

СТРУКТУРНІ ТА ЕЛЕКТРООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНІЮ ПІСЛЯ НЕЙТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ Й ТЕРМООБРОБКИ

М. І. Старчик, А. А. Гроза, Л. О. Матвєєва¹, В. І. Варніна, Р. Ю. Голіней¹,
П. Г. Литовченко, Г. Г. Шматко

¹Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ

Методом трансмісійної електронної мікроскопії досліджено процеси утворення дефектів структури, що супроводжують преципітацію кисню після нейтронного опромінення ($10^{15} - 10^{19}$ н/см²) і високотемпературної обробки (800 - 1000 °С) у кремнії, вирощеному методом Чохральського. Виявлено вплив трансформованих дефектів на електрооптичні властивості кремнію.

Для кремнію, вирощеного методом Чохральського, основним фактором, який визначає зміну електричних, оптичних та структурних властивостей, є домішка кисню. При відпалі кремнію утворюються електрично активні комплекси з участю кисню (термодонори) або частинки нової фази (SiO_x). Останні можуть стягувати небажані домішки з об'єму кремнію, що використовується в технології виготовлення інтегральних схем (гетерування домішок). Із зростанням вимог до зменшення розмірів елементів інтегральних схем виникає необхідність у контрольованому введенні киснево-кремнієвих комплексів (преципітатів) у кремнії.

Метою роботи було дослідження процесу утворення дефектів структури, що супроводжують преципітацію кисню після нейтронного опромінення й високотемпературної обробки кремнію, вирощеному методом Чохральського, а також виявлення впливу цих дефектів на електрооптичні властивості приповерхневих шарів.

Використання опромінення нейтронами дозволяє отримувати однорідно легований або сильно компенсований кремній для виготовлення мікроелектронних приладів.

Преципітація кисню вивчалася при термообробці кремнію при 800 – 1000 °С після опромінення швидкими нейтронами реактора флюенсами $10^{15} \div 10^{19}$ н/см². Досліджувався кремній n- і р-типів із вмістом розчиненого кисню $(4 - 9) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Тип, розмір і концентрація дефектів вивчалися за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії [1]. Дослідження проведено на електронному мікроскопі BS 613 “Tesla” з максимальною напругою 100 кВ.

Для дослідження електрооптичних властивостей кремнію з кисневокремнієвими преципітатами використано метод модуляційної спектроскопії електровідбиття. Цей метод характеризується значно вищою чутливістю порівняно з класичною спектроскопією [2]. Виміри спектрів електровідбиття проведено електролітичним методом [3] при кімнатній температурі в неполяризованому світлі в спектральній області прямого краю поглинання кремнію 3 – 3,8 еВ. Спектральна роздільна здатність складала 3 меВ. Різнопольярні спектри електровідбиття проаналізовано за допомогою слабопольової теорії з використанням триточкового методу [4] для визначення енергії переходу E_g (ширини забороненої зони) та феноменологічного параметра розширення Γ . Цей параметр характеризує розсіювання збуджених світлом носіїв заряду на дефектах структури. У випадку однополярної форми спектра E_g визначалася з енергетичного положення максимуму сигналу електровідбиття, а Γ – з напівширини спектральної смуги.

На ранніх стадіях відпалу неопроміненого кремнію при 1000 °С (10 - 20 год) на електронних мікрофотографіях виявлено скупчення центрів напруження та дислокацій, що їх супроводжують. Після 50 год відпалу (рис. 1, б) спостерігалось, що центри напруження – це пластинкові преципітати. Їх формування починалось з утворення зіркоподібних дендритів. Форма пластинкових преципітатів була прямокутною для площини (111) або ромбічною –

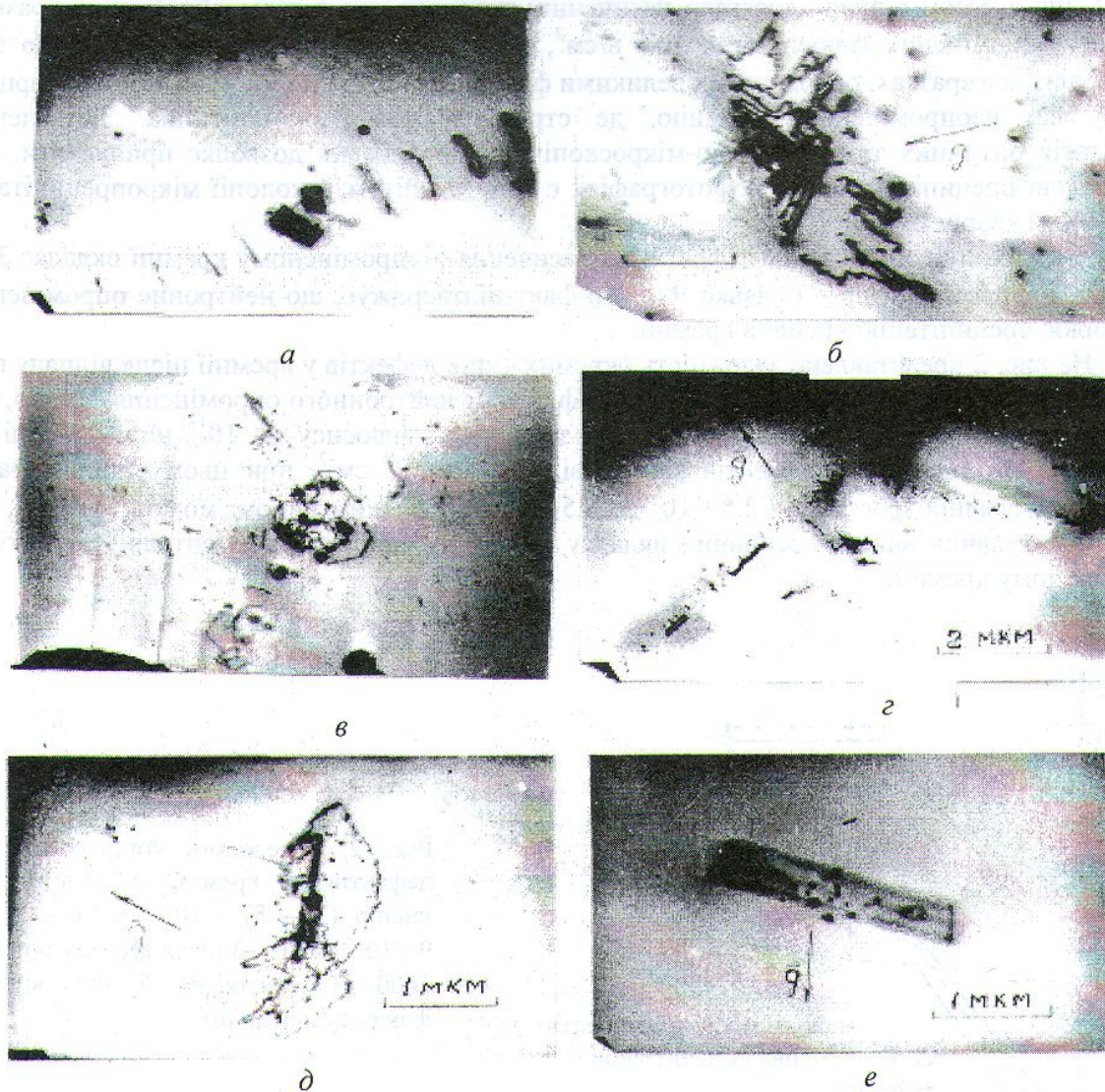


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні мікрофотографії дефектів у кремнії після відпалу при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 50 год (а, б), 120 год (в, г) і після опромінення нейтронами $\Phi = 2 \cdot 10^{19}\text{ н/см}^2$ та відпалу при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год (д), $\Phi = 2,5 \cdot 10^{17}\text{ н/см}^2$ та відпалу протягом 6 год (е).

для (110). Дислокації, які супроводжують преципітати, знімають механічні напруження, що виникають за рахунок різниці об'ємів фази SiO_x (пластинкові преципітати) і матриці кремнію. Об'єм фази SiO_x ($x \leq 2$) вдвічі більший за об'єм кремнієвої матриці, тому в кремнії виникають внутрішні механічні напруження стиску [5]. При даній тривалості відпалу, крім пластинкових преципітатів, спостерігалось формування ще одного виду нової фази – колоній із мікропреципітатів і сегментів дислокаційних петель, що їх оточують (рис. 1, б). Після 70 год відпалу кремнію спостерігалось збільшення розмірів колоній мікропреципітатів і часткове розчинення сформованих пластинкових преципітатів. На місцях останніх спостерігалися колонії мікропреципітатів. Відпал протягом 120 год при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводив лише до збільшення розміру колоній приблизно до 10 - 12 мкм (рис. 1, в, г).

В опромінених нейтронами зразках кремнію вже після перших годин відпалу при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігалось, що основні дефекти – це колонії мікропреципітатів і дефекти пакування. Пластинкові преципітати не спостерігались. Приведені нами раніше [6] дослідження спектрів поглинання в області $1000 - 1300\text{ см}^{-1}$ на зразках кремнію, відпалених при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, після завершення в них процесу преципітації (зменшення концентрації міжвузло-

вого кисню з часом відпалу досягало насичення) показали, що в термооброблених зразках кремнію, опромінених флюенсом $< 10^{16}$ н/см², кисневокремнієвою фазою переважно був кристобаліт, а в зразках, опромінених великими флюенсами $> 10^{19}$ н/см², – аморфний кварц на відміну від неопроміненого кремнію, де структура фаз різноманітніша. Зіставлення результатів оптичних та електронно-мікроскопічних досліджень дозволяє припустити, що пластинкові преципітати на мікрофотографіях є кристобалітом, а колонії мікропреципітатів – аморфним кварцем.

Час виходу концентрації дефектів на насичення в опромінену кремнію складає 30 - 40 год, у неопромінену – близько 90. Цей факт підтверджує, що нейтронне опромінення прискорює преципітацію кисню в кремнії.

На рис. 2 представлено залежність окремих типів дефектів у кремнії після відпалу при 1000 °С протягом 6 год залежно від величини флюенсу нейтронного опромінення. Видно, що загальна концентрація дефектів зростає при збільшенні флюенсу до 10^{16} н/см², а далі не змінюється. Концентрація дефектів зросла від 10^7 до 10^8 см⁻², при цьому концентрація дефектів пакування зростає від $2,5 \cdot 10^6$ до $8,5 \cdot 10^7$ см⁻². Таким чином, можна вважати, що дефекти пакування вносять основний вклад у зростання загальної концентрації дефектів в опромінену кремнію.

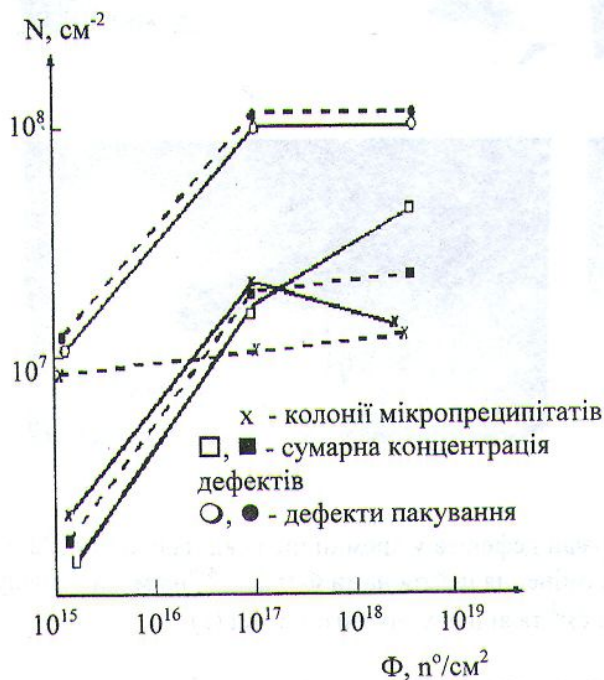


Рис. 2. Залежність концентрації дефектів в кремнії з вмістом кисню $(7 - 8) \cdot 10^{17}$ см⁻³ (—) і $9 \cdot 10^{17}$ см⁻³ (----) після відпалу при 1000 °С протягом 6 год від флюенсу нейтронів.

Електрооптичні дослідження показали, що неопромінені зразки кремнію мали різнополярну форму сигналу спектрів електровідбиття, яка відповідає спектрам р-типу кремнію з параметрами $E_g = 3,41$ еВ та $\Gamma = 220$ меВ. Після відпалу неопромінених зразків при 800 °С (170 год) форма спектра залишалась різнополярною, проте параметри змінились – $E_g = 3,39$ еВ та $\Gamma = 110$ меВ, що відповідає структурно досконалішій поверхні та збільшенню рухливості носіїв заряду вдвічі [7].

Після опромінення дозою 10^{15} н/см² спостерігалася однополярна форма спектра електровідбиття з позитивною фазою ($\frac{\Delta R}{R} > 0$). Після відпалу зразка однополярна форма спектра зберігалась, а параметр розширення незначно зменшився (від 120 до 115 меВ). Енергія переходу також змінилася порівняно з вихідним (неопроміненим та невідпаленим) зразком і складала відповідно 3,36 та 3,38 еВ для невідпаленого й відпаленого зразків після опромінення. Зменшення ширини забороненої зони невідпалених зразків свідчить про

наявність внутрішніх механічних напружень розтягування, що виникають при опроміненні внаслідок появи вакансійних комплексів, а після термообробки частково релаксують за рахунок появи преципітатів SiO_x , які призводять до напружень стиску.

Зміна форми спектра електровідбиття зумовлена зміною електронних властивостей кремнію після нейтронного опромінення. Зразки як n-, так і р-типів кремнію після опромінення набувають провідність, близьку до власної [8], спектри електровідбиття від власного напівпровідника демонструють однополярну форму спектра [9], що й спостерігалось. Параметр розширення суттєво зменшився ще до відпалу порівняно з вихідним зразком, що свідчить про упорядкування дефектної структури, пов'язаної з неоднорідним розподілом флуктуацій кисню в об'ємі кремнію.

При збільшенні флюенсу опромінення до 10^{16} і 10^{18} н/см² сигнали електровідбиття не спостерігалися. Вони рееструвалися лише після відпалу опроміненних зразків і мали однополярну форму спектра з протилежною фазою (негативною $\frac{\Delta R}{R} < 0$) порівняно зі

зразком, опроміненим флюенсом 10^{15} н/см² (рис. 3). Відсутність сигналу свідчить про велику розупорядкованість структури кремнію й появу хвостів густини станів після опромінення, які зменшуються внаслідок термообробки [10]. З рис. 3 видно, що збільшення флюенсу опромінення приводить до зменшення інтенсивності сигналу електровідбиття відпалених зразків. Зміна фази сигналу та зменшення його інтенсивності пов'язана зі збільшенням розміру преципітатів SiO_x і, як наслідок, збагаченням кремнію електронами на межі поділу Si - SiO_x [11 - 12].

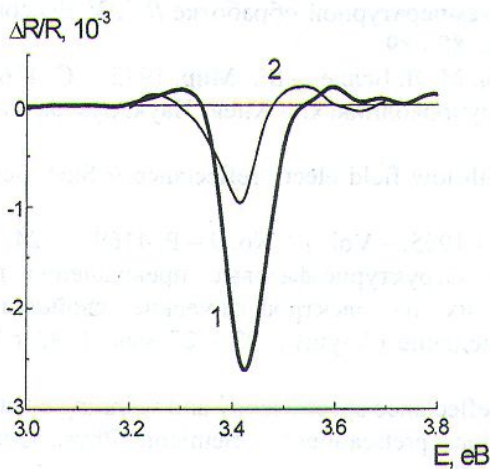


Рис. 3. Спектри електровідбиття нейтронноопроміненних і відпалених при 800 °С зразків кремнію: 1 – флюенс 10^{16} н/см²; 2 – флюенс 10^{18} н/см².

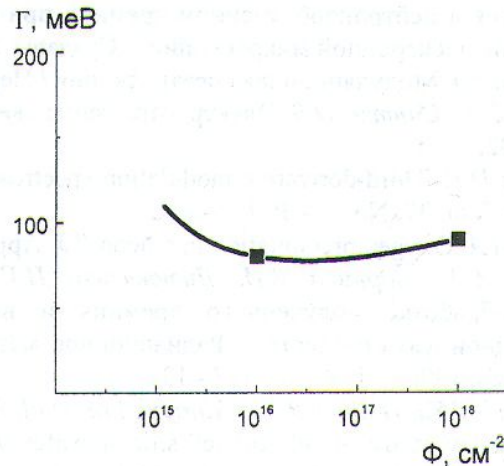


Рис. 4. Залежність параметра розширення спектрів електровідбиття зразків кремнію, відпалених при 800 °С від флюенсу опромінення.

На рис. 4 наведено залежність параметра розширення (напівширини смуги електровідбиття) від флюенсу опромінення після відпалу зразків. Можна бачити, що параметр розширення зменшується при зростанні флюенсу опромінення до 80 меВ. Це означає збільшення рухливості носіїв заряду за рахунок зменшення дефектності поверхні кремнію [13]. Видно також, що зменшення параметра розширення виходить на насичення при флюенсі опромінення 10^{16} н/см². При цьому ширина забороненої зони майже не змінюється при збільшенні флюенсу опромінення (3,4 та 3,41 еВ) і досягає значення, яке характерне для вихідного зразка, проте у вихідному неопроміненому зразку спостерігається різнополярний спектр електровідбиття. Ширина забороненої зони майже не змінюється при великих флюенсах опромінення при високотемпературній обробці внаслідок утворення дефектів

пакування, які приводять до механічних напруг розтягування в кремнії й збільшення розмірів преципітатів SiO_x , наявність яких приводить до механічних напруг стиску. Механічні напруги різного знаку компенсують одна одну, деформаційний потенціал зменшується, і внаслідок цього зменшується параметр розширення.

Таким чином, основні особливості утворення дефектів структури, що супроводжують преципітацію кисню в опромінену кремнії при високотемпературній обробці, такі: а) скорочення часу утворення дефектів порівняно з неопроміненим кремнієм; б) не виявлено пластинкових преципітатів при опроміненні кремнію флюенсом більшим 10^{16} н/см²; в) утворення колоній з дрібнодисперсних частинок уже в перші години відпалу опроміненого кремнію; г) переважне утворення дефектів пакування, концентрація яких зростає з часом відпалу й флюенсом опромінення.

У роботі вперше застосовано метод модуляційної спектроскопії електровідбиття для визначення електрооптичних властивостей нейтроноопроміненого кремнію з киснево-кремнієвими преципітатами кисню після високотемпературної обробки. Показано, що спектри електровідбиття корелюють з трансформацією дефектів структури після опромінення й відпалу, що позначається на ширині забороненої зони та величині феноменологічного параметра розширення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Литовченко П.Г., Старчик М.И., Шевцов-Казмирчук К.М. Кинетика накопления структурных дефектов в нейтронооблученном кремнии при высокотемпературной обработке // XIV Всесоюз. конф. по электронной микроскопии. - Суздаль, 1990. - С. 88 - 89
2. Кардона Э. Модуляционная спектроскопия / Пер. с англ. М. Л. Белле. - М.: Мир, 1972. - С. 416.
3. Тягай В.А., Снитко О.В. Электроотражение света в полупроводниках. - Киев: Наук. думка, 1980. - С. 302.
4. Aspnes D.E. Third-derivative modulation spectroscopy with low field electroreflectance // Surf. Sci. - 1973. - Vol. 37, No. 2. - P. 418 - 442.
5. Borgesi A. Oxygen precipitation in silicon // J. Appl. Phys. - 1995. - Vol. 77, No. 9. - P. 4169 - 4224.
6. 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 // Радиационное материаловедение (Алушта, 22 - 25 мая, 1990 г.). - Харьков, 1990. - Т. 4. - С. 127 - 133.
7. Gorbach T.Ya, Holiney R.Yu., Matiyuk I.M. et al. Electroreflectance spectroscopy and scanning electron microscopy study of microrelief silicon wafer with various pretreatment // Semicon. Phys., Quant. Electron. & Optoelectron. - 1998. - Vol. 1, No. 1. - P. 66 - 70.
8. Конозенко И.Д., Семенюк А.К., Хиврич В.И. Радиационные эффекты в кремнии. - Киев: Наук. думка, 1974. - С. 200.
9. Гарбар И.П., Матвеева Л.А., Митин В.Ф. и др. Сильно легированные и сильно компенсированные гетерозпитаксиальные пленки германия // ФТП. - 1987. - Т. 21, вып. 3. - С. 393 - 399.
10. Гроза А.А., Хиврич В.И. Околокраевое поглощение в кремнии, облученном нейтронами и 1,5 МэВ электронами // ФТП. - 1979. - Т. 13, № 5. - С. 870 - 874.
11. Венгер Е.Ф., Горбач Т.Я., Матвеева Л.А., Свечников С.В. Спектроскопия электроотражения, электронная зонная структура и механизм видимой фотолюминесценции анизотропно травленого кремния // ЖЭТФ. - 1999. - Т. 116, вып. 5(11). - С. 1750 - 1761.
12. Holiney R.Yu., Fedorenko L.L., Matveeva L.A. et al. Electroreflectance of porous layers obtained by stain etching of laser modified silicon // J. Phys. Appl. Phys. D. - 2000. - Vol. 33. - P. 2875 - 2879.
13. Holiney R.Yu., Matveeva L.A., Venger E.F. Investigation of the undersurface damaged layers in silicon wafer // Semicond. Phys., Quant. Electron. & Optoelectron. - 1999. - Vol. 2, No. 4. - P. 10 - 12.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ

М. И. Старчик, А. А. Гроза, Л. А. Матвеева, В. И. Варнина, Р. Ю. Голиней,
П. Г. Литовченко, Г. Г. Шматко

Методом трансмиссионной электронной микроскопии исследованы процессы образования дефектов структуры, сопровождающих преципитацию кислорода после нейтронного облучения ($10^{15} - 10^{19}$ н/см²) и высокотемпературной обработки (800 – 1000 °С) кремния, полученного методом Чохральского. Обнаружено влияние трансформации дефектов на электрооптические свойства кремния.

STRUCTURAL AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF THE SILICON AFTER NEUTRON IRRADIATION AND HIGH TEMPERATURE TREATMENT

M. I. Starchyk, A. A. Groza, L. A. Matveeva, V. I. Varnina, R. Yu. Holiney,
P. G. Lytovchenko, G. G. Shmatko

The process of the defect formation, supporting oxide precipitation after neutron irradiation ($10^{15} - 10^{19}$ n/cm²) and high temperature treatment (800 - 1000 °C) of Cz silicon wafers was investigated by the transmission electron microscopy. The influence of defect transformation on electrooptical silicon properties were studied.

Надійшла до редакції 15.03.01

