

ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННОМ БОРОМ КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ

Супрунчик В. В., Демчук Д. Л., Иванов И. С., Стук А. А.

Методами ЭПР и рентгеновской дифракции исследованы дефекты структуры в кремнии легированном бором до концентрации $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, облученном нейтронами. Обнаружено, что в этом материале по сравнению со слабо легированным кремнием (концентрация бора $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) спектр ЭПР искажен, а кривая дифракционного отражения имеет большую ширину. В спектре ЭПР сильно легированного, облученного нейтронами кремния путем расчета на ЭВМ выделена линия с шириной $\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ Т}$, фактором $g = 2.0071 \pm 0.0003$. Концентрация неспаренных электронов, соответствующих этой линии, составила $(3 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что значительно выше содержания парамагнитных дефектов в слабо легированном материале ($\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Полученные результаты объясняются ускоренным накоплением дефектов в сильно легированном бором кремнии при облучении нейтронами.

Атомы примесей в кремнии участвуют в формировании стабильных дефектов решетки при облучении материала высокоэнергетичными частицами. При повышении содержания примеси эффективность таких реакций растет и может достигать значений, при которых атомная структура кремния после облучения будет определяться его примесным составом. Данные о влиянии атомов примесей на изменение общего структурного состояния получены в случае ионного облучения сильно легированного материала [1, 2]. Для кремния, облученного электронами или нейтронами, такие результаты отсутствуют, несмотря на детальное исследование материала с содержанием примеси $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ методами ИК спектроскопии [3-5] и ЭПР [6, 7].

В настоящей работе приведены результаты исследования структурных дефектов в кремнии, легированном бором до концентрации $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, облученном нейтронами. В качестве методов исследования выбраны электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и рентгеновская дифракция. Для сравнения использовался материал с содержанием бора $1 \cdot 10^{19}$ и $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы с размерами $10 \times 4 \times 1 \text{ мм}$ облучались реакторными нейтронами со спектром, близким к делительному, в интервале доз ($5 \cdot 10^{18} \div 1 \cdot 10^{20}$) см^{-2} . Дозиметрия проводилась по тепловым нейтронам при температуре не выше 60°C . Спектры ЭПР записывались на спектрометре фирмы «Varian» в Ω -диапазоне ($\nu_{\text{свч}} = 35 \text{ ГГц}$) при мощности источника 300 мВт, температуре образца 80 К.

Ориентация образцов контролировалась по спектру Si — PЗ с точностью $\pm 0.25^\circ$. Концентрация дефектов и g -факторы спектров рассчитывались с использованием эталонных образцов. Образцы травились в растворе CP-4 для удаления дефектов вблизи поверхности в экспериментах по ЭПР и полировались для рентгеновской дифракции. Во втором случае толщина нарушенного слоя не превышала 1 мкм.

Рентгеновские дифрактометрические измерения проводились на дифрактометре ДРОН-2.0. Толщина исследуемых образцов составляла 200—430 мкм. Излучение трубки с медным анодом монохроматизировалось (111) симметричным монохроматором; коллимационной системой из дублета вырезался только пучок CuK_{α_1} , имеющий размеры $0.01 \times 1 \text{ мм}$. Малые размеры пучка обеспечи-

дали высокую локальность измерений и, таким образом, позволяли исключить влияние посторонних факторов, в частности возможного изгиба образцов. Кривая дифракционного отражения (КДО) рефлекса (400) записывалась в геометрии $(\pi, -\pi)$.

Для определения роли бора в формировании дефектов записывались спектры ЭПР образцов кремния с различным содержанием примеси, облученных

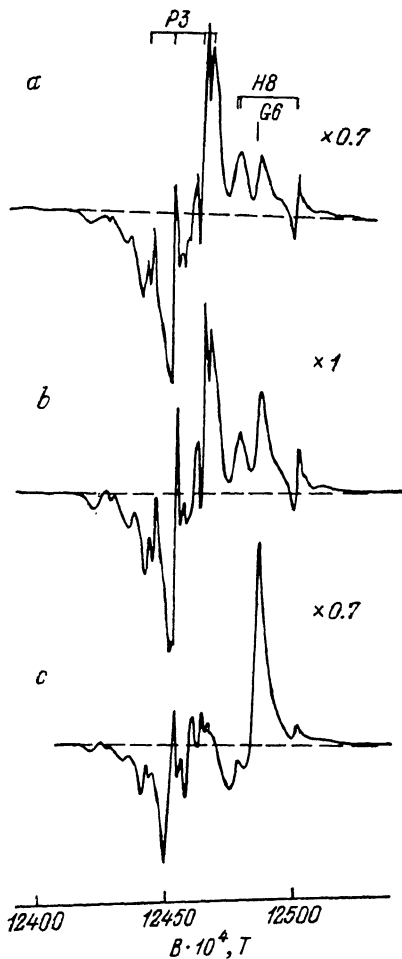
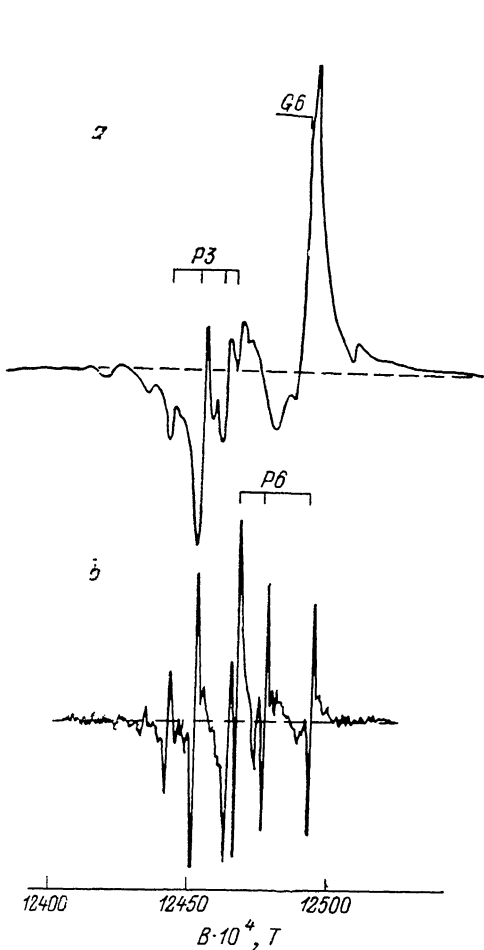


Рис. 1. Спектр ЭПР Si(B), облученного нейтронами дозой $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

$N_B, \text{ см}^{-3}$: a — $1 \cdot 10^{20}$, b — $1 \cdot 10^{16}$; $\nu_{\text{СВЧ}} = 35 \text{ ГГц}$, $B \parallel [100]$, $T_{\text{взм}} = 80 \text{ К}$, затухание мощности 25 дБ.

Рис. 2. Спектр ЭПР Si(B) ($N_B = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами.

$\Phi, \text{ см}^{-2}$: a — $1 \cdot 10^{20}$, b — $5 \cdot 10^{19}$, c — $1 \cdot 10^{19}$; $\nu_{\text{СВЧ}} = 35 \text{ ГГц}$, $B \parallel [100]$, $T_{\text{взм}} = 80 \text{ К}$, затухание мощности 25 дБ.

одной дозой нейтронов (рис. 1). Ориентация образцов относительно внешнего магнитного поля $[100] \parallel B$ выбиралась для получения лучшего разрешения. Как видно из рисунка, спектры существенно различны. В слабо легированном кремнии ($N_B = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) доминируют линии $-P3$ и $-P6$ от дефектов собственного типа (рис. 1, b): тетравакансии [8] и комплексы из двух междоузельных атомов [9] соответственно. Концентрация этих дефектов составляет $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Аналогичный спектр ЭПР наблюдается от кремния с содержанием бора $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Спектр сильно легированного материала ($N_B = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) состоит из линий тетравакансии и дивакансии в положительном зарядовом состоянии (Si — G6) [10] (рис. 1, a). В таком состоянии дивакансия наблюдается в ЭПР при положении уровня Ферми между потолком валентной зоны E_v и уровнем $E_v + 0.25 \text{ эВ}$. С увеличением дозы нейтронов уровень Ферми перемещается к середине запрещенной зоны, и при пересечении им уровня $E_v + 0.25 \text{ эВ}$ зарядовое

состояние дивакансии изменяется на нейтральное, при этом интенсивность спектра Si — G6 должна уменьшаться. На рис. 2 приведены спектры сильно легированного кремния, облученного разными дозами нейтронов. Из рисунка видно, что интенсивность линии Si — G6 уменьшается с ростом дозы нейтронов. Другой особенностью спектра сильно легированного кремния (рис. 1, а) является смещение всех линий относительно нулевого уровня поглощения (спектр искажен). Такое смещение в спектре ЭПР может появляться при увеличении ширины отдельных линий, например, из-за изменения времени релаксации спинов при введении большого числа дефектов. Другой причиной могло бы быть

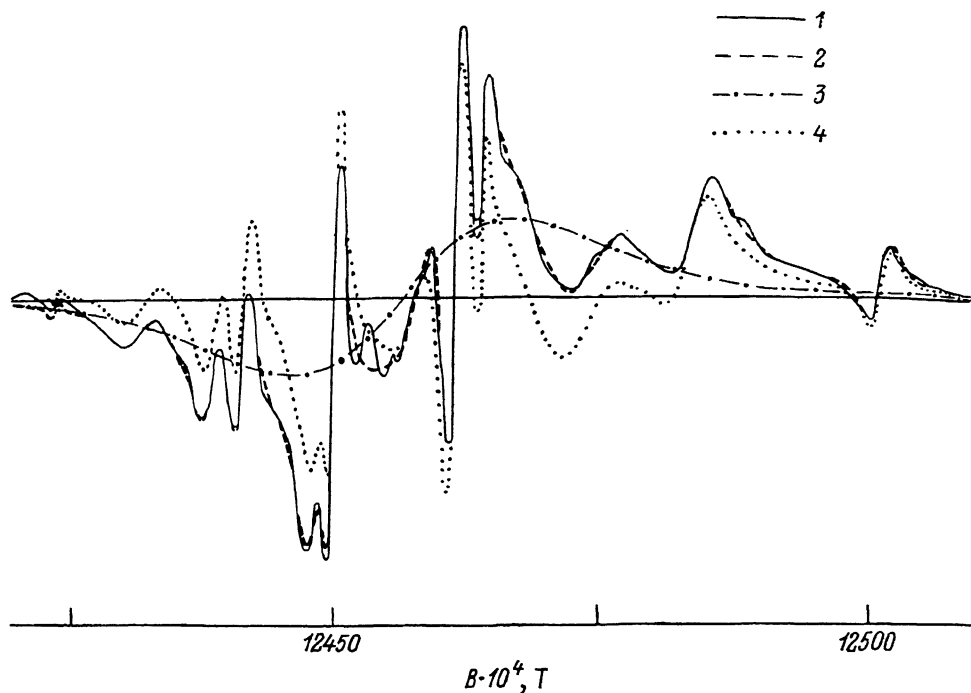


Рис. 3. Спектр ЭПР Si(B) ($N_B = 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами дозой $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

1 — эксперимент; 2 — расчет; 3, 4 — линии, составляющие расчетный спектр 2. $\nu_{\text{СВЧ}} = 35 \text{ ГГц}$, $B \parallel [100]$, $T_{\text{жзм}} = 80 \text{ К}$, затухание мощности 25 дБ.

появление широкой линии, накладывающейся на весь спектр. Для установления природы искажения сравнивалась ширина (расстояние между максимумом и минимумом первой производной от кривой поглощения) одной из линий спектра Si — P3 (на рис. 1 — третья линия слева) образцов с различным содержанием бора, облученных нейтронами дозой $(4 \div 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Ширина линии оказалась равной $(1.45 \pm 0.06) \cdot 10^{-4}$ и $(1.65 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ Т}$ в сильно и слабо легированных образцах соответственно. Таким образом, искажение спектра кремния с содержанием бора $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не связано с увеличением ширины отдельных линий.

Дальнейший анализ спектра проводился путем его расчета на ЭВМ. Вычисления были выполнены с помощью пакета программ «SPECTR», предназначенного для анализа экспериментальных спектров путем построения расчетного спектра, состоящего из линий лоренцевой и гауссовой форм. Минимальное среднеквадратичное отклонение расчетной кривой от экспериментальной (ER) получено при выборе гауссовой формы для линий отдельных дефектов и лоренцевой для широкой линии. Расчетный спектр (рис. 3, кривая 2) строился как суперпозиция узких линий от центров P3, H8, G6, а также ряда неидентифицированных линий с меньшей интенсивностью и одной широкой линии. Как видно из рисунка, получено хорошее совпадение расчетного спектра с экспериментальным. Линии, суммой которых является расчетный спектр 2, показаны штрихами: 3 — широкая и 4 — набор узких линий от центров P3, H8, G6.

Причем последние линии образуют неискаженный спектр. Расчет спектра (рис. 2, б) путем выбора в качестве начального условия суперпозиции только узких линий с лоренцевой или гауссовой формой (без широкой) оказался невозможным — одна из узких линий в процессе счета увеличивала свою ширину и стремилась по форме к линии 3 (рис. 3). В этом случае по сравнению с расчетом, результат которого представлен на рис. 3, значение величины ER оказалось значительно больше.

Широкая линия, полученная в результате описанного расчета (рис. 3), имеет следующие параметры: $g=2.0071 \pm 0.0003$, ширину $\Delta B \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Т. Площадь под линией соответствует концентрации неспаренных электронных спинов $N_s = (3 \pm 1) \cdot 10^{19}$ и $(2 \pm 1) \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ для образцов, облученных дозами нейтронов $\Phi = 5 \cdot 10^{19}$ и $1 \cdot 10^{20}$ см $^{-2}$ соответственно. Концентрация тетравакансий в этих образцах составила $\approx 3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$.

Для получения дополнительной информации о природе искажения спектра ЭПР сильно легированного кремния необходимо провести его расчет при других ориентациях образца относительно внешнего магнитного поля и, таким образом, исследовать анизотропию широкой линии. Для этого необходимо иметь большую концентрацию парамагнитных электронов, ответственных за широкую линию. В нашем эксперименте при ориентациях образца, отличных от $[100] \parallel B$, спектр состоял из набора плохо разрешенных линий с малой интенсивностью. Анализ такого спектра на ЭВМ с целью разложения на составляющие его линии затруднен.

Для подтверждения радиационной природы дефектов, ответственных за появление искажения спектра ЭПР сильно легированного кремния, необходимо исследовать структурное совершенство исходных, необлученных образцов с различным содержанием бора и сравнить с аналогичными данными облученного материала.

Для решения этого вопроса, а также для изучения общей дефектности структуры исследуемого материала были выполнены рентгеновские дифрактометрические измерения. В качестве параметра, контролирующего структурное совершенство кристалла, выбрана ширина на полувысоте (Γ) кривой дифракционного отражения. Оценка глубины проникновения в образец рентгеновского излучения в условиях дифракции в этом эксперименте дает величину 17 мкм. Результаты измерений представлены в таблице, где, кроме величины Γ , показаны относительные деформации ($E = (a_1 - a_2)/a_1$, где $a_{1,2}$ — постоянные решетки) облученных образцов относительно необлученных E_1 и исходных — образца с содержанием бора $1 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ относительно образца с $N_B = 1 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Из таблицы видно, что величина Γ , или структурное совершенство кремния, в необлученных образцах с увеличением примеси бора не изменилась в пределах точности измерений. При облучении слабо легированного материала также не обнаружено изменение структуры кристалла.

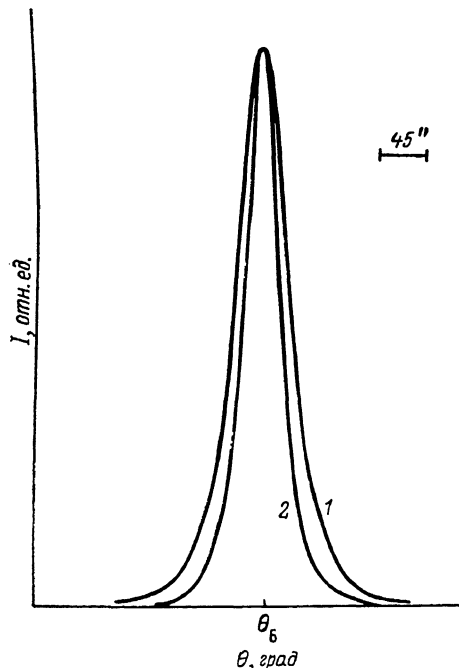
Для сильно легированного кремния, облученного дозой $1 \cdot 10^{19}$ см $^{-2}$, ширина линии КДО составила 60", что свидетельствует об ухудшении его структуры. На рис. 4 приведены кривые дифракционного отражения для образцов с различной концентрацией бора, облученных одной и той же дозой нейтронов. Видно, что увеличение ширины линии с ростом содержания бора (рис. 4) коррелирует с появлением искажения в спектре ЭПР (рис. 1).

Из таблицы видно также, как ведут себя деформации при легировании кремния бором и облучении его нейтронами. Не обнаружено влияние содержания примеси бора на величину E_1 в образцах, облученных одной дозой нейтронов. Деформация E_2 подтверждает известный факт уменьшения постоянной решетки кремния при легировании его бором.

Полуширина кривой дифракционного отражения Γ и относительные деформации E_1 и E_2 образцов кремния с различным содержанием примеси бора, облученного нейтронами

$N, \text{ см}^{-3}$	$\Phi, \text{ см}^{-2}$	$\Gamma (\pm 5), \text{ с}$	$E_1 \cdot 10^{-4}$	$E_2 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{20}$	0	41		
$1 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{19}$	60	≈ 2.8	
$1 \cdot 10^{16}$	0	45		≈ 7.0
$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{19}$	41	≈ 1.9	

Полученные результаты можно объяснить ускоренным накоплением дефектов в кремнии с содержанием примеси бора $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при облучении нейтронами. Действительно, концентрация парамагнитных дефектов $N_s = (3 \pm 1) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в этом материале значительно выше, чем в слабо легированном ($\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (рис. 1). На повышенное содержание дефектов в кремнии с большей концентрацией бора указывает также кривая дифракционного отражения этого материала, имеющая большую ширину (рис. 4). В последнем случае регистрируется общее дефектное состояние кристалла, в то время как ЭПР фиксирует только парамагнитные нарушения структуры.



В литературе имеются данные о радиационных дефектах в кремнии с содержанием бора $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Так, в работе [5] методом ИК спектроскопии обнаружено, что в процессе облучения материала электронами бор эффективно выходит из узлов в междоузельные положения, причем скорость этой реакции столь высока, что, как считают авторы, при этом должна быть полностью подавлена аннигиляция вакансий с собственными междоузельными атомами, поскольку последние становятся на место бора в узловое положение (реакция

Уоткинса). Аналогичный результат получен в работе [4], авторы которой исследовали методом ИК спектроскопии поведение примеси в кремнии с содержанием бора $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при облучении электронами и нейтронами. В кремнии с концентрацией бора $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, облученном нейтронами, обнаружено повышенное содержание дивакансий по сравнению со слабо легированным материалом [3]. При этом общее дефектное состояние кристалла оказалось не чувствительным к присутствию бора.

Рис. 4. Кривые дифракционного отражения рефлекса (400) кремния, облученного нейтронами дозой $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Содержание примеси бора, см^{-3} : 1 — $1 \cdot 10^{18}$; 2 — $1 \cdot 10^{16}$.

Исходя из этих результатов, можно предположить, что в исследованном нами материале из-за высокого содержания примеси взаимодействие бора с собственными нарушениями структуры является одним из доминирующих процессов дефектообразования, которое по реакции Уоткинса приводит к ускоренному накоплению дефектов.

Авторы выражают благодарность А. В. Двуреченскому за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Dvurechenskii A. V., Grotzchel R., Popov V. P. // Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials. Dresden, 1987. P. 44—49.
- [2] Dela Mea G., Drigo A. V., Mazzoldi P. // Appl. Phys. Lett. 1970. V. 16. N 10. P. 382—383.
- [3] Ахметов В. Д., Болотов В. В. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1556—1562.
- [4] Laithwaite K., Newman R. C., Totterdell D. H. J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1975. V. 8. N 2. P. 236—242.
- [5] Ibid. 1972. V. 5. N 3. P. 379—400.
- [6] Dvurechenskii A. V., Suprunchik V. V., Smirnov L. S. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 96. P. 155—159.
- [7] Двуреченский А. В., Каранович А. А. // ФТП. 1985. Т. 9. В. 11. С. 1944—1948.
- [8] Brower K. L. // Rad. Eff. 1971. V. 8. P. 213—219.
- [9] Lee Y. H., Gerasimenko N. N., Corbett J. W. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 10. P. 4506—4520.
- [10] Watkins G. D., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1965. V. 138. N 2A. P. A543—A555.