

## Особенности накопления радиационных дефектов вакансионного и межузельного типов в бездислокационном кремнии с различным содержанием кислорода

© И.И. Колковский, В.В. Лукьяница\*

Белорусский государственный университет,  
220064 Минск, Белоруссия

\* Белорусский государственный медицинский институт,  
220116 Минск, Белоруссия

(Получена 20 марта 1996 г. Принята к печати 22 мая 1996 г.)

Исследовались процессы образования основных радиационных дефектов в кремнии (*A*-, *E*-центры, комплексы  $C_i - C_s$  и  $C_i - O_i$ ) в бездислокационных кристаллах и кристаллах с низким содержанием дислокаций ( $N_D \simeq 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) в зависимости от концентрации кислорода  $N_O$ . Особенности накопления и отжига радиационных дефектов, наблюдаемые в бездислокационном кремнии, интерпретированы с учетом наличия межузельных включений в объеме таких кристаллов. Установлено, что геттерирующие свойства включений сложным образом зависят от концентрации кислорода и максимально выражены при  $N_O \simeq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

### Введение

Эффективность образования радиационных дефектов (РД) в кремнии зависит от содержания в кристаллах не только легирующих, но и фоновых примесей, в первую очередь кислорода, который входит в состав РД как вакансионного (*A*-центры), так и межузельного (комплексы  $C_i - O_i$ ) типов [1–3]. Наряду с кислородом в последнее время отмечается влияние ранее не контролирувавшихся факторов на накопление РД [4–7]. Анализ имеющихся данных показывает, что углубление понимания процессов радиационного дефектообразования в кремнии связано с изучением влияния структурных нарушений, проявление которых обусловлено отсутствием ростовых дислокаций и наличием примеси кислорода в определенных концентрациях.

В связи с этим в данной работе выполнены сравнительные исследования процессов накопления основных РД в бездислокационных и малодислокационных кристаллах кремния в зависимости от содержания в них кислорода.

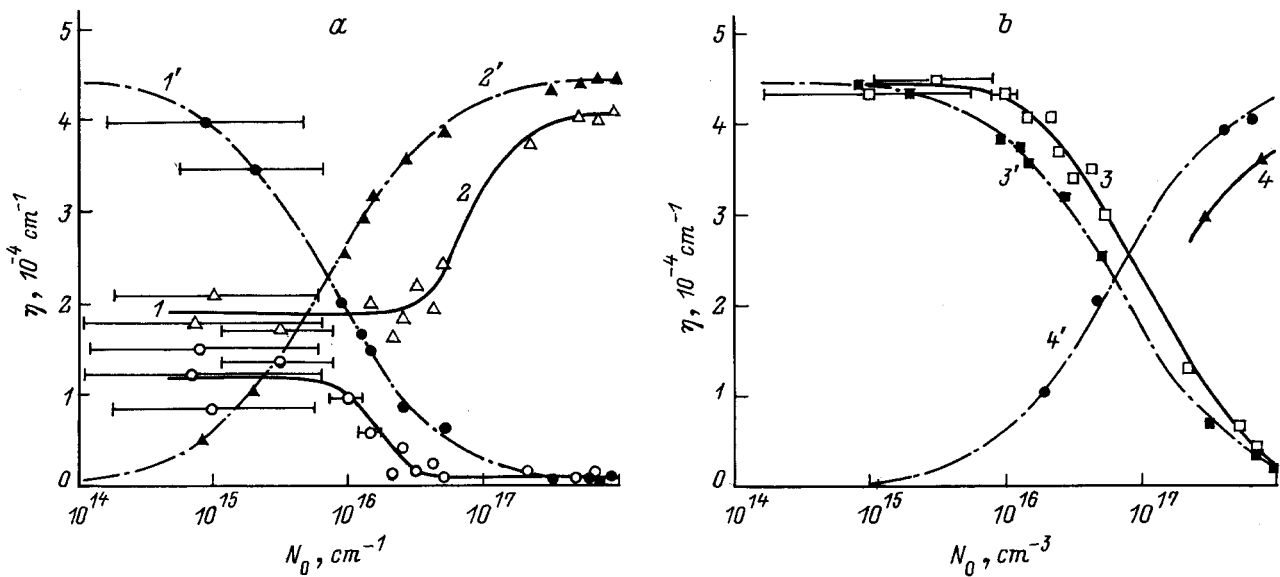
### Методика эксперимента

Исследования проводились на бездислокационных и малодислокационных (плотность дислокаций  $N_D \simeq 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ ) монокристаллах кремния *n*- и *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \simeq 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , выращенных методом зонной плавки в вакууме или атмосфере аргона, а также вытягиванием из расплава по Чохральскому. Содержание фоновых примесей кислорода и углерода определялось из инфракрасного (ИК) поглощения на пластинах толщиной  $\sim 5 \text{ мм}$ , вырезанных из различных частей слитков. Контроль степени структурного совершенства кристаллов осуществлялся металлографическим методом после селективного травления поверхности. Для экспериментов использовались образцы размерами

$12 \times 2 \times 2.5 \text{ мм}^3$  с примерно одинаковой концентрацией углерода ( $N_C \simeq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и различным содержанием кислорода ( $N_O \leq 1 \cdot 10^{16} \div 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Облучение образцов осуществляли  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  при температуре  $T_{\text{итт}} \simeq 50^\circ\text{C}$ , а 15-минутный изохронный отжиг проводили в интервале температур  $T_{\text{анн}} = 50 \div 450^\circ\text{C}$ . Экспериментальные результаты получены из измерений на различных этапах облучения и последующего отжига температурных зависимостей проводимости, коэффициента Холла и времени жизни носителей заряда, измеренного с использованием модуляции проводимости в точечном контакте. Обработка температурных зависимостей коэффициента Холла проводилась по уравнению электронейтральности методом наименьших квадратов или по дифференциальной методике [8]. Значения скоростей образования РД  $\eta = N/\Phi$  находили на линейных участках зависимостей концентрации дефектов  $N$  от потока облучения  $\Phi$  путем усреднения данных  $\eta$ , полученных на 5 образцах.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из анализа температурных зависимостей коэффициента Холла облученных образцов и данных по отжигу образовавшихся дефектов установлено, что во всех исследованных кристаллах при облучении формируются РД как вакансионного, так и межузельного типов. К первым относятся *A*- и *E*-центры, вносящие в запрещенную зону уровни  $E_c - 0.18 \text{ эВ}$  и  $E_c - 0.42 \text{ эВ}$  соответственно, а ко вторым — комплексы (межузельный углерод)–(узловой углерод) ( $C_i - C_s$ , уровни  $E_c - 0.16 \text{ эВ}$  и  $\sim E_v + 0.1 \text{ эВ}$ ) и (межузельный углерод)–(межузельный кислород) ( $C_i - O_i$ , уровень  $\sim E_v + 0.35 \text{ эВ}$ ) [1–3]. В условиях наших экспериментов



**Рис. 1.** Зависимость скоростей образования радиационных дефектов вакансионного (а) и межузельного (б) типов от концентрации кислорода. Кристаллы: (1–4) — бездислокационные, (1'–4') — малодислокационные. Дефекты: 1, 1' —  $E$ -центры, 2, 2' —  $A$ -центры, 3, 3' — комплексы  $C_i - C_s$ , 4, 4' — комплексы  $C_i - O_i$ .

упомянутые дефекты образуются в заметных концентрациях, остальные — в пренебрежимо малых.

На рис. 1 показаны зависимости скоростей образования РД вакансионного (рис. 1,а) и межузельного (рис. 1,б) типов от концентрации кислорода в бездислокационных и малодислокационных кристаллах. Видно, что во всех исследуемых кристаллах с ростом концентрации кислорода имеет место общая тенденция к увеличению скоростей образования  $A$ -центров и комплексов  $C_i - O_i$  при одновременном уменьшении скоростей образования  $E$ -центров и комплексов  $C_i - C_s$ . Детальный анализ представленных данных позволяет выделить следующие особенности накопления РД в бездислокационном материале:

- 1) различие (особенно при малых  $N_O$ )  $\eta$  вакансионных РД в бездислокационном и малодислокационном кремнии;
- 2) большой разброс значений  $\eta$  от слитка к слитку в бездислокационных кристаллах по сравнению с малодислокационными;
- 3) несохранение постоянной суммарной скорости образования РД в бездислокационном кремнии при изменении концентрации кислорода.

Качественно наблюдаемый ход зависимости  $\eta = f(N_O)$  в исследуемых материалах может быть объяснен в рамках теории квазихимических реакций между равномерно генерированными в объеме кристалла первичными РД (вакансиями и межузельными атомами) и однородно распределенными примесями (кислород, фосфор, углерод). Так как основными стоками для вакансий являются атомы фосфора и кислорода, относительная эффективность образования  $A$ - и  $E$ -центров пропорциональна соотношению концентраций

кислорода и фосфора. Поэтому с ростом концентрации кислорода в кристалле в преобладающей концентрации будут вводиться  $A$ -центры, а эффективность введения  $E$ -центров уменьшается.

Подобным образом обстоит дело и с межузельным каналом дефектообразования, когда генерируемые облучением собственные межузельные атомы ( $I$ ) вытесняют из узлов атомы углерода ( $C_s + I \rightarrow C_i$ ). Поскольку в качестве стоков для  $C_i$  наряду с  $C_s$  выступает и  $O_i$  [3], следовательно, относительная эффективность образования комплексов  $C_i - O_i$  и  $C_i - C_s$  определяется конкуренцией по захвату  $C_i$  между атомами межузельного кислорода и узлового углерода:  $O_i + C_i \rightarrow C_i - O_i$ ,  $C_s + C_i \rightarrow C_i - C_s$ . В результате с ростом  $N_O$  эффективность образования комплексов  $C_i - O_i$  возрастает, а комплексов  $C_i - C_s$ , наоборот, уменьшается.

При количественном анализе полученные на эксперименте данные (рис. 1) сопоставлялись с результатами расчетов, выполненных на основании нижеприведенной системы уравнений, описывающей в стационарном приближении накопление  $A$ - и  $E$ -центров на начальных этапах облучения [9]:

$$\begin{cases} N_A = \sigma_V N_{Si} \Phi \chi_{VO} N_O / (\chi_{VO} N_O + \chi_{VP} N_P), \\ N_E = \sigma_V N_{Si} \Phi \chi_{VP} N_P / (\chi_{VO} N_O + \chi_{VP} N_P), \\ N_V = \sigma_V N_{Si} \Phi / (\chi_{VO} N_O + \chi_{VP} N_P), \end{cases} \quad (1)$$

где  $\sigma_V$  — эффективное сечение образования вакансий в кремнии при  $\gamma$ -облучении;  $N_{Si}$  и  $N_P$  — концентрации атомов кремния и фосфора;  $N_A$  и  $N_E$  — концентрации  $A$ - и  $E$ -центров,  $N_V$  — стационарная концентрация вакансий;  $\chi_{VO}$ ,  $\chi_{VP}$  — константы взаимодействия вакансии с кислородом и фосфором;  $\Phi$  — поток  $\gamma$ -квантов.

Для описания процессов накопления РД межузельного типа ( $C_i - O_i$  и  $C_i - C_s$ ) использовалась аналогичная система уравнений, в которой была произведена замена  $\sigma_V$ ,  $N_V$ ,  $N_P$ ,  $\kappa_{VO}$ ,  $\kappa_{VP}$  на  $\sigma_{C_i}$ ,  $N_{C_s}$ ,  $N_{C_i}$ ,  $\kappa_{C_i O_i}$ ,  $\kappa_{C_i C_s}$  соответственно (типы дефектов указаны в индексах).

Оказалось, что удовлетворительное согласие расчета (штрихпунктирные линии) с экспериментом в широком интервале изменения концентрации кислорода имеет место при следующих значениях феноменологических параметров:  $\sigma_V = 9 \cdot 10^{-26} \text{ см}^{-2}$ ,  $\kappa_{VP}/\kappa_{VO} = 135$  и  $\kappa_{C_i O_i}/\kappa_{C_i C_s} = 3$ , причем только для малодислокационных кристаллов.

В этой связи отметим, что известный из литературы [10] и используемый на практике способ определения малых (не обнаруживаемых ИК поглощением) концентраций кислорода в кристаллах *n*-кремния, основанный на измерении скоростей образования *A*- и *E*-центров, корректен, вообще говоря, лишь для малодислокационных кристаллов. Не исключено, что применение этого способа без учета структурного совершенства кристаллов может привести к заниженным значениям концентрации кислорода (на уровне  $\leq 10^{13} \text{ см}^{-3}$  [11]). В исследуемых нами различных малодислокационных кристаллах, выращенных методом зонной плавки в вакууме, концентрация кислорода, определенная по измеренным значениям скорости образования *E*-центров  $\eta_E$  с использованием рассчитанной при указанных выше параметрах зависимости  $\eta_E = f(N_O)$  в качестве калибровочной, находилась в пределах  $N_O = 8 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с данными работ [12,13].

Аналогичный подход можно использовать и для определения малых концентраций углерода в кристаллах.

Что касается бездислокационных кристаллов, то в рамках рассматриваемой модели невозможно удовлетворительно описать изменение скоростей образования РД в исследуемом интервале концентраций кислорода. Причиной этого, по-видимому, являются сделанные при расчетах допущения об однородном распределении примесей и (или) о наличии только точечных центров захвата (кислород, фосфор, углерод) первичных РД. Тот факт, что в исследованных бездислокационных кристаллах подвижность носителей заряда в области азотных температур имеет, как правило, меньшую величину, чем в малодислокационных кристаллах, указывает на наличие в объеме сложных структурных нарушений. В качестве последних выступают, как предполагается [7,14], образующиеся при выращивании бездислокационных кристаллов не выявляемые селективным травлением примесно-дефектные скопления (ПДС), представляющие собой окруженные атмосферой из фоновых примесей включения межузельного типа. С учетом этого объяснить наблюдаемые выше особенности в накоплении РД в бездислокационных кристаллах с различным содержанием кислорода можно на основании модельных представлений, развитых в работах [7,14–16].

Под действием создаваемых скоплениями деформационных полей к ним мигрируют генерируемые облуче-

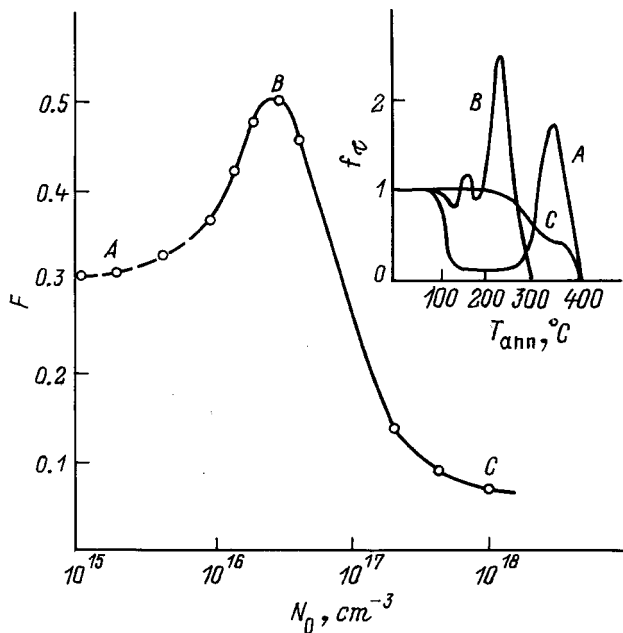
нием свободные вакансии. Эффект перераспределения вакансий между матрицей кристалла и ПДС межузельного типа определяется геттерирующими свойствами последних. С увеличением содержания кислорода в кристалле он будет ослабевать, так как атомы кислорода, будучи эффективными стоками для вакансий, уменьшают их длину свободного пробега. Поэтому в бездислокационных кристаллах с низким содержанием кислорода ( $N_O < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) наличие ПДС проявляется в наибольшей степени и обуславливает резкое уменьшение скорости образования *E*-центров в матрице кристалла. В то же время эффективность накопления дефектов вакансионного типа в области ПДС, наоборот, возрастает. Поскольку локальная концентрация атомов кислорода в ПДС высока, там преимущественно образуются *A*-центры. При этом скорость их образования ( $\eta_A$ ), так же как и в матрице, определяется соотношением между концентрациями кислорода и других локализованных в ПДС стоков для вакансий (атомы фосфора, других примесей, граница раздела фаз включение–матрица, где возможны аннигиляция и ”замораживание” захваченных вакансий [16]), и в силу этого достаточно чувствительна к структуре и примесному составу ПДС.

Таким образом, первая из отмеченных выше особенностей обусловлена перераспределением свободных вакансий между матрицей кристалла и ПДС, в результате чего изменяется величина отношения  $\eta_E/\eta_A$  в бездислокационных кристаллах по сравнению с малодислокационными.

Варьирование условий выращивания кристаллов (скорость роста, осевой температурный градиент, атмосфера выращивания и т.д.) приводит к изменению концентрации формирующихся ПДС, их геттерирующих свойств, состава и плотности примесной атмосферы. Поэтому наблюдаемый в бездислокационных кристаллах разброс  $\eta_E$ ,  $\eta_A$  и  $\eta_E/\eta_A$  (вторая особенность) является следствием различий в их структурном совершенстве из-за неидентичности условий выращивания.

Учитывая, что поля упругих напряжений, источниками которых являются включения, анизотропны, качественно сходная картина возможна и для дефектов межузельного типа.

Третья из отмеченных выше особенностей, связанная с несохранением суммарной скорости образования РД в бездислокационных кристаллах, свидетельствует о том, что в ПДС не все вакансии участвуют в образовании электрически активных дефектов. На рис. 2 представлена зависимость от  $N_O$  параметра  $F = (\eta^c - \eta^e)/\eta^c$  (где  $\eta^c = \eta_A^c + \eta_E^c$  и  $\eta^e = \eta_A^e + \eta_E^e$  — соответственно рассчитанные и экспериментально определенные суммарные скорости образования РД вакансионного типа при фиксированной концентрации кислорода), отражающего долю ”непрореагировавших” (захваченных ПДС) вакансий. Как видно, с ростом  $N_O$  от  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$   $F$  сначала увеличивается, достигая максимального значения при  $N_O = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (точка *B*), а затем уменьшается, становясь при  $N_O = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в 3 раза



**Рис. 2.** Зависимость доли  $F$  "непрореагировавших" вакансий от концентрации кислорода. На вставке — отжиг рекомбинационных центров.

меньше (точка  $C$ ), чем при начальной концентрации кислорода  $N_O = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (точка  $A$ ).

Наиболее вероятной причиной увеличения  $F$  с ростом концентрации кислорода в интервале от  $N_O \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $N_O \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  является увеличение объема и (или) концентрации образующихся при кристаллизации ПДС, а тем самым и площади границы раздела включение-матрица кристалла, что увеличивает способность захвата свободных вакансий. Кроме того, при повышении  $N_O$  вблизи ПДС возможно образование так называемых зародышей, взаимодействие вакансий с которыми приводит к формированию электрически неактивных комплексов.

При концентрациях кислорода  $N_O > 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  уменьшается градиент величины упругости полей, создаваемых ПДС в матрице кристалла, за счет аккомодации скоплений и наличия в матрице кристалла в значительных концентрациях точечных источников (атомов кислорода) полей упругих напряжений того же знака, что и у ПДС. В результате этого эффект перераспределения вакансий между матрицей кристалла и ПДС ослабевает и, следовательно, для захваченных на ПДС вакансий уменьшается.

В пользу развиваемых представлений о влиянии кислорода на геттерирующие свойства ПДС свидетельствуют данные по отжигу рекомбинационных центров в облученном бездислокационном материале (см. вставку на рис. 2, кривые  $A, B, C$  на вставке соответствуют точкам  $A, B, C$  на зависимости  $F$  от  $N_O$ ). Видно, что изменение доли неотожженных рекомбинационных центров  $f_\tau = (\tau^{-1} - \tau_0^{-1}) / (\tau_\Phi^{-1} - \tau_0^{-1})$  ( $\tau_0, \tau_\Phi, \tau$  — времена жизни неравновесных носителей заряда до облучения,

после облучения и на различных этапах отжига) с ростом температуры отжига  $T_{\text{ann}}$  зависит от  $N_O$  и коррелирует с зависимостью  $F = f(N_O)$ . Кривая  $A$  подобна зависимости  $f_\tau$  от  $T_{\text{ann}}$  для вакуумного малодислокационного  $n$ -кремния [14], за исключением пика в области  $T_{\text{ann}} = 300 \div 400^\circ \text{C}$ , который, по нашему мнению, указывает на наличие в исследуемых кристаллах ПДС. Для кристаллов с содержанием кислорода  $N_O \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в которых максимально выражены геттерирующие свойства ПДС, характерна кривая  $B$ . Крайне немонотонный вид этой кривой свидетельствует о том, что увеличивается доля захваченных ПДС вакансий, которые далеко не все участвуют вблизи ПДС в образовании  $A$ -центров; часть их "замораживается" в составе менее устойчивых электрически нейтральных комплексов либо занимает квазистабильное состояние на увеличившейся границе раздела включение-(матрица кристалла). Освобождение связанных тем или иным образом вакансий начинается при  $T_{\text{ann}} > 100^\circ \text{C}$  и сопровождается дообразованием (максимумы  $f_\tau$ ) и последующим распадом (минимумы  $f_\tau$ ) ряда новых рекомбинационно-активных дефектов.

Кривая  $C$  показывает, что хотя в кристалле и присутствуют ПДС, однако их геттерирующие свойства снизились по сравнению с предыдущим случае (кривая  $C$  более плавная и проходит ниже пиков на кривых  $B$  и  $A$ ).

В заключение заметим, что полученные результаты дают основание считать, что одной из основных причин наблюдаемого разными авторами [4,10,17–19] разброса в пределах от 10 до 250 отношения  $\chi_{VP}/\chi_{VO}$  является наличие в бездислокационных кристаллах, в отличие от малодислокационных, примесно-дефектных скоплений, геттерирующие свойства которых определяются условиями выращивания.

## Заключение

Таким образом, наблюдаемые особенности образования РД в бездислокационном кремнии с различным содержанием кислорода обусловлены присутствием в кристаллах примесно-дефектных скоплений межузельного типа, вызывающих посредством упругих полей перераспределение и захват генерируемых облучением вакансий. Установлено, что геттерирующие свойства примесно-дефектных скоплений немонотонным образом зависят от концентрации кислорода, достигая максимального проявления при  $N_O \approx 1 \cdot 10^{16} \div 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

## Список литературы

- [1] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., 1981).
- [2] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **121**, 1001 (1961).
- [3] L.I. Murin. *Phys. St. Sol. (a)*, **93**, K147 (1986); **101**, K107 (1987).
- [4] Н.В. Кузнецов, Г.Г. Соловьев. *Радиационная стойкость кремния* (М., 1989).

- [5] Р.Ф. Витман, Н.А. Витовский, А.А. Лебедев, Т.В. Машовец, Л.В. Налбандян. ФТП, **24**, 45 (1990).
- [6] В.В. Емцев, Г.А. Оганесян, К. Шмалыц. ФТП, **27**, 1549 (1993).
- [7] I.I. Kolkovskii, P.F. Lugakov, V.V. Lukjanitsa, V.V. Shusha. Phys. St. Sol. (a). **118**, 65 (1990).
- [8] H.I. Hoffman. Appl. Phys., **19**, 307 (1979).
- [9] В.Л. Винецкий, Г.А. Холодарь. *Радиационная физика полупроводников* (Киев, 1979).
- [10] Z. Su, A. Husain, J.W. Farmer. J. Appl. Phys., **67**, 1903 (1990).
- [11] Ф.П. Коршунов, В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, Л.И. Мурин. ФТП, **26**, 2006 (1992).
- [12] Ю.В. Трубицын, К.Н. Неймарк, И.Ф. Червоний. *Высокоочищенные вещества*, вып. 3, 129 (1989).
- [13] В.О. Kolbsen, A. Muhlener. Sol. St. Electron., **25**, 759 (1982).
- [14] I.I. Kolkovskii, P.F. Lugakov, V.V. Shusha. Phys. St. Sol. (a), **127**, 103 (1991).
- [15] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **17**, 1601 (1983).
- [16] И.И. Колковский, П.Ф. Лугаков, В.В. Шуша. *Изв. вузов. Физика*, **31**, 128 (1988).
- [17] И.Д. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. *Радиационные эффекты в кремнии* (Киев, 1974).
- [18] В.С. Вавилов, В.Б. Глазман, Н.У. Исаев, Б.Н. Мукашев. ФТП, **3**, 471 (1974).
- [19] А.С. Зубрилов, С.В. Ковешников. ФТП, **25**, 1332 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

## **Peculiarities of interstitial and vacancy-type radiation defect accumulation in dislocation-free silicon with different content of oxygen**

I.I. Kolkovskii, V.V. Lukjanitsa\*

Belarussian State University,  
220064 Minsk, Belarus

\* Belarussian State Medical Institute,  
220116 Minsk, Belarus

**Abstract** Processes of the main radiation defect ( $A$ -,  $E$ -centers,  $C_i - C_s$  and  $C_i - O_i$  complexes) formation in dislocation-free crystals and crystals with low density of dislocations ( $N_D \simeq 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ) are studied as a function of oxygen concentration  $N_O$ . The peculiarities of radiation defect accumulation and annealing observed in dislocation-free silicon are interpreted by taking into account the presence of interstitial inclusions in the bulk of such crystals. It is established that gettering properties of inclusions are complex functions of oxygen concentration with a maximum at  $N_O \simeq 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .