VO}[O]}{k_{VS}[S]} \left( 1 + \frac{k_{VP}[P]}{k_{VO}[O]} \right). \quad (7)$$

Для сопоставления с экспериментальными данными более удобно ввести другой параметр,

$$\kappa = k_{VS}[S] / k_{VO}[O], \quad (8)$$

не зависящий от концентрации фосфора. Тогда из (6) и (8) получим соотношение

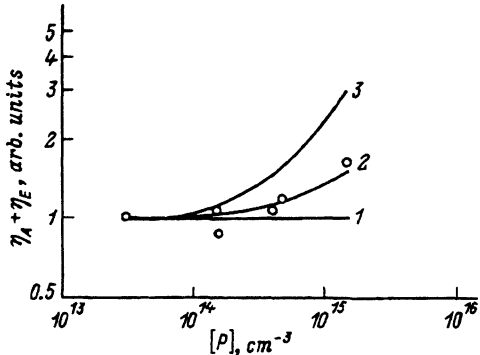
$$\xi = \frac{\kappa}{1 + k_{VP}[P] / k_{VO}[O]}, \quad (9)$$

из которого видно, что если  $\xi \ll 1$  или  $\xi \gg 1$ , то соответственно  $\kappa \ll 1$  или  $\kappa \gg 1$ .

Из (5) и (9) получаем

$$\eta_A + \eta_E = \frac{\beta(1 + k_{VP}[P] / k_{VO}[O])}{1 + k_{VP}[P] / k_{VO}[O] + \kappa}. \quad (10)$$

Зависимость суммарной скорости введения  $A$ - и  $E$ -центров от концентрации легирующей примеси — фосфора. Сплошные кривые — расчет: 1 —  $\kappa = 0$  (стоки отсутствуют), 2 —  $\kappa = 1$ , 3 —  $\kappa = 20$  (стоки доминируют). Точки — экспериментальные данные работы [16].



На рисунке приведены расчетные зависимости  $\eta_A + \eta_E$  от концентрации фосфора для разных значений эффективности стока  $\kappa$ . Экспериментальные точки взяты из работы [16], в которой кремний, полученный бестигельной зонной плавкой, облучался электронами с энергией 2 МэВ. При построении расчетных зависимостей величины отношения  $k_{VP}[P]/k_{VO}[O]$  в (10), равного  $\eta_E/\eta_A$  (см. (2), (3)), брались из экспериментальных данных. Видно, что эксперимент лучше всего согласуется со значением  $\kappa \approx 1$ . Аналогичный результат ( $\kappa \approx 1$ ) получается и при сравнении с экспериментальными данными, опубликованными в [15], где образцы кремния, выращенного тигельным способом, с концентрациями фосфора в интервале  $10^{14} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$  облучались электронами с энергией 1 МэВ. В недавней работе [17] проведено облучение  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  кремния  $n$ -типа проводимости, полученного как зонной плавкой, так и тигельным методом, с широкой вариацией концентрации фосфора в интервале  $3 \cdot 10^{13} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Методом DLTS измерялись скорости введения центров  $\eta_A$  и  $\eta_E$ . Полученный результат ( $\eta_A + \eta_E$ ) не зависит от концентрации фосфора и согласуется со значением  $\kappa \approx 0$ , т.е. со случаем отсутствия стоков. Нам не известны экспериментальные данные по зависимости  $\eta_A + \eta_E$  от концентрации фосфора, для интерпретации которых требовалось бы полагать  $\kappa \gg 1$  (рисунок, кривая 3).

Таким образом, сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает, что эффективность ухода вакансий на стоки не превышает эффективности захвата их на кислород. По-видимому, это вывод справедлив не только относительно вакансий, его можно также распространить и на стоки для межузельных атомов.

Как было показано выше, полученный результат ( $\kappa \approx 1$ ) оказался одним и тем же для тигельного и зонного кремния (т.е. для кристаллов с содержанием кислорода, соответственно  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $< 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , согласно данным [15–17]).

Основной вывод данной работы состоит в том, что гипотеза стоков не дает удовлетворительного решения сформулированной в начале статьи старой проблемы расхождения на  $1 \div 2$  порядка количества экспериментально определенных и теоретически рассчитанных (по пороговой модели) вакансий (пар Френкеля). Если при интерпретации экспериментальных результатов по облучению кристаллов принимать модель резкого порога, то его величину, на наш взгляд, еще надо уточнить. В случае модели метастабильной пары вакансия-межузельный

этом остается невыясненным, обладает ли какими-либо зарядовыми состояниями метастабильная пара как таковая, или, как считают, например, авторы [6], компоненты этой (генетической) пары могут обладать отдельными друг от друга зарядовыми состояниями. Представление о беспороговом, «вероятностном», образовании пары Френкеля при бомбардировке частицами также заслуживает внимательного рассмотрения.

Авторы выражают признательность И.В. Антоновой и Л.Н. Сафронову за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (контракт № 93-02-14004).

#### Список литературы

- [1] J.H. Cahn. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1310 (1959).
- [2] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).
- [3] Р.Ф. Коноплева, С.Р. Новиков, Э.Э. Рубинова, В.Н. Запороженко, Л.Н. Никитюк. *ФТП*, **3**, 1119 (1969).
- [4] Л.С. Берман, Н.А. Витовский, В.Н. Ломасов, В.Н. Ткаченко. *ФТП*, **24**, 1816 (1990).
- [5] W.L. Brown, W.M. Augustyniak, T.R. Waite. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1258 (1959).
- [6] В.В. Емцев, Т.В. Машовец, В.В. Михнович. *ФТП*, **26**, 22 (1992).
- [7] V.L. Vinetskii, I.R. Entinon, G.A. Kholodar. *Phys. St. Sol. (a)*, **76**, 477 (1981).
- [8] Н.А. Витовский, Д. Мустафакулов, А.П. Чекарева. *ФТП*, **11**, 1747 (1977).
- [9] Л.И. Федина, А.Л. Асеев, С.Л. Денисенко, Л.С. Смирнов. *ФТП*, **21**, 592 (1987).
- [10] J.C. Pfister. In: *Radiation Damage in Semiconductors* (Paris-Royaumont, Dunod, 1965) p. 281.
- [11] P.V. Kuchinskii, V.M. Lomako. *Phys. St. Sol. (a)*, **102**, 653 (1987).
- [12] Y. Shi, D.X. Shen, F.M. Wu, K.J. Cheng. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1116 (1990).
- [13] А.И. Баранов, А.В. Васильев, Н.И. Комолова, С.А. Смагулова. *ФТП*, **17**, 1663 (1983).
- [14] G.S. Oehrlin, J. Krafcsik, J.L. Lindstrom, A.E. Jaworowski, J.W. Corbett. *J. Appl. Phys.*, **54**, 179 (1983).
- [15] Е.Ф. Уваров, М.В. Чукичев. *Рад. физ. немет. крист.* (Киев, Наук. думка, 1971) с 305.
- [16] H. Saito, M. Hirata. *Japan. J. Appl. Phys.*, **2**, 678 (1963).
- [17] А.С. Зубрилов, С.В. Ковешников. *ФТП*, **25**, 1332 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

## On the sinks for radiation-induced vacancies and interstitial atoms in as-grown silicon crystals

A.I. Baranov, N.I. Boyarkina, A.V. Vasiliev

Institute of Semiconductors Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

The comparison between the experimental dependence of generation rates of *A*- and *E*-centers and a theoretically obtained relation for vacancy expense for the complex formation and sinks makes it possible to draw a conclusion that the hypothesis of sinks for initial vacancies and interstitial atoms does not explain the well-known discrepancy between the experimentally observed number of Frenkel pairs stored in defect-impurity complexes in crystals and that found theoretically on the basis of the abrupt-threshold defect formation model.