

Зависимость кинетики отжига А-центров и дивакансий от температуры, энергии и дозы облучения в кристаллах *n*-кремния

© Т.А. Пагава

Технический университет,
380075 Тбилиси, Грузия

(Получена 24 декабря 2001 г. Принята к печати 11 марта 2002 г.)

Исследовались образцы *n*-Si, полученные методом зонной плавки, с концентрацией фосфора $\sim 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, облученные электронами с энергией 2 МэВ и протонами с энергией 25 МэВ. Показано, что кинетика изохронного отжига А-центров и дивакансий (температура отжига и перестройка радиационных дефектов, когда диссоциация одних приводит к образованию более стабильных центров) сложным образом зависит от энергии, дозы и температуры облучения, т.е. от соотношения концентраций различных радиационных дефектов и зарядового состояния вступающих в реакции первичных радиационных дефектов при взаимодействии друг с другом, с примесными атомами и разупорядоченными областями. Увеличение концентрации дивакансий в области 180–210°C объясняется диссоциацией разупорядоченных областей.

Проведенные исследования по изучению термостабильности радиационных дефектов (РД) показали, что увеличение концентрации кислорода в образцах кремния приводит к уменьшению температуры отжига дивакансий V_2 [1]. Обнаружена также дозовая зависимость температуры отжига центров. После дозы облучения нейтронами $\Phi = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ отжиг дивакансий заканчивается при температуре $T_{\text{ann}} = 190^\circ\text{C}$ [2].

В работе [3] показано, что в образцах *n*-Si, облученных протонами с энергией $E = 3.7 \text{ МэВ}$, отжиг дивакансий происходит в две стадии, при температурах $T_{\text{ann}} = 150$ и $275\text{--}325^\circ\text{C}$: отжиг дивакансий в разупорядоченной области (РО) и окружающей ее дефектно-примесной оболочке, а также в ненарушенной матрице кристалла.

Анализируя результаты этих работ, можно заключить, что температура отжига дивакансий зависит от концентрации стоков для продуктов диссоциации этих центров — вакансий. Такими стоками, наряду с примесными атомами, могут служить РО, размеры и концентрация которых зависит от энергии и дозы облучения. Согласно этой модели, диссоциация менее стабильных РД (например, *E*-центров и дивакансий) в процессе изохронного отжига должна сопровождаться увеличением концентрации стабильных А-центров, что и наблюдается в образцах *n*-Si, облученных большими дозами γ -квантов [4].

Думаем, что в облученных высокоэнергетическими частицами образцах *n*-Si количество А-центров, образующихся в процессе изохронного отжига, будет определяться соотношениями σ_1/σ_2 , N_E/N_A и N_{V_2}/N_A , где σ_1, σ_2 — сечения захвата вакансии атомами кислорода и РО; N_E, N_{V_2} и N_A — концентрации *E*-центров, дивакансий и А-центров соответственно.

В настоящей работе исследовался кремний *n*-типа проводимости, выращенный методом зонной плавки, с концентрацией фосфора $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; концентрация кислорода, определенная по инфракрасному поглощению, составляла $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы облучались электронами (с энергией 2 МэВ) или протонами (с энергией 25 МэВ) при комнатной температуре.

Концентрации А-центров, *E*-центров и дивакансий V_2 в процессе изохронного отжига определялись из анализа зависимости концентрации основных носителей тока N от обратной температуры $1/T$ в интервале $T = 77\text{--}300 \text{ К}$.

Изохронный отжиг исследуемых образцов в форме брусков $1 \times 3 \times 10 \text{ мм}^3$ проводился в интервале температур $T_{\text{ann}} = 80\text{--}600^\circ\text{C}$ с шагом 10°C . Время выдержки образцов при фиксированной температуре равнялось 10 мин. После каждого цикла изохронного отжига методом Холла измерялась концентрация электронов от температуры кипения азота до комнатной. Омические контакты для измерения эдс Холла создавались сухим втиранием алюминия в поверхность кремния.

В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости $N = f(1/T)$ в исходном кристалле (кривая 1), после облучения протонами с энергией 25 МэВ интегральным потоком $\Phi = 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (кривая 2), а также после отжигов при $T_{\text{ann}} = 120, 190, 235, 300$ и 400°C (кривые 3–7 соответственно). Кривая 2 соответствует истощению акцепторных центров $E_c - 0.4 \text{ эВ}$, т.е. *E*-центров или дивакансий. Это означает, что все свободные электроны захвачены дивакансиями и *E*-центрами, а А-центры находятся в нейтральном состоянии, и определить N_A по кривым $N(1/T)$ невозможно. После отжига определенной части *E*-центров ($T_{\text{ann}} \geq 100^\circ\text{C}$) А-центры заряжаются и появляется возможность проследить за изменением концентрации этих дефектов в процессе изохронного отжига (рис. 1, кривые 3–7). Если из кривой 3 определить концентрацию А-центров после отжига при 120°C $N_A = N(250 \text{ К}) - N(100 \text{ К})$, т.е. как разность концентраций электронов (ΔN) в зоне проводимости в областях истощения А-центров и атомов фосфора Р, то после отжига *E*-центров, который заканчивается при $T_{\text{ann}} < 190^\circ\text{C}$, из сопоставления кривых 2 и 4 можно определить N_E . Известно, что *E*-центр при образовании из зоны проводимости удаляет два электрона [5] и $N_E = \Delta N(250 \text{ К})/2$. При больших дозах облучения, когда $N_{V_2} \geq N$, *E*-центры, по всей веро-

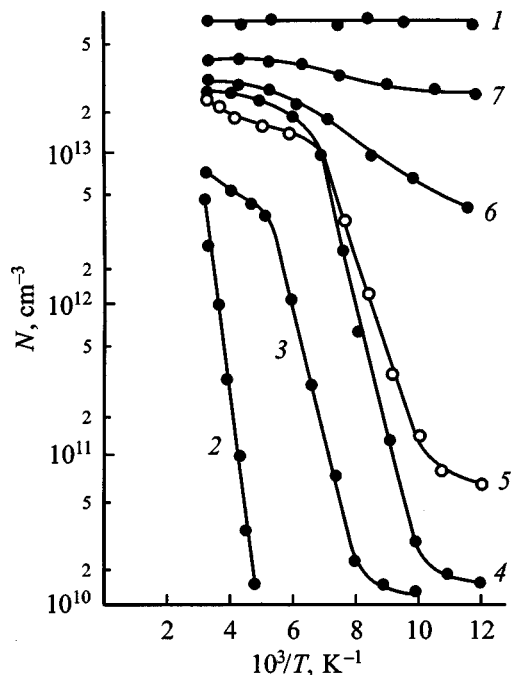


Рис. 1. Зависимости концентрации электронов от температуры в кристаллах кремния n -типа проводимости: до облучения (1), после облучения протонами с энергией 25 МэВ дозой $\Phi = 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (2), после отжига при $T_{\text{ann}} = 120$ (3), 190 (4), 235 (5), 300 (6), 400°С (7).

ятности, находятся в нейтральном состоянии. После отжига E -центра в зону проводимости возвращается один электрон и $N_E = \Delta N(250 \text{ К})$. N_{V_2} определяется изменением концентрации свободных электронов при $T = 250 \text{ К}$ в процессе изохронного отжига в области $T_{\text{ann}} = 235\text{--}400^\circ\text{С}$ (кривые 4, 7). Как известно [5], дивакансия при температуре $T \leq 300 \text{ К}$ из зоны проводимости захватывает два электрона на уровне $E_c - 0.4 \text{ эВ}$ и $E_c - 0.54 \text{ эВ}$ и поэтому $N_{V_2} = \Delta N(250 \text{ К})/2$. Дальнейшее увеличение N при 250 К в процессе изохронного отжига до исходного значения соответствует отжигу сложных комплексов ($V_2 + O$) и позволяет определить концентрацию этих центров (кривые 7, 1).

Как видно из рис. 2, a (кривая 1), в образцах, облученных электронами с энергией 2 МэВ ($\Phi = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), концентрация A -центров в области $T_{\text{ann}} \geq 120^\circ\text{С}$ растет, что объясняется взаимодействием освободившихся при распаде E -центров вакансий с примесными атомами кислорода. Соотношение между концентрациями диссоциированных E -центров и возникших при этом A -центров составляет $\Delta N_E/\Delta N_A = 1.75$. До отжига $N_E/N_A = 3$. После отжига при $T_{\text{ann}} \geq 150^\circ\text{С}$ $N_{V_2}/N_A = 0.6$, что связано с увеличением N_A при диссоциации E -центров в области 120°С . В таких условиях не наблюдается увеличения N_A в процессе отжига при распаде V_2 . A -центры в этом случае отжигаются при $\sim 300^\circ\text{С}$ (рис. 2, a , кривые 1, 2).

Истощение E -центров и второго уровня V_2 , а также диссоциация E -центров происходят одновременно, в области $100\text{--}150^\circ\text{С}$. Поэтому проследить за изменением N_{V_2} по кривым $N(1/T)$ в процессе отжига E -центров невозможно. При малых дозах облучения электронами ($\Phi = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) вакансии, которые образуются при распаде E -центров, заряжаются отрицательно. Можно предположить, что благодаря электростатическому отталкиванию отрицательных вакансий эффективность введения дивакансий ничтожно мала и N_{V_2} не увеличится.

Для того чтобы избавиться от влияния E -центров, образцы облучались при температуре 250°С . Из рис. 2, b видно, что в процессе изохронного отжига концентрации A -центров и V_2 не изменяются до $T_{\text{ann}} = 250^\circ\text{С}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к уменьшению концентрации V_2 и соответственно к росту количества A -центров. Анализ экспериментальных кривых показал, что в процессе отжига при распаде одной дивакансии образуется один A -центр, т. е. $\Delta N_{V_2}/\Delta N_A = 1$, а $N_{V_2}/N_A \approx 1$.

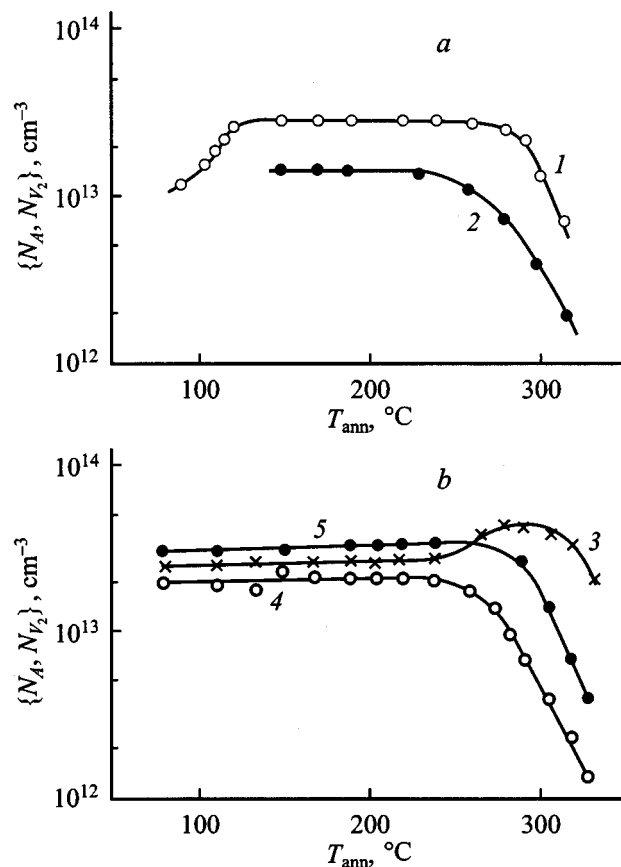


Рис. 2. Зависимости концентрации A -центров (1, 3, 5) и дивакансий (2, 4) от температуры изохронного отжига в образцах кремния n -типа проводимости, облученных электронами с энергией 2 МэВ. a — температура облучения 300 К, доза $\Phi = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; b — температура облучения 523 К, доза $\Phi = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. 5 — время отжига 60 мин, в остальных случаях 10 мин.

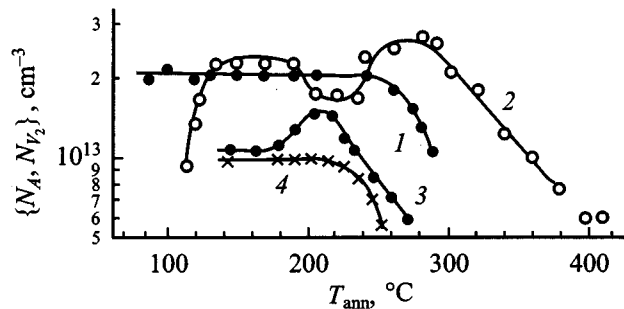


Рис. 3. Зависимость концентрации А-центров (1, 2) и дивакансий (3, 4) от температуры изохронного отжига в образцах кремния n -типа проводимости, облученных протонами с энергией 25 МэВ. Доза облучения $\Phi, \text{см}^{-2}$: 1, 4 — $2.7 \cdot 10^{12}$; 2, 3 — $8 \cdot 10^{12}$.

При увеличении времени отжига до 60 мин отрицательный отжиг А-центров не наблюдается (рис. 2, б, кривая 5). Очевидно, что за время отжига 1 ч вакансии, которые образуются при диссоциации дивакансий, выходят на поверхность кристалла, и при закалке образца не происходит дообразование А-центров.

В кристаллах, облученных протонами с энергией 25 МэВ ($\Phi = 2.7 \cdot 10^{12} \text{см}^{-2}$), при диссоциации E -центров концентрация А-центров не изменяется, а температура отжига уменьшается до 240°C , что связано с образованием положительно заряженных РО, которые являются эффективными стоками для вакансий, носителями отрицательного заряда в n -Si [6,7] и уменьшают вероятность дообразования и T_{ann} А-центров (рис. 3, кривая 1). По этой же причине уменьшается T_{ann} дивакансий до 220°C (рис. 3, кривая 4). В этом температурном интервале не наблюдается увеличения концентрации А-центров, так как $N_{V_2}/N_A = 0.5$.

В образцах, облученных большими дозами протонов ($\Phi = 8 \cdot 10^{12} \text{см}^{-2}$), в отличие от образцов, облученных малыми дозами, в температурной области распада E -центров концентрация А-центров растет. При $T_{\text{ann}} = 190\text{--}220^\circ$ концентрация А-центров уменьшается, в интервале $240\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается отрицательный отжиг центров, а в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ они окончательно отжигаются (рис. 3, кривая 2). В области $190\text{--}210^\circ\text{C}$ наблюдается увеличение концентрации дивакансий. Температура начала отжига дивакансий увеличивается до 210°C (рис. 3, кривая 3).

В кристаллах, облученных большими дозами протонов, концентрация электронов в зоне проводимости невелика. Поэтому на начальных стадиях изохронного отжига далеко не все вакансии, которые образуются при распаде E -центров, заряжаются отрицательно. Как известно [8], РО в n -Si заряжены положительно, что может служить причиной снижения эффективности поглощения вакансий РО. Пересыщение кристалла моновакансиями в областях распада E -центров снимается образованием А-центров (рис. 3, кривая 2).

После полного отжига E -центров ($T_{\text{ann}} \geq 120^\circ\text{C}$) концентрация свободных электронов растет. Все вакансии, которые образуются в процессе отжига, могут заряжаться отрицательно. Это приводит к увеличению эффективности поглощения вакансий РО и к понижению температуры отжига А-центров до 190°C (рис. 3, кривая 2).

Как известно [9], изолированные РО в кристаллах кремния отжигаются при 260°C . Заметный отжиг начинается при 200°C . По-видимому, на начальных стадиях отжига РО являются источниками не только моновакансий, но и дивакансий, чем объясняется увеличение концентрации последних ($\Delta N_{V_2} = 6 \cdot 10^{12} \text{см}^{-3}$) в области $190\text{--}210^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 3). Представляется, что при увеличении T_{ann} продуктами распада РО являются только моновакансии. Начинается также отжиг V_2 в ненарушенной части образца, что приводит к отрицательному отжигу более стабильных А-центров в области $T_{\text{ann}} = 230\text{--}280^\circ\text{C}$. Отжиг А-центров начинается при 300°C (рис. 3, кривая 2).

Таким образом, кинетика отжига А-центров и дивакансий (температура отжига и перестройка РД, когда диссоциация одних приводит к образованию более стабильных центров) сложным образом зависит от энергии, дозы и температуры облучения, т.е. от соотношения концентраций различных точечных РД и зарядового состояния вакансий и РО.

Список литературы

- [1] J.W. Corbatt, G.D. Watkins. *Phys. Rev.*, **138**, A555 (1965).
- [2] М.Т. Лаппо, В.Д. Ткачев. *Радиационные дефекты в полупроводниках* (Минск, Изд-во БГУ, 1972).
- [3] Л.С. Берман, В.В. Воронков, В.А. Козлов, А.Д. Ременюк. *ФТП*, **26** (8), 1507 (1992).
- [4] T. Nakano, Y. Inuishi. *J. Phys. Soc. Jap.*, **19**, 851 (1964).
- [5] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [6] Л.С. Милевский, В.С. Гарнык. *ФТП*, **13** (7), 1369 (1979).
- [7] G. Tsintsadze, T. Pagava, V. Garnik, Z. Basheleishvili. *Bull. Georgian Acad. Sci.*, **160** (3), 450 (1999).
- [8] B.R. Gossick. *J. Appl. Phys.*, **33**, 1816 (1960).
- [9] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Dependence of annealing kinetics of *A*-centres and divacancies on temperature, energy and dose of irradiation in *n*-type silicon crystals

T. Pagava

Technological University,
380075 Tbilisi, Georgia

Abstract *n*-Type silicon samples with concentration of phosphorus of about $\sim 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ that were prepared by means of a zone melting technique and irradiated with 2 MeV electrons and 25 MeV protons were investigated.

It has been shown, that kinetics of isochrone annealing of *A*-centres and divacancies (annealing temperature and rearrangement of radiation defects when dissociation of less stable and formation of more stable centres take place) depends on the energy, dose and temperature of irradiation, i.e. on the ratio of the concentration of various point radiation defects and the charge state of the primary radiation defects interacting with each other as well as with impurity atoms and disordered areas.

The increase in concentration of divacancies in the temperature range of 180–200°C can be explained as a result of disordered areas dissociation, that at the primary stage of annealing could be the sources of the divacancies.