

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ АННИГИЛЯЦИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА РОСТ СКОПЛЕНИЙ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КРИСТАЛЛОВ Si И Ge ЭЛЕКТРОНАМИ В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Асеев А. Л., Денисенко С. Г., Федина Л. И.

Проведен анализ кинетики роста скоплений междоузельных атомов в виде {113}-дефектов в кристаллах Si и Ge на стационарной стадии роста при облучении в высоковольтном электронном микроскопе (ВЭМ). При рассмотрении реакций между точечными дефектами и стоками для них в кристалле в квазихимическом приближении показано, что расчетные и экспериментальные значения скорости роста {113}-дефектов отличаются на несколько порядков. Проведен анализ реакций, определяющих стационарное значение концентраций точечных дефектов, из которого следует, что реакция аннигиляции генетически связанных пар Френкеля является доминирующей в условиях интенсивного облучения в ВЭМ. Из сравнения расчетных и экспериментальных значений скорости роста {113}-дефектов на стационарной стадии проведена оценка коэффициента разделения генетически связанных пар, который составляет $10^{-3} \div 10^{-4}$.

Введение. Как известно, облучение кристаллов Si и Ge электронами в высоковольтном электронном микроскопе (ВЭМ) приводит к образованию и росту скоплений междоузельных атомов в виде {113}-дефектов [1-3]. Их образование в условиях облучения в ВЭМ является результатом меньшей скорости реакции взаимодействия междоузельных атомов с границей раздела кристалл—окисел по сравнению со скоростью реакции взаимодействия вакансий с этой границей. Изучение кинетики роста этих дефектов дает основу для анализа процессов взаимодействия точечных дефектов с различными стоками в кристалле. Математическое описание процессов взаимодействия точечных дефектов со стоками при облучении в ВЭМ основано на квазихимическом приближении [4, 5], которое позволяет получить численные значения скоростей роста {113}-дефектов на квазистационарной стадии облучения в условиях преобладания той или иной реакции взаимодействия точечных дефектов.

Целью настоящей работы явилось определение роли процессов аннигиляции точечных дефектов в установлении стационарных концентраций точечных дефектов и тем самым скоростей роста скоплений междоузельных атомов в кристаллах кремния и германия при облучении в ВЭМ.

1. Экспериментальная часть

В работе использовались кристаллы Si и Ge *n*- и *p*-типа проводимости, выращенные по методу Чохрального кристалла, с удельным сопротивлением 1—10 Ом·см, кристаллы Si с пониженной концентрацией кислорода и углерода, не превышающей $2 \cdot 10^{16}$ и $\sim 10^{17}$ см⁻³ соответственно, и кристаллы особо чистого Ge, концентрация носителей заряда в которых составляла $\sim 10^{12}$, а концентрация кислорода $\sim 10^{15}$ см⁻³. На поверхность образцов перед облучением были нанесены слой термического окисла с толщиной 10—100 нм, что определялось с помощью эллипсометрических измерений. Облучение в ВЭМ JEM-1000 проведено при ускоряющем напряжении 1 МВ, интенсивности облучения $J = 10^{18} - 5 \times 10^{19}$ эл/см²·с в интервале температур 20—600 °С.

Облучение в ВЭМ кристаллов Si и Ge в интервале температур 20—600 °C сопровождается образованием скоплений междоузельных атомов в виде {113}-дефектов (рис. 1), кинетика роста которых подробно описана в [5, 6]. Следует отметить, что при повышении $T > 100$ °C рост {113}-дефектов характеризуется наличием двух стадий роста. В начальный период облучения наблюдается ус-

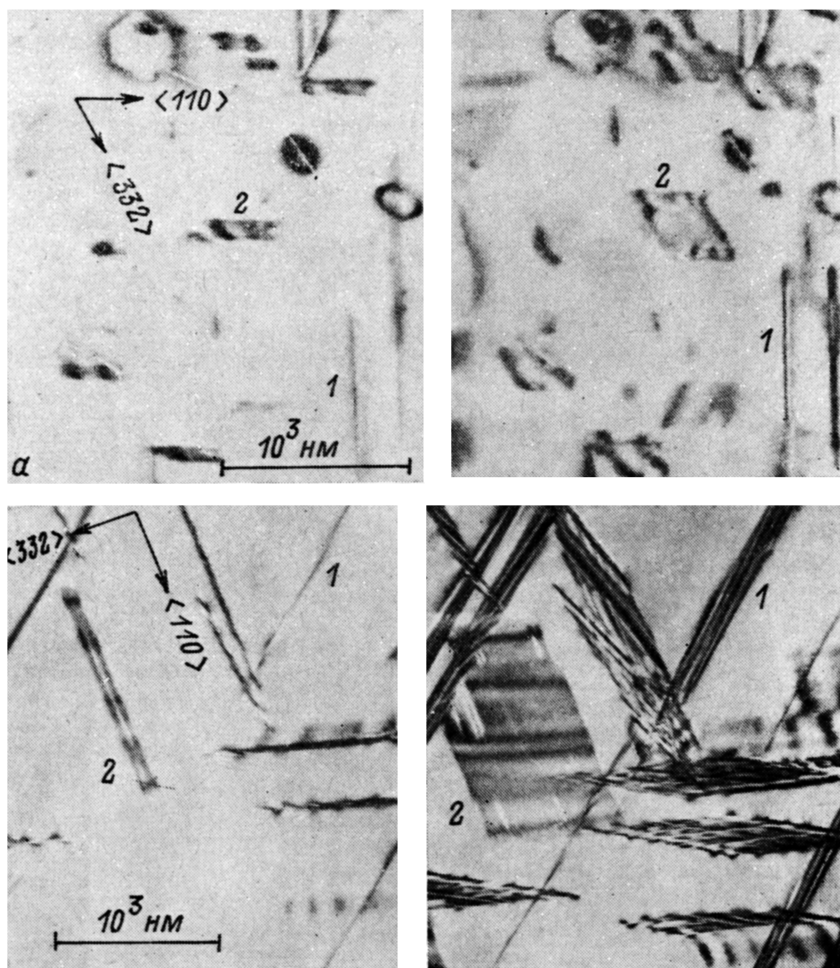


Рис. 1. Последовательные стадии роста {113}-дефектов в Si (а, б) и Ge (в, г) при облучении в ВЭМ.

1, 2 — дефекты, параллельные и наклонные соответственно. Параметры облучения: $E = 1$ МэВ, $J = 2 \times 10^{19}$ эл/см²·с, $T = 400$ (а, б) и 500 °C (в, г). Время облучения, с: а — 80, б — 240, в — 20, г — 160.

коренный рост дефектов в направлении $\langle 110 \rangle$, обусловленный трубчатой диффузией междоузельных атомов вдоль оси дефекта $\langle 110 \rangle$. В результате в течение времени ускоренного роста t^* дефекты приобретают стержнеобразную форму с характерным размером вдоль направления $\langle 110 \rangle$ — $L_{\langle 110 \rangle}^*$ (рис. 2). При дальнейшем облучении скорость роста {113}-дефектов в направлении $\langle 110 \rangle$ ($V_{\langle 110 \rangle}$) уменьшается до значения скорости роста в направлении $\langle 332 \rangle$ ($V_{\langle 332 \rangle}$), перпендикулярном оси дефекта $\langle 110 \rangle$, что соответствует установлению второй (стационарной) стадии роста {113}-дефектов, на которой $V_{\langle 110 \rangle} \approx V_{\langle 332 \rangle} \approx \text{const}$. Изменение размеров {113}-дефектов в Si и Ge на стационарной стадии роста представлено на рис. 2. Наклонные к поверхности {113}-дефекты, прорастающие за период ускоренного роста до верхней и нижней поверхностей облучаемого кристалла, растут в направлении $\langle 332 \rangle$ (рис. 1).

В соответствии с результатами анализа, проведенного в работах [5, 6], при облучении кристаллов Si и Ge электронами в ВЭМ скорость роста {113}-дефектов на квазистационарной стадии можно оценить из соотношения

$$V_{\langle 332 \rangle} \approx a K_{id} C_i D_i. \quad (1)$$

Здесь a — межатомное расстояние, C_i — значение концентрации¹ междоузельных атомов в облучаемом кристалле, $D_i = v_0 \exp(-E_i^m/kT)$ — коэффициент миграции i . Величина коэффициента взаимодействия междоузельных атомов с {113}-дефектами определяется в соответствии с результатами рассмотрения в работах [4, 16] $K_{id} = 1 \div 2$. Для оценки величины C_i обратимся к соотношениям

теории квазихимических реакций между точечными дефектами и стоками:

$$C_{i,v} = G - K_{iv} C_i C_v D_i - K_{i,va} C_d C_{i,v} \times D_{i,v} - K_{i,vs} C_s C_{i,v} D_{i,v}. \quad (2)$$

Здесь C_v и D_v — безразмерная величина концентрации и коэффициент

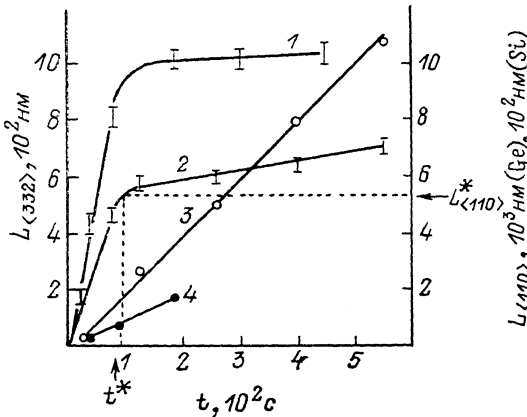


Рис. 2. Изменение размеров {113}-дефектов в направлениях <110> (1, 2) и <332> (3, 4) от времени облучения в кристаллах Si (1, 4) и Ge (2, 3).

$J = 2 \cdot 10^{19}$ эл/см²·с, $T = 400$ °С.

миграции вакансии соответственно. Первый член в правой части уравнения (2) описывает скорость генерации точечных дефектов при облучении, $G = z \sigma J$, где z — число дефектов, генерируемых одним электроном, σ — сечение смещения атома при упругом соударении, $\sigma = 67$ барн для Si и 127 барн для Ge (для энергии электронов $E = 1$ МэВ и пороговой энергии образования точечных дефектов $E_d = 15$ эВ [3]). Второй член в правой части соотношения (2) равен скорости взаимной аннигиляции v и i по реакции второго порядка, т. е. после разделения генетически связанных v - i -пар [4]. Здесь, согласно [4], $K_{iv} = 4\pi R_{iv}/a$, где $R_{iv} = 4a$ [8]. Третий член в правой части соотношения (2) описывает сток точечных дефектов на {113}-дефекты. Концентрацию стоков C_d на {113}-дефектах на квазистационарной стадии облучения можно оценить из соотношения

$$C_d \approx 2L_{\langle 110 \rangle}^* N_d / a, \quad (3)$$

где N_d — объемная относительная плотность {113}-дефектов, $L_{\langle 110 \rangle}^*$ — характерный размер дефектов в направлении <110> при данной температуре облучения [5, 6]. Четвертый член в соотношении (2) равен скорости стока точечных дефектов на поверхность облучаемого кристалла, рассматриваемого, согласно [4, 7], как взаимодействие точечных дефектов с «поверхностными» стоками с концентрацией $C_s = \pi^2 a^2 / h^2$. Коэффициенты взаимодействия $K_{i,vs}$ для кристаллов кремния и германия со слоями естественного и термических окислов оцениваются исходя из особенностей пространственного распределения {113}-дефектов в облучаемых кристаллах [2, 5, 6] или из измерений скорости переползания дислокаций в приповерхностной области облучаемых в ВЭМ кристаллов [9]. Из данных этих работ следует, в частности, что для термически окисленной поверхности кремния $K_{i,vs} \approx 10^{-3}$, $K_{i,vs} \approx 0.1 \div 1.0$.

Анализ результатов экспериментального исследования процессов образования и роста {113}-дефектов в кристаллах кремния и германия, проведенный

¹ C_i — безразмерная величина концентрации, т. е. $C_i = N_i / N_a$, где N_a — концентрация атомов кристалла в см⁻³.

в работах [5, 6], показывается, что в кристаллах германия при облучении электронами в ВЭМ преобладают реакции стока v на поверхность и стока i на {113}-дефекты без заметного вклада процесса взаимной аннигиляции. В этом случае, согласно [5, 6], квазистационарная концентрация междоузельных атомов и скорость роста {113}-дефектов при облучении кристаллов германия равны соответственно

$$C_i D_i \simeq G/K_{id} C_d \text{ и } V_{\langle 332 \rangle} \simeq a \frac{G}{C_d}. \quad (4)$$

В кристаллах кремния рост {113}-дефектов происходит в условиях заметной скорости взаимной аннигиляции [5, 6], так что

$$C_i D_i \simeq \left(\frac{G D_v K_{vs} C_s}{K_{id} K_{iv} C_d} \right)^{1/2} \text{ и } V_{\langle 332 \rangle} \simeq a \left(\frac{G D_v K_{id} K_{vs} C_s}{K_{iv} C_d} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Тот факт, что взаимная аннигиляция разделенных точечных дефектов наблюдается только в кристаллах Si, связан, по-видимому, с большей толщиной облучаемых в ВЭМ участков кристаллов кремния (до $8 \cdot 10^3$ нм) по сравнению с толщиной облучаемых кристаллов германия ($1 \div 2$) $\cdot 10^3$ нм. Оценки значений $V_{\langle 332 \rangle}^{\text{теор}}$ из выражений (4), (5) при $G = z \sigma J$ приводят к величинам, на несколько порядков превышающим экспериментально наблюдаемые значения $V_{\langle 332 \rangle}^{\text{эксп}}$ (рис. 2). Данное отличие между экспериментальными значениями $V_{\langle 332 \rangle}$ и оцениваемыми из выражений (4), (5) свидетельствует, на наш взгляд, о том, что в уравнении (2) не учтены все процессы, определяющие значение квазистационарной концентрации точечных дефектов. Согласно литературным данным, такими процессами могут быть: а) взаимодействие точечных дефектов с атомами примесей (аннигиляция на атомах примеси) [10-12]; б) повышенная скорость аннигиляции разделенных пар точечных дефектов по реакции второго порядка [10]; в) аннигиляция генетически связанных вакансий и междоузельных атомов по реакции первого порядка [12-15].

3.1. *Аннигиляция точечных дефектов на атомах примеси.* Согласно результатам работ [16, 17], при интенсивном облучении в ВЭМ взаимодействие точечных дефектов с атомами легирующих примесей становится преобладающим при уровне легирования $N_n > 10^{16}$ и $> 10^{19}$ см⁻³ для кристаллов германия и кремния соответственно. Концентрация легирующих примесей в образцах, используемых в настоящей работе, не превышала $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Таким образом, при указанной концентрации легирующих примесей аннигиляция точечных дефектов на атомах примесей можно не учитывать. Кроме того, следует указать, что результаты сравнительного облучения в ВЭМ кристаллов кремния [1, 18] и германия [17], отличающихся содержанием электрически нейтральных (фоновых) примесей, свидетельствуют в пользу того, что эти атомы не являются эффективными центрами аннигиляции v и i . Действительно, если предположить, что происходит аннигиляция v и i с участием атомов фоновых примесей, то следует ожидать повышения плотности и скорости роста скоплений i в кристаллах с пониженным содержанием этих примесей. Поскольку экспериментально наблюдается обратная ситуация [1, 17, 18], можно заключить, что аннигиляции v и i на атомах фоновых примесей не происходит или же ее влияние незначительно.

3.2. *Аннигиляция разделенных пар точечных дефектов.* Согласно проведенному в разделе 2 анализу, скорость роста скоплений междоузельных атомов в кристаллах Si на стационарной стадии определяется скоростью аннигиляции разделенных пар Френкеля, которая учитывается значением коэффициента K_{iv} [см. соотношение (5)]. Для определения максимального значения коэффициента аннигиляции K_{iv} необходимо определить радиус захвата R_{iv} . В предположении кулоновского взаимодействия между v и i максимальное значение радиуса захвата равно: $R_{iv} = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT$. При данных условиях облучения ($T = 300$ К) в предположении, что вакансии и междоузельный атом захватывают по одному электрону и дырке соответственно, не учитывая экранировки заряда неравновесными носителями, получаем $R_{iv} \simeq 15a$, что соответствует $K_{iv} \simeq 200$. Подстановка полученного значения K_{iv} в уравнение для скорости роста показывает, что $V_{\langle 332 \rangle}^{\text{теор}} \gg V_{\langle 332 \rangle}^{\text{эксп}}$. Таким образом, из проведенного анализа следует, что увеличение значения коэффициента взаимной аннигиляции точечных де-

фектов по реакции второго порядка не обеспечивает значения наблюдаемой в эксперименте скорости роста $\{113\}$ -дефектов на стационарной стадии.

3.3. *Аннигиляция генетически связанных пар Френкеля.* Вопрос о роли аннигиляции генетически связанных пар Френкеля обычно возникает при рассмотрении влияния интенсивности облучения (J) на скорость образования точечных дефектов [10, 13, 14]. В соответствии с рассмотрением этой проблемы в [10] с ростом J следует ожидать увеличения скорости аннигиляции вакансий (v) и междоузельных атомов (i). Этот вывод подтверждается экспериментальными результатами, изложенными, например, в работах [12, 13]. В то же время, по данным [14, 15], увеличение J сопровождается уменьшением скорости аннигиляции генетически связанных пар, а данные [19, 20] свидетельствуют о немонотонной зависимости скорости аннигиляции v и i при интенсивном непрерывном облучении. В рамках приближения скоростей квазихимических реакций аннигиляции генетически связанных пар можно учесть, приняв следующую выражение для скорости генерации точечных дефектов: $G = K_a z c J$ [21], где K_a — коэффициент генетической аннигиляции $v-i$ -пар. Из представленных на рис. 1, 2 экспериментальных данных по росту $\{113\}$ -дефектов в направлении $\langle 332 \rangle$ и оценок по формулам (4), (5) можно найти значения K_a . Так, $K_a \approx 2 \cdot 10^{-3}$ для кристаллов Ge и $K_a = 10^{-3} \div 10^{-4}$ для Si. На наш взгляд, основной причиной, вызывающей аннигиляцию генетически связанных $v-i$ -пар, является высокая степень ионизации кристаллов Si и Ge в условиях интенсивного облучения в ВЭМ. Это обеспечивает большую вероятность зарядки точечных дефектов и преимущественно кулоновское взаимодействие противоположно заряженных v и i . Действительно, оценка концентрации неравновесных носителей заряда при облучении кристаллов в ВЭМ дает значение $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В пользу указанного вывода свидетельствуют результаты [22, 23] и результаты обсуждения механизмов аннигиляции генетически связанных v и i в работах [13, 24]. Следует также отметить, что ожидаемая из оценок в работах [21, 25] величина среднего расстояния между генетически связанными v и i , при которых вероятность их разделения отвечает полученным значениям K_a , согласуется с результатами облучения в ВЭМ сильно легированных кристаллов Si [16]. Согласно данным этой работы, в условиях облучения в ВЭМ реакция взаимодействия точечных дефектов с атомами примесей преобладает при концентрации атомов примеси, которая соответствует расстоянию между примесными атомами $R_{\pi} \leq 5 \text{ нм}$. Данное значение приблизительно равно удвоенному значению критического радиуса разделения генетически связанных $v-i$ -пар с вероятностью $K_a \approx 10^{-3}$, оцененной в работе [25].

Таким образом, результаты проведенного анализа показывают, что при облучении кристаллов Si и Ge в ВЭМ определяющей реакцией в установлении квазистационарной концентрации точечных дефектов является реакция аннигиляции генетически связанных компонент пар Френкеля. Вероятность разделения пар в условиях интенсивного облучения электронами в ВЭМ для кристаллов Si и Ge составляет $10^{-3} \div 10^{-4}$.

Список литературы

- [1] Асеев А. Л., Болотов В. В., Смирнов Л. С., Стенин С. И. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 7. С. 1302—1307.
- [2] Асеев А. Л., Астахов В. М. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 7. С. 2037—2042.
- [3] Федина Л. И., Асеев А. Л., Денисенко С. Г., Смирнов Л. С. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 592—597.
- [4] Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М., 1966. 291 с.
- [5] Асеев А. Л., Астахов В. М., Денисенко С. Г. и др. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1987. № 19.
- [6] Aseev A. I. Defects in Crystals. Singapore, 1987. 564 p.
- [7] Жарков В. Г., Новиков И. И., Жарков Г. Ф. // Препринт ФИАН СССР. М., 1985. № 140.
- [8] Люка Ш., Гайяр Ж., Луалиш С. и др. Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы. М., 1980. 336 с.
- [9] Fedina L. I., Aseev A. L. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95. P. 517—529.
- [10] Болотов В. В., Васильев А. В., Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Качурин Г. А., Панов В. И., Смирнов Л. С., Стась В. Ф. Физические процессы в облученных полупроводниках. Новосибирск, 1977. 256 с.

- [11] Винецкий В. Л., Холодарь Г. А. Радиационная физика полупроводников. Киев, 1979. 335 с.
- [12] Золотухин А. А., Коваленко А. К., Мещеряков Е. М. и др. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 6. С. 1201—1202.
- [13] Абдусатаров А. Г., Емцев В. В., Томасов В. Н. и др. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 164—167.
- [14] Войцеховский В. Л., Крайчневский А. Н., Мизрухин Л. В. и др. Письма ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 17. С. 1029—1031.
- [15] Войцеховский В. Л., Крайчневский А. Н., Мизрухин Л. В. и др. Письма ЖТФ. 1981. Т. 7. В. 17. С. 1054—1057.
- [16] Федина Л. П., Асеев А. Л. // ФТТ. 1990. Т. 32. В. 1. С. 60—68.
- [17] Aseev A. L., Astakhov V. M., Pchelyakov O. P. et al. // Cryst. Res. Techn. 1979. V. 14. N 11. P. 1405—1411.
- [18] Bergholz W., Salisbury I. G., Hutchinson J. L., Humphreys C. J. // Electron Microscopy and Analysis. Bristol—Boston, 1986. N 78. P. 19—22.
- [19] Лугаков П. Ф., Лукьяница В. В. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 2. С. 345—348.
- [20] Михнович В. В., Емцев В. В., Машовец Т. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 3. С. 306—307.
- [21] Винецкий В. Л., Ентнзон И. Р., Холодарь Г. А. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 5. С. 912—918.
- [22] Милевский Л. С., Гарнык В. С. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 7. С. 1369—1374.
- [23] Двуреченский А. В., Попов В. П., Кашников Б. П. и др. // Поверхность. 1986. № 9. С. 77—82.
- [24] Emtsev V. V., Mashovets T. V., Vitovski N. A. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 90. N 2. P. 523—530.
- [25] Крайчневский А. Н., Мизрухин Л. В., Шаховцов В. И. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 3. С. 437—440.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Получена 5.04.1990
Принята к печати 10.09.1990