

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ОТЖИГА НА СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ГЕРМАНИЕМ

Итальянцев А. Г., Курбаков А. И., Мордкович В. Н.,
Рубинова Э. Э., Темпер Э. М., Трунов В. А.

Исследовалось влияние облучения большими дозами нейтронов $[(0.2 \div 2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}]$ и изохронного отжига ($200\text{—}750^\circ\text{C}$) на оптические и структурные свойства Si, легированного Ge [концентрация Ge $(0.5 \div 3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$]. Показано, что присутствие Ge в Si (в особенности при больших концентрациях) замедляет генерацию дивакансий и изменяет характер их отжига, замедляет отжиг дефектов, ответственных за краевое поглощение и деформационный пик в облученном Si, замедляет генерацию суперкластеров, образующихся в результате облучения и отжига. Делается вывод, что упругие напряжения, возникающие в Si из-за присутствия атомов Ge, уменьшают концентрацию вакансий, возникающих при облучении в области каскада соударений, и способствуют накоплению междоузельных атомов в кристалле Si.

В [1-3] было показано, что присутствие полей механических напряжений в решетке кремния оказывает существенное влияние на процессы образования и отжига радиационных дефектов. В этих работах источник упругих напряжений был сосредоточен вблизи поверхности кристалла, и соответственно величина и знак напряжений изменялись по координате, нормальной к поверхности.

Между тем представляет несомненный интерес изучение особенностей радиационных эффектов в кристалле полупроводника, содержащего внутренние локальные центры механических напряжений. Такой системой является, например, кремний, легированный изовалентной примесью — германием. Ковалентный радиус атома Ge больше, чем атома Si, и замещение атомов Si в узлах решетки атомами Ge приводит к возникновению источников напряжений. При этом величина и характер механических напряжений в объеме кристалла зависят от концентрации германия c [4].

В [4] было показано, что по характеру влияния Ge на структурное совершенство Si кристаллы можно разделить на три группы. В первой из них ($c < c_1$) атомы Ge являются невзаимодействующими локальными источниками напряжений. При $c_1 < c < c_2$ в решетке появляются сильные упругие напряжения, что обусловлено, видимо, как перекрытием локальных упругих полей, созданных атомами Ge, так и начинающимся процессом кластеризации Ge. При $c > c_2$ рост напряжений приводит к появлению малоугловых границ. В соответствии со сказанным можно ожидать различия радиационных эффектов в Si с разной концентрацией Ge.

В нашей работе изучалось влияние нейтронного облучения и отжига на оптические и структурные свойства Si(Ge). Облучению подвергался Si обоих типов проводимости, выращенный в направлении [100] методом Чохральского, с удельным сопротивлением 20 Ом·см, концентрацией кислорода $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Легирование германием осуществлялось из расплава при выращивании кристаллов. Концентрация Ge определялась методом нейтронно-активационного анализа. Исследовались образцы с c , равной $5 \cdot 10^{19}$ ($c < c_1$), $2 \cdot 10^{20}$ и $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($c_1 < c < c_2$), а также Si, не содержащий Ge. Мы намеренно не исследовали образцы с $c > c_2$, так как содержащиеся в таких кристаллах малоугловые гра-

ницы, будучи мощными стоками для точечных дефектов, способны затухать при облучении влияние упругих полей, создаваемых атомами Ge в Si. Облучение проводилось в реакторе ВВР-М при температуре 60 °С. Доза облучения (по тепловым нейтронам) изменялась в диапазоне $\Phi = 2 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, $R_{\text{Cd}} \sim 7$. Изохронный отжиг осуществлялся на воздухе при $T_{\text{отж}} = 200 - 750 \text{ °С}$ по 30 мин при каждой выбранной температуре, характерной для исчезновения или перестройки радиационных дефектов определенной природы в облученном нейтронами кремнии.

На облученных и подвергнутых отжигу образцах измерялись спектры инфракрасного поглощения в диапазоне длин волн от 2 до 25 мкм. Исследования проводились при температуре жидкого азота с помощью спектрографа UR-20 по двухканальной схеме измерений.

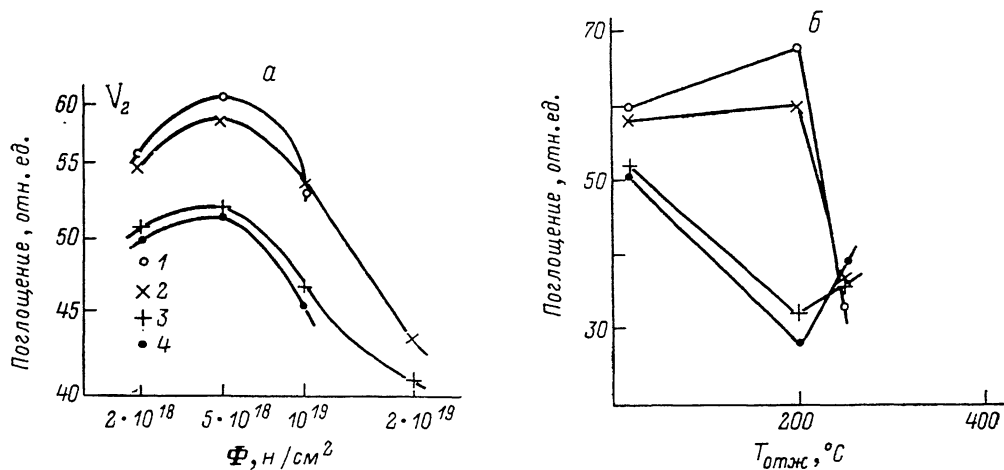


Рис. 1. Поглощение, обусловленное дивакансиями, в SiGe.

а — зависимость поглощения от интегрального потока нейтронов после облучения; б — зависимость поглощения от температуры отжига. $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; с: 10^{-20} , см^{-3} : 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 2, 4 — 3.

Результаты эксперимента. Как известно [5, 6], в спектре поглощения Si, выращенного методом Чохральского, после облучения большими интегральными потоками тепловых и быстрых нейтронов наиболее характерными полосами являются дивакансионная (3.6, 3.45, 3.3 мкм), полоса, связанная с А-центром (12 мкм), так называемый «деформационный пик» (серия полос в области 17—25 мкм), неселективное поглощение в диапазоне 2—4 мкм («краевое поглощение») и возникающее при отжиге сложное поглощение в области 4.5—14.5 мкм (поглощение на суперкластерах). Рассмотрим зависимость соответствующих спектров поглощения от условий эксперимента (с, Φ , $T_{\text{отж}}$).

А - ц е н т р. Проведенные исследования показали, что образование и отжиг А-центров (комплексов вакансия—кислород) в Si(Ge) практически не зависят от концентрации германия при ее указанных выше значениях. Проявляющийся отрицательный отжиг в области $T_{\text{отж}} = 200 - 250 \text{ °С}$ характерен для А-центров при нейтронном облучении [6]. После отжига при 400 °С А-центры в Si(Ge) исчезают полностью.

Д и в а к а н с и я (V_2). На рис. 1 приведены зависимости поглощения, обусловленного V_2 , введенными нейтронным облучением в Si с различным содержанием Ge, а также изменения этого поглощения при отжиге от интегрального потока нейтронов. Как видно из рисунка, непосредственно после облучения наличие Ge в решетке Si с $c < c_1$ практически не влияет на рассматриваемое поглощение (рис. 1, а, кривые 1, 2). Однако при $c > c_1$ это поглощение существенно уменьшается (рис. 1, а, кривые 3, 4). Такая ситуация характерна для всего диапазона исследованных интегральных потоков облучения. Концентрация вводимых облучением поглощающих центров меняется нелинейно с Φ : имеет колоколообразную форму с одинаковой для всех с точкой перегиба. На рис. 1, б приведены данные о дивакансионном поглощении после облучения $\Phi = 5 \times$

$\times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и отжига. Как видно из рисунка, отжиг при 200°C приводит к существенному росту дивакансионного поглощения в Si без Ge (кривая 1) и весьма значительному уменьшению его в Si с $c \geq c_1$ (кривые 3, 4). Для отжига при 250°C характерны уменьшение дивакансионного поглощения в Si с $c < c_1$ (кривые 1, 2) и появление отрицательного отжига в Si с $c > c_1$ (кривые 3, 4). Отметим, что такой характер отжига тождествен для всех исследованных интегральных потоков облучения. Полностью дивакансии, как и А-центры, отжигаются при $T_{\text{отж}} = 400^\circ \text{C}$.

Краевое поглощение. Эта спектральная полоса обусловлена рассеянием света на радиационных дефектах [6]. Наши экспериментальные данные показывают, что краевое поглощение велико, растет с увеличением интегрального потока облучения и слабо чувствительно к присутствию атомов германия в решетке Si. Однако в температурной области $200\text{--}250^\circ \text{C}$ отжиг этого погло-

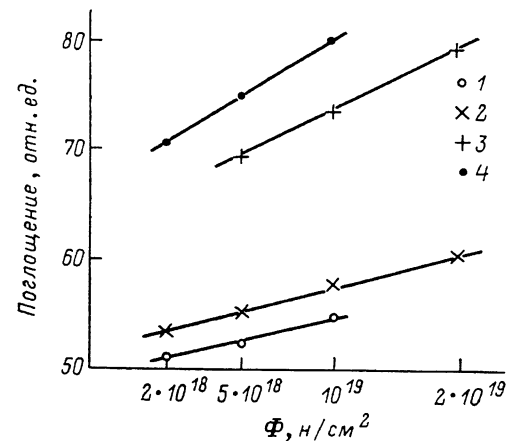


Рис. 2. Зависимости краевого поглощения в Si_{Ge} от интегрального потока нейтронов после отжига при 250°C .

$\nu = 5000 \text{ см}^{-1}$; $c \cdot 10^{-20}$, см^{-3} : 1 — 0, 2 — 0,5, 3 — 2, 4 — 3.

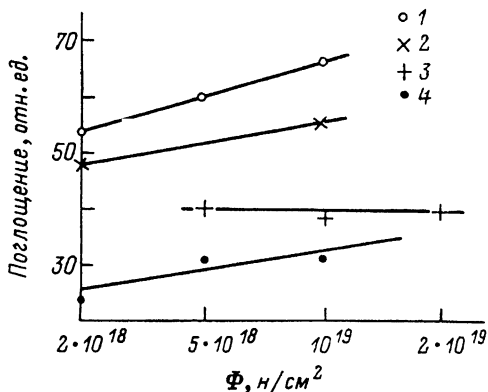


Рис. 3. Зависимость одной из полос ($\nu = 712 \text{ см}^{-1}$) поглощения сверхкластера от интегрального потока нейтронов.

$T_{\text{отж}} = 500^\circ \text{C}$; $c \cdot 10^{-20}$, см^{-3} : 1 — 0, 2 — 0,5, 3 — 2, 4 — 3.

щения происходит менее эффективно в Si с $c > c_1$ (рис. 2). Этот факт коррелирует с отмеченным ранее сдвигом температуры отжига дивакансионных полос в сторону более высоких температур в таких же образцах. При $T_{\text{отж}} = 400^\circ \text{C}$, когда полностью отжигаются А-центры и дивакансии, рассматриваемое поглощение слабо зависит от концентрации германия. При дальнейшем повышении $T_{\text{отж}}$ краевое поглощение возрастает (относительно его величины для $T_{\text{отж}} = 400^\circ \text{C}$).

Деформационный пик. На поглощение в области деформационного пика сразу после облучения присутствие атомов германия влияет слабо. Обнаружено, что наличие Ge в решетке Si замедляет отжиг дефектов, вызывающих это поглощение, тем сильнее, чем выше c .

Суперкластеры. Известно [6], что при отжиге в температурном интервале $400\text{--}500^\circ \text{C}$ в Si, облученном большой дозой нейтронов при $T_{\text{обл}} \approx 60^\circ \text{C}$, наблюдается сложное поглощение в области длин волн $4.5\text{--}14.5 \text{ мкм}$, содержащее около 20 селективных полос на фоне огибающей. На рис. 3 приведены зависимости интенсивности одной из полос этого поглощения от интегрального потока облучения после отжига при $T_{\text{отж}} = 500^\circ \text{C}$. При такой температуре рассматриваемое сложное поглощение сформировано полностью, проявляется с наибольшей интенсивностью и наиболее детально. Приведенные результаты показывают, что при использованных интегральных потоках облучения интенсивность поглощения (а следовательно, и концентрация формирующихся в процессе отжига сложных комплексов дефектов) уменьшается (и весьма ощутимо) с ростом концентрации атомов германия в решетке Si. Такая зависимость коррелирует с поведением дивакансий в Si(Ge).

Обсуждение результатов. Выше было показано, что присутствие атомов Ge в решетке кремния явно сказывается на оптических свойствах облученного Si (Ge). Обсудим возможные механизмы этих эффектов.

Принято считать, что устойчивые радиационные эффекты в кремнии возникают в результате вторичных процессов дефектообразования [7]. Взаимодействие бомбардирующих нейтронов с атомами Si вызывает каскад столкновений, образовавшаяся при этом разупорядоченная область, содержащая высокую концентрацию вакансий и смещенных атомов, неустойчива, вакансии V и междоузельные атомы J рекомбинируют, мигрируют из области каскада, участвуют в квазихимических реакциях как в области каскада, так и вне ее.

Обнаруженное уменьшение концентрации дивакансий в зависимости от содержания Ge в облученном нейтронами Si указывает, очевидно, на уменьшение концентрации свободных вакансий, что, в принципе, может произойти по разным причинам. С одной стороны, из-за локальных упругих напряжений, создаваемых атомами Ge, условия рекомбинации и пространственного разделения V и J в области каскада столкновений в Si (Ge) должны существенно отличаться от этих же условий для обычного Si, что может привести к различию в концентрациях V и J в Si и Si (Ge) в области каскада.¹ С другой стороны, концентрация свободных V может измениться за счет захвата их атомами Ge [10] при диффузии V из области первичного каскада. Нам представляется, однако, что уменьшение концентрации V (и, как следствие, V_2) обусловлено преимущественно первой из названных возможностей.

В самом деле, из рис. 1, а следует, что, несмотря на различие величин концентрации V_2 в Si с разной c , дозовые зависимости концентрации V_2 имеют максимум при одной и той же дозе нейтронов. Доза, при которой концентрация V_2 достигает максимума, соответствует, на наш взгляд, моменту диффузионного перекрытия дефектов, рожденных в различных каскадах столкновений (т. е. ситуации, когда среднее расстояние между областями каскадов становится соизмеримым с эффективной диффузионной длиной свободных V). Уменьшение концентрации V_2 при больших дозах облучения естественно связать с повышением вероятности протекания квазихимических реакций V_2 со свободными V (уменьшение V_2 в результате такого процесса при повышении дозы облучения наблюдалось, например, в [7]). Если бы свободные V взаимодействовали с атомами Ge при диффузии из области каскада, следовало бы ожидать, что максимальное значение концентрации V_2 достигалось бы в Si(Ge) при разных дозах облучения (доза, соответствующая $V_{2\max}$, должна была бы возрастать с ростом c). Коль скоро эксперимент показал независимость $V_{2\max}$ от c , остается предположить, что изменение концентрации свободных V происходит непосредственно в области каскада столкновений.

Подтверждением этого служат и данные о краевом поглощении в облученном Si (Ge). Выше отмечалось, что такое поглощение очень слабо зависит от c . Это означает, что изменение c практически не сказывается на геометрических размерах вторичных областей разупорядочения [11]. Эксперимент показал также, что концентрация А-центров (комплексов кислород—вакансия) не зависела от c и определялась лишь дозой облучения. Это означает, что при использованных нами дозах нейтронного облучения концентрация свободных V (даже в Si с максимальной концентрацией Ge) не является лимитирующим фактором в их реакции с атомами кислорода.

Коль скоро легирование Si атомами Ge вызывает уменьшение концентрации свободных V в облученном Si, это должно привести к повышению концентрации дефектов междоузельной природы, тем большому, чем выше c . Экспериментально это подтверждается сильным уменьшением поглощения на частоте 712 см^{-1} с ростом c в образцах Si(Ge), подвергнутых облучению и отжигу (рис. 3). В [6] было показано, что величина такого поглощения тем меньше, чем выше концентрация междоузельных дефектов в облученном нейтронами Si.

¹ В исследованных нами образцах Si (Ge) концентрация ^6Li превосходила величину средней концентрации дефектов N в каскаде смещений в облученном нейтронами Si ($N \sim 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ по данным [8]). В то же время в [9] показано, что при условии $c_{\text{примесей}}/N_1 < 1$ природа области повреждений заметно изменяется.

Кроме того, предположение о накоплении междоузельных дефектов при облучении Si(Ge) позволяет объяснить особенности изменений концентрации V_2 при отжиге. Из рис. 1, б видно, что характер отжига в образцах Si(Ge) с c , меньшей и большей c_1 , резко различен. При $c < c_1$ отжиг при $T=200$ °C демонстрирует хорошо известное из литературы возрастание концентрации V_2 . В то же время при $c > c_1$ при таком же отжиге обнаружено резкое уменьшение V_2 . Естественно, что накопление избыточных междоузельных дефектов при облучении должно быть тем сильнее, чем выше c . В [12] было показано, что нагрев при $T=200$ °C вызывает распад междоузельных дефектов в Si. Значит, при этом возрастает вероятность реакций V_2 и J , ведущая к уменьшению концентрации V_2 .

Подчеркнем, что эффекты, обусловленные присутствием Ge в облученном Si, особенно сильны, когда начинается кластеризация Ge и локальные упругие поля, создаваемые атомами Ge в решетке Si, начинают перекрываться. Это приводит не только к изменению кинетики накопления и отжига радиационных дефектов, но и к определенному изменению их свойств, в частности к повышению термостабильности. С ростом концентрации германия резко замедляется отжиг разупорядоченных областей, рассеяние света которыми обуславливает краевое поглощение (рис. 2). Кроме того, при $c > c_1$ отрицательный отжиг дивакансий наблюдается при более высоких температурах, что свидетельствует о более высокой термостабильности дефектов типа V_2 в таком материале (рис. 1, б).

Таким образом, можно заключить, что легирование Si высокой концентрацией атомов Ge резко изменяет поведение вакансий и междоузельных атомов в области каскада смещений, что, в частности, проявляется в уменьшении концентрации свободных вакансий, диффундирующих из области каскада и участвующих в квазихимических реакциях.

Кроме того, существует критическое значение концентрации германия в кремнии $c_1=5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, превышение которой резко изменяет характер накопления и отжига радиационных дефектов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Титов В. В. — Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова, № ИАЭ-3774/11. М., 1983. 48 с.
- [2] Барышников Д. А., Жукова Г. А., Мордкович В. Н. — Электрон. техн., сер. 2, 1981, № 5, с. 19—24.
- [3] Болдырев С. Н., Мордкович В. Н. — Электрон. техн., сер. 2, 1985, № 3, с. 39—43.
- [4] Горбачева Н. И., Курбаков А. И., Мильвидский М. Г., Рубинова Э. Э., Трунов В. А., Туровский Б. Н. — Кристаллография, 1986, т. 31, в. 5, с. 994—996.
- [5] Зайнабидинов С. З., Рубинова Э. Э. Нейтронно-трансмутационное легирование кремния. Ташкент, 1983. 93 с.
- [6] Мордкович В. Н., Темпер Э. М. — ФТП, 1980, т. 14, в. 11, с. 2172—2177.
- [7] Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1977. 256 с.
- [8] Новиков С. Р., Рубинова Э. Э. — ФТП, 1975, т. 9, в. 3, с. 538—541.
- [9] Litvinov V. L., Ukhin N. A. — Phys. St. Sol. (a), 1985, v. 89, N 1, p. 95—104.
- [10] Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Шинкаренко В. К., Шинар Л. И., Ясковец И. И. — ФТП, 1987, т. 21, в. 3, с. 562—565.
- [11] Матвеев Ю. А., Мордкович В. Н., Петров Н. А. — ФТП, 1980, т. 14, в. 7, с. 1418—1420.

Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов АН СССР
Черноголовка

Получена 5.08.1987
Принята к печати 23.10.1987