

**ВПЛИВ НЕЙТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА УТВОРЕННЯ ДЕФЕКТІВ  
У КРЕМНІІ, ВИРОЩЕНОМУ ПО ЧОХРАЛЬСЬКОМУ, ПРИ ТЕРМООБРОБЦІ****В.І. Варніна, А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, Л.С. Марченко,  
М.І. Старчик, Г.Г. Шматко, В.Ф. Ластовецький**

Методами ІЧ спектроскопії та вибіркового травлення досліджено швидкість преципітації кисню в опромінену нейтронами кремнію залежно від величини флюенсу нейтронів ( $10^{15}$  -  $10^{19}$  н/см<sup>2</sup>) та температури відпалу кремнію (600 – 1000 °С). Отримано прискорення преципітації кисню в опроміненіх кристалах при всіх температурах відпалу. Показано, що основним фактором прискорення є наведені радіаційні дефекти, концентрація яких визначається флюенсом опромінення.

**Вступ**

Використання при виготовленні напівпровідникових приладів трансмутаційно легованого кремнію як однієї з можливостей отримання матеріалу з однорідним розподілом питомого опору спричиняє необхідність отримання даних про взаємодію радіаційних і термічних дефектів в опромінену кремнію. Зокрема, особливої уваги заслуговує поведінка в кремнію, вирощеному по Чохральському (Cz), кисню як основної ростової домішки, здатної утворювати при відпалі частинки киснево-кремнієвої фази.

Кількість розчиненого кисню і його розподіл у зливку монокристалічного (Cz) кремнію визначається динамікою розплаву при вирощуванні та його локальними термічними нестабільностями. Наступна термообробка кремнію внаслідок зменшення розчинності кисню призводить до виходу останнього із стану перенасиченого твердого розчину й утворенню частинок нової фази (так звана преципітація надлишкового кисню).

Зародження киснево-кремнієвих мікропреципітатів відбувається безперервно вже в процесі охолодження вирощеного зливка кремнію, розмір їх визначається умовами охолодження [1]. При наступній термообробці в кремнію спостерігається утворення преципітатів, що виростають із ростових мікропреципітатів, а також тих, які виростили із зародків, що гомогенно сформувалися при нагріванні. Зростанням киснево-кремнієвих преципітатів [1] керують дифузійні потоки домішки (кисню), що преципітує, і власні точкові дефекти кремнію (міжвузлові атоми), оскільки об'єм преципітату киснево-кремнієвої фази істотно більший від об'єму матриці кремнію, що його оточує.

Гетерування домішок металів киснево-кремнієвими преципітатами, як ланка процесу локального очищення кремнію [1], також потребує вивчення факторів, що впливають на утворення преципітатів, їх концентрацію, розмір і розподіл.

У роботах [2 – 6] показано прискорення преципітації кисню при високотемпературній обробці (Cz) кремнію, опроміненого електронами, протонами і швидкими нейтронами реактора, проведено аналіз причин цього ефекту. У даній роботі продовжено дослідження залежності швидкості преципітації надлишкового кисню в кремнію, опромінену швидкими нейтронами ( $10^{15}$  –  $10^{19}$  н/см<sup>2</sup>) від температури і флюенсу.

**Експеримент. Обговорення результатів**

Кінетика преципітації надлишкового кисню в зразках кремнію, термооброблених при 600, 700, 800 та 1000 °С, вивчалася методами інфрачервоної спектроскопії та вибіркового травлення. Досліджувався кремнію, вирощений у напрямку <100>, початковою концентра-



цією розчиненого кисню  $7+8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , питомим опором  $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Зразки опромінювалися швидкими нейтронами на реакторі типу ВВР-М при температурі не вище за  $70^\circ\text{C}$  флюенсами  $10^{15}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$ ,  $10^{18}$ ,  $10^{19} \text{ н/см}^2$ . При порівнянні властивостей опромінених і неопромінених кристалів використовувалися зразки, які було виготовлено з однієї і тієї ж таблетки кремнію завтовшки  $5 \text{ мм}$ , вирізаної перпендикулярно до осі росту зливка. Відпал зразків при температурі  $600 - 1000^\circ\text{C}$  проведено в муфельній печі на кварцевій підкладці.

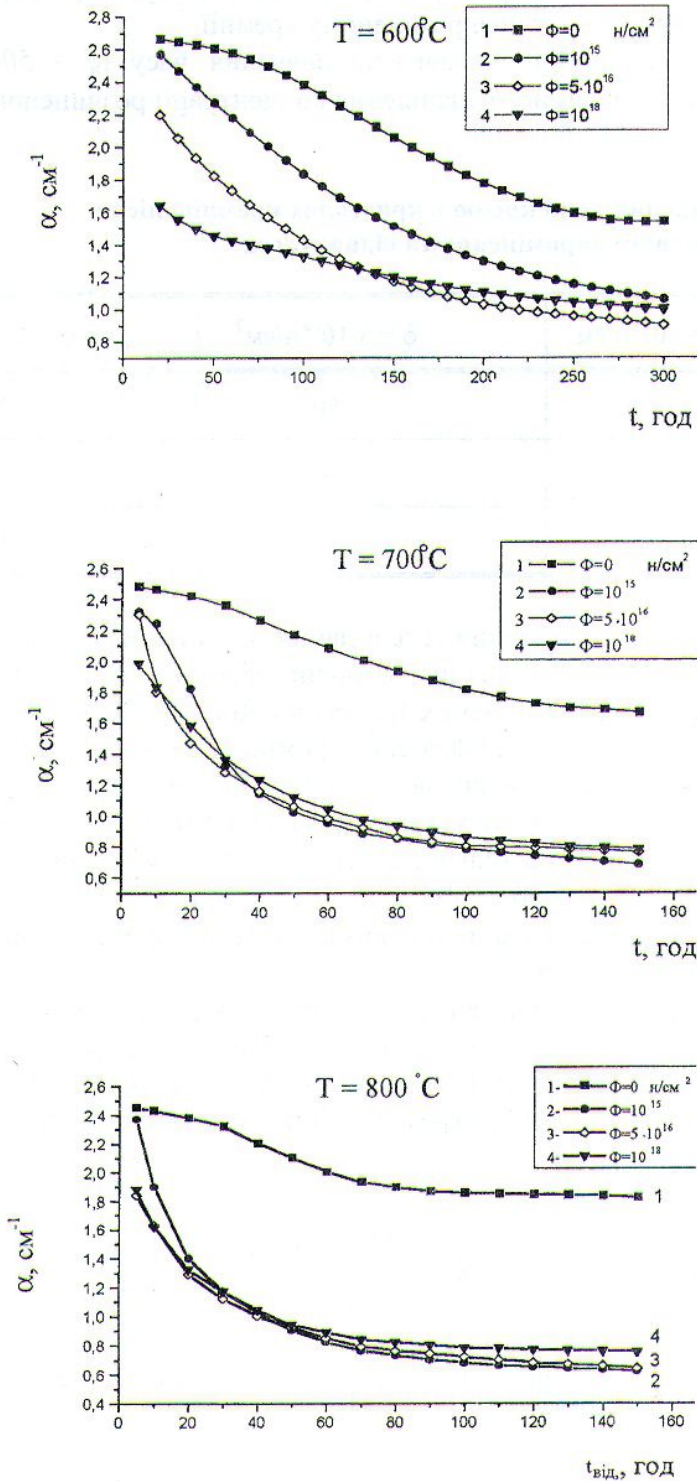


Рис.1 Залежність диференціального коефіцієнта поглинання  $\alpha$  в максимумі смуги  $1110 \text{ см}^{-1}$  для кремнію, опроміненого різними флюенсами швидких нейтронів, від часу відпалу при температурі  $600, 700$  і  $800^\circ\text{C}$ .

Після обробки зразки відшліфовано і протравлено для зняття окисного поверхневого шару (не менше за 100 – 150 мкм). Тривалість відпалу складала 0,5 – 400 год. Концентрація кисню на різних етапах ізотермічного відпалу для кожної з досліджуваних температур контролювалася за коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  в максимумі смуги  $1110 \text{ см}^{-1}$  [1] при кімнатній температурі. На рис. 1 наведено кінетичні залежності  $\alpha = f(t)$  для досліджуваних температур відпалу зразків. Спостерігається зменшення величини  $\alpha$  з часом термообробки, що свідчить про зменшення кількості розчиненого кисню в зразках внаслідок виходу його з розчину. Видно, що в зразках, опромінених різними флюенсами швидких нейтронів, коефіцієнт  $\alpha$  спадає з часом відпалу значно швидше, ніж у неопроміненому кремнії.

Для кількісного порівняння в табл. 1 наведено значення часу  $t_p$  – 50 %-ного зменшення величини  $\alpha$ , тобто часу половинного зменшення концентрації розчиненого кисню в опромінених кристалах.

Таблиця 1. Час  $t_p$  преципітації кисню в кристалах кремнію після нейтронного опромінення та відпалу, год

T, °C	$\phi = 10^{15} \text{ н/см}^2$	$\phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$	$\phi = 10^{18} \text{ н/см}^2$
600	70	50	15
700	22	14	14
800	16	12	10

Для неопромінених зразків зміна величини  $\alpha$  для даних часів відпалу і досліджених температур становила менше 50 %, тому дані для них у таблиці відсутні. Таким чином (див. рис. 1 та табл. 1), преципітація кисню в опромінених зразках кремнію відбувається за менші часи відпалу, ніж в неопромінених. Чим більший флюенс опромінення кремнію, тим менший час термообробки потрібний для преципітації кисню. З порівняння величин  $t_p$  для різних температур обробки зразків видно, що  $t_p$  зменшується з ростом температури нагріву. При опроміненні кремнію флюенсами нейтронів більшими за  $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$  різниця в  $t_p$  для досліджуваних температур відпалу стає малою.

Залежності  $\alpha(t)$  було проаналізовано з метою отримання даних про поведінку кисню на різних етапах ізотермічного відпалу зразків.

Якщо вважати, що кінетика преципітації кисню визначається дифузією атомів кисню та власних точкових дефектів кремнію і припустити, що преципітати нової фази  $\text{SiO}_x$  мають сферичну форму, а їх концентрація і коефіцієнт дифузії кисню залишаються постійними при відпалі, то, згідно з [1], при певній термообробці кремнію зміна концентрації кисню з часом відпалу матиме вигляд

$$\frac{C_t - C^\ominus}{C_0 - C^\ominus} = \exp\left(-\beta t^{3/2}\right), \quad \beta = \left(\frac{2D}{R^3}\right)^{3/2} \left(\frac{C_0 - C^\ominus}{C_p - C^\ominus}\right)^{1/2} \quad (1)$$

для малої тривалості відпалу, коли менше 50 % розчиненого кисню бере участь у преципітації.

При тривалому відпалі



$$\frac{C_t - C^{\circ}}{C_0 - C^{\circ}} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{R^2}{3D} \left(\frac{C_p - C^{\circ}}{C_0 - C^{\circ}}\right)^{1/3} \quad (2)$$

де  $C_0$  - початкова концентрація кисню в кремнії;  $C_t$  - концентрація кисню, що залишився в розчині;  $C'$  - концентрація кисню, що відповідає межі розчинності його в кремнії при температурі обробки;  $C_p$  - концентрація кисню в преципітаті ( $\sim 4 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup> для SiO<sub>2</sub>);  $D$  - коефіцієнт дифузії кисню в кремнії;  $R$  - радіус сфери навколо преципітату, який визначається із співвідношення  $4/3 \cdot \pi R^3 N = 1$ , де  $N$  - концентрація преципітатів.

На рис. 2 представлено графіки залежності величини  $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha'}{\alpha_t - \alpha'}$  від часу відпалу  $t$  при

температурі 600, 700 і 800 °С, де величини  $\alpha_0$ ,  $\alpha_t$  і  $\alpha'$  пропорційні  $C_0$ ,  $C_t$  і  $C'$  у рівняннях (1) і (2). Нахили наведених кривих характеризують показники степеня при  $t$  у залежностях (1) і (2).

Одержано, що при відпалі неопроміненого зразка кремнію до 400 год при 600 °С (див. рис. 2) нахил кривої складає 1,7 – 1,9, тобто виявився близьким до показника степеня при  $t$  у рівнянні (1). Для зразків кремнію, опроміненних флюенсами  $10^{15}$  і  $5 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>, відповідний нахил зменшувався до 1. Після опромінювання зразків флюенсом  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup> цей показник зменшувався до 0,4.

Для неопроміненого зразка при 700 °С відпалі (див. рис. 2) залежність від часу відпалу  $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha'}{\alpha_t - \alpha'}$  мала нахил із значенням 1,7. Після опромінення флюенсом  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup> подібний нахил на кінетичній залежності зберігався до 30 год відпалу, а потім він зменшувався до 0,7 при подальшому відпалі. Зі збільшенням потоку опромінення спостерігався тільки один нахил, близький до 0,7.

При відпалі зразків кремнію, опроміненних флюенсом  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup>, при 800 °С (див. рис. 2) спостерігаються два нахили, що відповідають залежностям  $t^{1.8+2}$ ,  $t^{0.7+0.8}$ . Перший нахил спостерігається до 10 год нагрівання. При подальшому збільшенні флюенсу опромінення він зникає. Це, можливо, пов'язане з тим, що процеси, які за нього відповідають, протікають за дуже малий проміжок часу. У залежності  $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha'}{\alpha_t - \alpha'}$  від  $t$  залишається один нахил, близький до 1. Останнє дає підставу вважати, що процес преципітації кисню в кремнії наближається до гомогенного і рівняння (2) можна використовувати для визначення константи часу преципітації  $\tau$  [1].

Якщо вважати, що для опроміненого кремнію не змінюються параметри  $C$  (концентрація кисню в частинках SiO<sub>2</sub>),  $C'$  (розчинність кисню в кремнії при температурі обробки) та  $D$  (коефіцієнт дифузії кисню в кремнії), тоді значення концентрації преципітатів  $N$  можна отримати за допомогою рівняння (2), використовуючи попередньо визначене значення  $\tau$ :

$$N = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{C_p - C'}{C_0 - C'}\right)^{1/2} (3D\tau_0)^{-3/2}. \quad (3)$$

Порівняння значень  $N$ , вирахованих за експериментальними значеннями  $\tau$  в опроміненних нейтронами і неопроміненних (дані роботи [1] з відповідним вмістом кисню) зразках, показало, що при відпалі опроміненого кремнію при 700 °С величина в  $N$  може відрізнитися в 5 – 25 разів зі збільшенням флюенсу опромінення від  $10^{15}$  до  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>. При 800-градусному нагріві ця відмінність складає 5 – 14 разів.



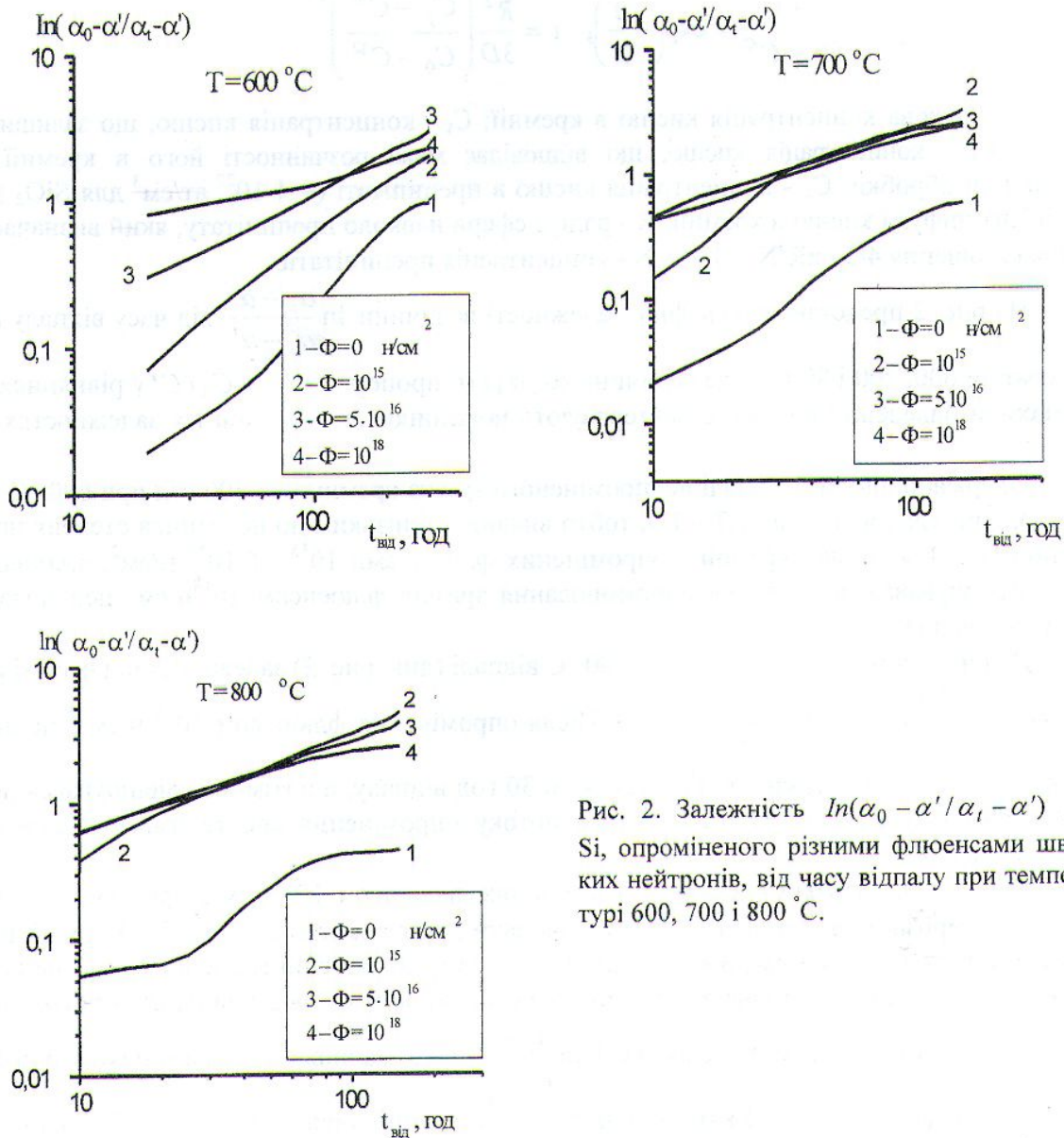


Рис. 2. Залежність  $\ln(\alpha_0 - \alpha' / \alpha_t - \alpha')$  для Si, опроміненого різними флюенсами швидких нейтронів, від часу відпалу при температурі 600, 700 і 800 °С.

Ефект прискорення преципітації надлишкового кисню в опроміненіх нейтронами зразках підтверджується результатами досліджень дефектів структури, що супроводжують преципітацію. На картинках вибіркового травлення спостерігається зростання концентрації дефектів на ранніх стадіях відпалу опроміненіх зразків кремнію.

Після відпалу неопроміненіх зразків при 600 °С дефекти не виявлені навіть після 126 год нагріву. У нейтронноопроміненіх зразках після 57 год відпалу виявились лише смуги напруження, пов'язані з шаруватим розподілом кисню в зразках кремнію вздовж напрямку  $\langle 100 \rangle$ . Ця температура недостатня для утворення дефектів, що супроводжують преципітацію надлишкового кисню в кремнії. Стягування атомів кисню супроводжується лише сильним напруженням ґратки кремнію.

У термообробленому протягом 50 год при 700 °С вихідному кремнії дефекти не виявлялися. В опроміненіх нейтронами зразках після подібної термообробки (700 °С) дефекти виявлено через 5 год відпалу ( $\Phi \approx 10^{18} \text{ н/см}^2$ ), 10 год ( $\Phi \approx 10^{16} \text{ н/см}^2$ ) та 15 год ( $\Phi \approx 10^{15} \text{ н/см}^2$ ).



При 800-градусній обробці неопромінених зразків дефекти не виявлено до 30 год відпалу. Після опромінення нейтронами дефекти виявляються через 5 – 17 год відпалу, залежно від флюенсу опромінення ( $10^{18} - 10^{15}$  н/см<sup>2</sup>). В опроміненому нейтронами зразку при найбільшому флюенсі спостерігалось зменшення концентрації дефектів при зростанні їх розмірів. Ефект, можливо, пов'язаний з явищем коалесценції: відпалом малих дефектів і збільшенням за їх рахунок інших дефектів.

Відомо [6], що в опроміненому швидкими нейтронами кремнії складні радіаційні дефекти типу областей розупорядкування відпалюються в дві стадії: при 400 та 700 °С. З метою виявлення впливу таких дефектів досліджено кінетику преципітації кисню при 1000 °С, коли швидкість преципітації кисню в кремнії максимальна, після попереднього відпалу опромінених зразків при 700 та 400 °С протягом 0,5 год.

У табл. 2 наведено дані часу  $t_n$  преципітації кисню в зразках Si, що перед високотемпературною (1000 °С) обробкою попередньо відпалювалися при 700 або 400 °С протягом 0,5 год, залежно від флюенсу опромінення.

Таблиця 2. Час 50%-ної преципітації кисню ( $t_n$ , год) в кристалах кремнію, відпалених при 1000 °С

Попередня термообробка (0,5 год)	Кремній неопромінений	Кремній опромінений	
		$\Phi = 10^{16}$ н/см <sup>2</sup>	$\Phi = 10^{19}$ н/см <sup>2</sup>
—	26	8,5	3
700 °С	12	9	2,5
400 °С	14,5	8,5	2,5

Наведені в таблиці дані свідчать про те, що такий попередній відпал опромінених кристалів не впливає на час преципітації кисню. Вплив складних дефектів типу областей розупорядкування не виявляється. У випадку неопромінених зразків спостерігається зменшення величини  $t_n$ . Ефект прискорення преципітації в таких зразках спричинений створенням при низькотемпературній обробці додаткових місць зародків преципітатів [1].

Зменшення часу преципітації кисню  $t_n$  від 26 до 3 – 8,5 год зумовлено зміною загальної концентрації наведених точкових радіаційних дефектів, тобто величиною флюенсу нейтронів. При порівнянні опромінених і неопромінених зразків можна вважати, що вплив радіаційних дефектів на преципітацію кисню переважає вплив термічних дефектів. Із цієї причини попередня термообробка при 400 та 700 °С не впливає на величину  $t_n$  при 1000-градусній обробці опромінених зразків.

### Аналіз результатів

Відомо, що швидкість введення дефектів при опроміненні кремнію швидкими нейтронами реактора складає 1 – 10 дефектів на нейтрон. У цьому випадку концентрація точкових дефектів радіаційного походження, що утворюються через розвал простих і складних радіаційних дефектів при термообробці опроміненого кремнію для використаних флюенсів опромінення ( $10^{15} \div 10^{18}$  н/см<sup>2</sup>) повинна бути більшою, ніж  $10^{15} \div 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Ці величини порівняно близькі або перевищують величину концентрації термічних точкових дефектів, що утворюються при термообробці кремнію при 600 – 800 °С і беруть участь у процесі преципітації кисню [1]. Цей факт дає підставу вважати, що співвідношення концентрації термічних і радіаційних дефектів зумовлює характер кінетики процесу



преципітації. До флюенсу опромінення  $5 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup> основний вплив на преципітацію кисню спричиняють термічні точкові дефекти. Вплив радіаційних дефектів проявляється тільки в скороченні інкубаційного періоду процесу преципітації [3], тобто в збільшенні числа місць зародження. Як наслідок цього маємо просто зсув кінетичної кривої  $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha'}{\alpha_t - \alpha'} = f(t)$  для

флюенсу  $10^{15}$  н/см<sup>2</sup> у бік менших годин відпалу. Збереження двох нахилів у цій залежності свідчить про те, що кінетика процесу в цьому випадку не змінюється порівняно з неопроміненим зразком. Зменшення нахилу та його єдине значення, що спостерігається при опроміненні кремнію флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  і  $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>, вказує на більший вплив радіаційних дефектів порівняно з термічними. При флюенсі опромінення  $5 \cdot 10^{16}$  н/см<sup>2</sup> процес преципітації наближається до гомогенного. Роль ростових преципітатів стає незначною. Подальше зменшення нахилу кінетичної кривої в сильно опромінених зразках можливе через неповний відпал радіаційних дефектів, що особливо проявляється при відпалі зразків при 600 °С.

### Висновки

1. При відпалі опроміненого нейтронами кремнію в межах температур 600 – 800 °С спостерігається скорочення тривалості початкового процесу преципітації кисню, який описується залежністю від часу  $\sim t^{1,8 \pm 2}$ , від 300 год (вихідний кремній) до кількох годин в опромінених зразках.

2. Дефекти структури, пов'язані з преципітацією кисню, виявляються при відпалі в опромінених зразках значно раніше в часі, ніж у вихідних зразках.

3. У сильно опромінених і термооброблених при 800 °С зразках спостерігається зменшення концентрації дефектів і збільшення їх розміру, що може бути пов'язано з явищем коалесценції.

4. В опроміненому нейтронами кремнії після відпалу при температурі 600 °С дефекти структури методом вибіркового травлення не виявляються.

5. Складні радіаційні дефекти типу областей розупорядкування суттєво не впливають на швидкість преципітації кисню в термообробленому при 1000 °С кремнії.

Автори вдячні М. Б. Пінковській за цінні зауваження по суті роботи.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Borghesi A.* Oxygen precipitation in silicon // *J. Appl. Phys.* - 1995. - Vol. 77(9). - P. 4170 - 4230.
2. *Gottlieb A.J., Oehrlein G.S., Corbett J.W.* Early Stage of Oxygen Clustering and its Influence on Electrical Behavior of silicon. Defects in semiconductors. - New York. - 1983. - P. 107 - 123.
3. *Гроза А.А., Литовченко П.Г., Николаева Л.Г. и др.* Распад пересыщенного твердого раствора кислорода в нейтронно-облученном кремнии // *ФТП.* - 1988. - Т. 22, вып. 12. - С. 2244.
4. *Гроза А.А., Варнина В.И., Литовченко П.Г. и др.* Структурно-фазовые превращения при термообработке облученного кремния и влияние их на электрофизические свойства и радиационную стойкость // *International Conference on Radiation Material Science, RM-90.* - Харьков. - 1990. - Т. 4. - С. 127 - 133.
5. *Гроза А.А., Круликовская М.П., Старчик М.И., Антоненко Р.С.* Поведение кислорода в монокристаллическом кремнии при высокотемпературной обработке в  $\gamma$ -поле // *ФТП.* - 1991. - Т. 25, вып. 10. - С. 1821 - 1824.
6. *Гроза А.А., Хиврич В.И.* Околокраевое поглощение в кремнии, облученном нейтронами и 1,5 МэВ электронами // *ФТП.* - 1979. - Т. 13, вып. 5. - С. 870 - 874.



**ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ, ВЫРАЩЕННОМ ПО ЧОХРАЛЬСЬКОМУ, ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ**

**В.И. Варнина, А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, Л.С. Марченко,  
М.И. Старчик, Г.Г. Шматко, В.Ф. Ластовецкий**

Методами ИК спектроскопии и избирательного травления исследована скорость преципитации кислорода в облученном нейтронами кремнии в зависимости от величины флюенса нейтронов ( $10^{15} - 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>) и температуры отжига кремния (600 - 1000 °С). Получено ускорение преципитации кислорода в облученных кристаллах при всех температурах отжига. Показано, что основным фактором ускорения являются наведенные радиационные дефекты, концентрация которых определяется флюенсом облучения.

**INFLUENCE OF NEUTRON IRRADIATION ON THE DEFECT CREATION IN THERMALLY TREATED Cz SILICON**

**V.I. Varnina, A.A. Groza, P.G. Litovchenko, L.S. Marchenko,  
M.I. Starchik, G.G. Shmatko, V.F. Lastovetsky**

Oxygen precipitation in neutron irradiated and thermally treated silicon crystals has been studied varying neutron fluence ( $10^{15} - 10^{19}$  n/cm<sup>2</sup>) and annealing temperature (600 - 1000 °C). IR spectroscopy and selective etching were used for the investigation. It had been found that precipitation process was accelerated in irradiated silicon in wide temperature range. The precipitation rate has become weakly dependent on annealing temperature with fluence increasing above  $10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>. These effects clearly show the main role of radiation point defects in the oxygen precipitation.