

Л. С. МИЛЕВСКИЙ, И. Л. СМОЛЬСКИЙ, Т. М. ТКАЧЕВА

**ЯВЛЕНИЕ ЗАХВАТА МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ КРЕМНИЯ,
СОЗДАННЫХ ОБЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОНАМИ
НА АТОМАХ КИСЛОРОДА**

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалиным 26 VI 1975)

Начиная с 1958 г., ведутся интенсивные исследования влияния радиационных дефектов, созданных облучением быстрыми электронами, протонами и γ -квантами, на энергетический спектр полупроводниковых материалов, особенно германия и кремния (¹⁻³). Наиболее изученными в настоящее время являются А-центры (комплекс вакансии+атом кислорода), Е-центр и ему подобные (комплекс вакансии+атом донора Р, As, Sb) (⁴), дивакансии (⁵).

Большое количество различных центров (более 10—15), наблюдаемых в Ge и Si, заставило исследователей предпринять попытки обнаружить первичные дефекты Френкеля: моновакансии и межузельные атомы основной решетки.

Если комплексы, в образовании которых участвуют моновакансии, достаточно подробно изучены (моновакансии, согласно работам Уоткинса (^{6, 7}), подвижны при $T \sim 77^\circ \text{K}$ с энергией миграции $E \sim 0,18$ эв в двухзарядном отрицательном и $E \sim 0,33$ эв в нейтральном состоянии), то данные о поведении межузельных атомов в Ge и Si почти отсутствуют. Поэтому сложилось представление о мифической неуловимости и аномально высокой подвижности собственных межузельных атомов в монокристаллах облученного кремния. Уоткинс из своих исследований сделал вывод, что межузельные атомы кремния подвижны при $4,2^\circ \text{K}$, они свободно блуждают по решетке с энергией миграции $E \leq 0,1$ эв. На основе этих исследований можно ожидать, что межузельные атомы кремния в облученных при $T = 77^\circ \text{K}$ и тем более при $T = 300^\circ \text{K}$ монокристаллах не удастся наблюдать из-за их огромной подвижности. Они покидают кристалл, уходя на внешнюю поверхность и на другие стоки.

Обычно в монокристаллах Ge и Si присутствуют растворенные атомы кислорода, концентрация которого достигает $5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в кремнии, выращенном из кварцевых тиглей, и 10^{16} см^{-3} в кристаллах, выращенных методом зонной плавки и методом пьедестала. Однако эти атомы, несмотря на то, что их миграция идет по междоузлиям, по-видимому, встраиваются в цепочки атомов основной решетки.

Молекулы Si—O—Si, содержащие один атом кислорода, по мнению (⁸), вносят вклад в поглощение света при 9,1 мкм, по интенсивности которого оценивается концентрация атомов растворенного кислорода (⁹). Атомы кислорода, встроенные в решетку кремния в виде молекулы Si—O—Si, не должны захватывать межузельные атомы кремния. Тем не менее распад твердого раствора кислорода происходит в результате перехода атомов кислорода в межузлия при отжиге монокристаллов кремния в области температур $1000 - 1200^\circ \text{C}$ и миграции с образованием второй фазы SiO_2 в виде кластеров или призматических дислокационных петель внедрения (¹⁰⁻¹²).

В одной из недавних работ (¹³) экспериментально показано, что дефекты упаковки внедрения содержат повышенную концентрацию кислорода. Диффузией атомов золота при 1250°C можно ускорить процесс распада

кислорода в кремнии с образованием призматических петель внедрения этого типа. Механизм роста петель обсуждался в ⁽¹²⁾, где показано, что растущая петля поглощает атомы кислорода из межузлий и атомы кремния из узлов решетки, расходуемые на построение пластины внедрения SiO₂, причем энергия активации процесса $E \sim 4,3$ эв соответствует энергии

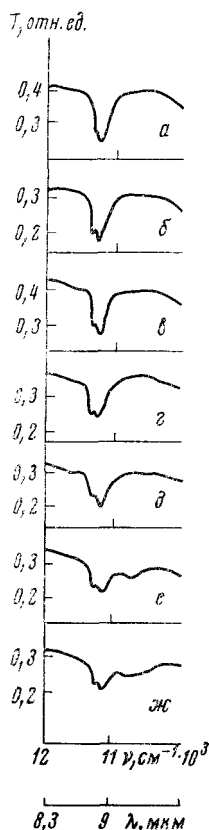
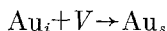


Рис. 1. Изменение интенсивности поглощения при 9,1 и 12 мкм после каждого цикла термообработки при 700° С, 1 час и облучения (дозой 10¹⁷ см⁻²) электронами с энергией 2,2 Мэв. а — 1350° С, 35 мин. без нагрузки; б — исходный кристалл; в — 700° С, 1 час, $\sigma = 4$ кг/мм²; г — облучение 10¹⁷ эл/см²; д — 700° С, 1 час, $\sigma = 4$ кг/мм²; е — облучение 10¹⁷ эл/см²; жс — 700° С, 1 час, $\sigma = 4$ кг/мм²

выхода атома кремния из узла в межузлие с образованием вакансии. Процессом управляет недосыщение по вакансиям, созданное диффузией межузельных атомов золота, которые смещают реакцию



в сторону перехода атомов золота в узлы, т. е. создает дефицит вакансий. Процесс образования призматических петель с дефектом упаковки ⁽¹²⁾ невозможен при низких температурах.

Нами была предпринята попытка обнаружить межузельные атомы кремния путем захвата их на атомах кислорода с образованием петель внедрения, причем для образования собственных межузельных атомов кремния было использовано облучение электронами 2,2 Мэв при $T = 20-100^\circ \text{С}$. В обычных условиях после такого облучения характерные структурные изменения обнаружить не удастся, по-видимому, потому, что атомы кислорода связаны в молекулы.

Для перевода атомов кислорода в межузельные положения и ускорения процесса распада образцы отжигали при $T = 700^\circ \text{С}$ под одноосным сжимающим напряжением $\sigma \sim 3-4$ кг/мм². Упругие напряжения, по-видимому, способствуют переходу атомов кислорода из раствора, при этом концентрация кислорода по поглощению при 9,1 мкм падает (рис. 1).

После такой обработки созданные облучением межузельные атомы Si эффективно захватываются атомами кислорода, выпавшими из раствора

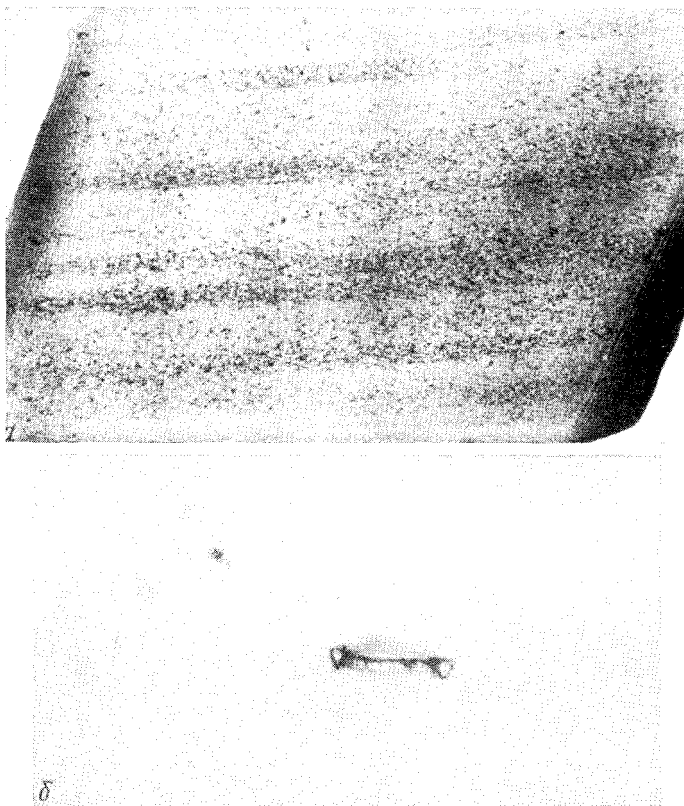


Рис. 2. *a* — рентгеновская топограмма поперечного сечения образца после цикла θ (рис. 1). Слоистое распределение призматических петель, которые в исходном кристалле отсутствовали. 20 $\times$. *б* — призматическая дислокационная петля с дефектом упаковки внедрения SiO_2 , выявленная избирательным травлением; 500 $\times$, образец после цикла θ (рис. 1)

с образованием квазимолекул Si—O—Si , которые затем идут на образование осадков SiO_2 (см. рис. 2а). Одновременно происходит дальнейшее падение интенсивности поглощения при 9,1 мкм, что, по-видимому, обусловлено превращением молекул Si—O—Si , дающих вклад в поглощение, в молекулы SiO_2 , путем присоединения атомов кислорода, выпавших из раствора под воздействием упругих напряжений. Повторный отжиг образцов в поле упругих напряжений при $T=700^\circ\text{C}$ приводит к формированию дислокационных призматических петель внедрения с дефектами упаковки SiO_2 (рис. 2). Эти петли имеют небольшой размер, расположены в объеме кристалла в виде слоев и выявляются методами рентгеновской топографии (рис. 2а) и избирательного химического травления (рис. 2б), так же как и петли после высокотемпературного распада раствора кислорода.

Рост призматических петель внедрения при $T=700^\circ\text{C}$ свидетельствует о том, что на их построение расходуются выпавшие из раствора атомы кислорода и межузельные атомы кремния, созданные облучением. Из рис. 2б видно, что поверхность кристалла остается идеально гладкой, так как после низкотемпературной обработки в кристалл не проникают неконтролируемые примеси и не происходит их осаждения, как в случае высокотемпературных обработок, где появляется фон мелких пустых ямок травления от частиц второй фазы.

Наличие готовых компонентов в решетке не требует столь высокой энергии ($E=4,3$ эв) и длительной выдержки $t=4-10$ час. при $T=1100^\circ\text{C}$, как в случае термически активируемого распада раствора кислорода, формирование дефектов происходит при $T=700^\circ\text{C}$ в течение времени $t=1$ час, так как энергия миграции межузельных атомов кремния, по-видимому, действительно мала, и поэтому процесс лимитируется миграцией атомов кислорода. Оказалось, что концентрация А-центров после повторного облучения электронами 2,2 Мэв существенно уменьшается (на $\sim 70\%$). Это можно понять, если учесть, что часть атомов кислорода израсходована на формирование внедренных молекул Si—O—Si и дефектных призматических петель. По-видимому, молекулы Si—O—Si мигрируют к стокам без диссоциации. Концентрация кислорода, измеренная по поглощению при 9,1 мкм (см. рис. 1, табл. 1) уменьшается в 2,5 раза, а поглощение на фазе

Таблица 1

Обработка кристалла	Концентрация кислорода, см^{-3}
1350° С, 35 мин., без нагрузки	$3,4 \cdot 10^{17}$
Исходный кристалл	$2,6 \cdot 10^{17}$
700° С, 1 час, $\sigma=4$ кг/мм ²	$2,04 \cdot 10^{17}$
Облучение 10^{17} эл/см ²	$1,8 \cdot 10^{17}$
700° С, 1 час, $\sigma=4$ кг/мм ²	$1,07 \cdot 10^{17}$
Облучение 10^{17} эл/см ²	$1,03 \cdot 10^{17}$
700° С, 1 час, $\sigma=4$ кг/мм ²	$9,4 \cdot 10^{16}$

SiO_2 при 12 мкм возрастает после нескольких циклов низкотемпературной ($\sim 700^\circ\text{C}$) обработки, чередующейся с облучением электронами 2,2 Мэв при дозе $\sim 5 \cdot 10^{17}$ эл/см². Максимальное изменение концентрации кислорода происходит после первого нагружения облученных образцов.

Таким образом, созданные облучением при $T=20-100^\circ\text{C}$ межузельные атомы кремния сохраняются в кристалле и расходуются на формирование соединений с межузельными примесными атомами, которые способны образовывать соединения с кремнием. Мы не имели возможности следить за изменением концентрации углерода и других примесей, но, по-видимому, вместе с частицами SiO_2 образуются частицы SiC и т. п.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Crawford, J. W. Cleland, J. Appl. Phys., v. 30, 1204 (1959).
- ² G. K. Wertheim, Phys. Rev., v. 110, 1272 (1958); v. 111, 1500 (1958); D. E. Hill, Phys. Rev., v. 114, 1414 (1959).
- ³ J. W. Corbett, Rad. Effects, v. 6, 3 (1970).
- ⁴ G. Bemski, G. Feher, E. Gere, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, v. 3, 135 (1959); G. Bemski, J. Appl. Phys., v. 30, 1195 (1959); M. Hirata, H. Saito, J. Appl. Phys. Japan, v. 27, 405 (1969).
- ⁵ J. W. Corbett, G. D. Watkins, Phys. Rev., v. 138, A555 (1955); Phys. Rev. Lett., v. 7, 314 (1961); G. D. Watkins, Rad. Dam, Sem., Dunod, Paris, 1965, p. 97.
- ⁶ G. D. Watkins, J. W. Corbett, Phys. Rev., v. 138, A543 (1965).
- ⁷ G. D. Watkins, Rad. Effects Sem., N. Y., 1968, p. 67.
- ⁸ W. Kaiser, P. H. Keck, C. F. Lange, Phys. Rev., v. 101, 1264 (1956).
- ⁹ H. J. Hrostowski, R. H. Kaiser, Phys. Rev., v. 107, 966 (1957).
- ¹⁰ W. C. Dash, J. Appl. Phys., v. 31, 2275 (1960).
- ¹¹ T. Isuka, H. Kikuchi, J. Appl. Phys. Japan, v. 11, 1018 (1966).
- ¹² В. В. Батавин, Кристаллография, т. 15, 125 (1970).
- ¹³ З. А. Зарифьянц, Л. С. Милевский, Кристаллография, т. 16, 583 (1971).