

03,12

Облучение нанокристаллов германия реакторными нейтронами

© Issai Shlimak¹, Shai Levy¹, Tiecheng Lu², А.Н. Ионов³

¹ Department of Physics, Bar-Ilan University,
Ramat-Gan, Israel

² Department of Physics, Sichuan University,
Chengdu, China

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ishlimak@gmail.com

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2012 г.)

Исследовано влияние облучения реакторными нейтронами на структуру нанокристаллов германия, внедренных методом ионной имплантации в аморфную пленку двуокиси кремния. Исследования проводились с помощью методов лазерного рамановского рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Облучение образцов большими дозами быстрых реакторных нейтронов привело к разрушению кристаллической структуры и аморфизации части нанокристаллов, однако значительная их часть сохранилась, что обуславливает перспективность этого материала для создания приборов, работающих в экстремальных условиях. Отжиг радиационных дефектов и полное восстановление кристаллической структуры наблюдались при 800°C, однако при этом средние размеры нанокристаллов и их пространственное распределение изменились.

Работа частично финансировалась в рамках гранта № 3-405 Министерства науки и технологии Израиля в кооперации с Государственной комиссией науки и технологии Китая, а также кафедрой полупроводниковой технологии Эрик и Шейла Самсон Университета Бар-Илан.

1. Введение

С начала 1990-х годов образцы нанокристаллических германия (NC-Ge) и кремния (NC-Si), внедренных методом ионной имплантации в пленку двуокиси кремния (SiO₂) на поверхности кремниевого кристалла, привлекли внимание исследователей благодаря двум факторам. С одной стороны, на этих материалах были обнаружены важные для практического применения физические свойства: люминесценция в видимом диапазоне при комнатной температуре [1,2] и достаточно долгое время сохранения инжектированного заряда, что позволяло рассчитывать на создание наноразмерных элементов памяти [3–5], а с другой стороны — полная совместимость процесса получения таких материалов с существующей кремниевой технологией, что обеспечило бы легкое внедрение новых приборов в опто- и микро(нано)-электронику. В [6,7] было показано, что NC-Ge по сравнению с NC-Si предпочтителен для приборных приложений ввиду меньшей ширины запрещенной зоны и более резкой границы между нанокристаллом и SiO₂-матрицей. Все эти свойства делают NC-Ge перспективным материалом для нового поколения наноразмерной электроники, и потому исследование возможности противостоять разрушающей радиации и облучению ядерными частицами для этого материала является важным при разработке приборов, которые могут работать в экстремальных условиях.

В настоящей работе приведены результаты исследования структуры и свойств NC-Ge, подвергнутых большой дозе нейтронного облучения в исследовательском

ядерном реакторе. В спектре реакторных нейтронов различают „медленные“, или „тепловые“, нейтроны и „быстрые“ нейтроны с энергией до 10 MeV. При захвате медленного нейтрона ядром изотопа германия происходит трансмутация некоторых изотопов в ядра примесных атомов: например, ⁷⁰Ge превращается в ⁷¹Ga (акцепторная примесь), ⁷⁴Ge — в ⁷⁵As (донорная примесь), а ⁷⁶Ge — в ⁷⁷Se (глубокий двухзарядный донор). В кремнии изотоп ³⁰Si превращается в донорный атом фосфора ³¹P. Эти процессы лежат в основе метода нейтронного трансмутационного легирования, который хорошо исследован и имеет (особенно для кремния) важное практическое применение [8]. Столкновение ядра германия с быстрыми нейтронами приводит к каскадной серии смещений атомов из кристаллической решетки и появлению радиационных дефектов (RD) в виде отдельных межузельных атомов, вакансий, комплексов вакансия–примесь и аморфизованных областей размером порядка 10 nm. В объемном германии практически все RD отжигаются при температуре 400–450°C [9], одновременно происходит активация трансмутационно введенных примесей As и Ga путем встраивания их в узлы кристаллической решетки, поскольку эти примеси могут проявить донорные или акцепторные свойства, только замещая атом германия в кристаллической решетке. RD оказывают разрушающее действие на работу полупроводниковых приборов, поскольку они выступают в роли центров захвата и рекомбинации неравновесных носителей, причем из-за диффузии неравновесных носителей разрушающее действие проявляется

на гораздо большем расстоянии, чем сам размер RD, что и определяет высокую деструктивную способность ядерного облучения. Так, например, приборы на основе системы металл–окисел–полупроводник могут противостоять нейтронному потоку только до интегральной дозы 10^{15} см^2 [10]. В настоящей работе показано, что в образцах NC-Ge, подвергнутых нейтронному облучению с интегральной дозой на пять порядков выше (до 10^{20} см^2), значительная часть нанокристаллов сохранила свои свойства, что крайне важно для приборов, работающих в экстремальных условиях высокой радиации.

2. Детали эксперимента

Образцы NC-Ge были получены методом ионной имплантации, в котором благодаря масс-сепаратору можно было осуществлять имплантацию различных изотопов германия (разрешение по массам в магнитном сепараторе было $m/\Delta m = 120$). Были использованы ионы двух наиболее распространенных изотопов $^{74}\text{Ge}^+$ и $^{70}\text{Ge}^+$, ускоренные до энергии 150 keV. Имплантация осуществлялась в сравнительно толстую (500–640 nm) аморфную пленку двуокиси кремния SiO_2 , термически выращенную на поверхности [100] кремния *p*-типа. Доза ионной имплантации составляла $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Представленные далее результаты относятся к образцам NC- ^{74}Ge , на образцах NC- ^{70}Ge были получены аналогичные результаты.

Для разделения эффектов от быстрых и медленных нейтронов использовалось облучение части образцов в кадмиевых пеналах с толщиной стенки 1 mm. Кадмий благодаря изотопу ^{113}Cd обладает очень большим сечением захвата медленных нейтронов и используется как экран, защищающий от медленных нейтронов и сопутствующих ядерных трансмутаций. Быстрые нейтроны проходят сквозь Cd-пенал беспрепятственно, поэтому разница между образцами, облученными внутри и снаружи пенала, состоит только в наличии во второй группе трансмутационно введенных примесей, в то время как количество радиационных дефектов у них примерно одинаково. При структурных исследованиях методами лазерного рамановского рассеяния (RS), а также просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) не было обнаружено заметной разницы в свойствах этих двух групп образцов, что определяется сравнительно малой концентрацией трансмутационно введенных примесных атомов N_{NTD} в сравнении с числом атомов германия N_{Ge} : $N_{\text{NTD}} = \alpha N_{\text{Ge}}$, где коэффициент $\alpha = \delta_i \Phi$, δ_i — сечение захвата данным изотопом медленного нейтрона, Φ — интегральная доза облучения. Например, для изотопа ^{74}Ge : $\delta_i = 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, поэтому даже для очень высокой интегральной дозы $\Phi = 10^{20} \text{ см}^{-2}$ получаем $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$, т.е. число примесных атомов As на пять порядков меньше числа атомов ^{74}Ge . Несмотря на это, появление примеси As в образцах, облученных снаружи Cd-пенала, было зафик-

сировано с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [11,12].

Спектры RS измерялись с помощью рамановского микроскопа LabRam HR в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с лазером ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) в качестве источника возбуждения. Изображения HRTEM были получены с использованием установки 200 kV JEOL, интегрированной со сканирующими кольцевыми детекторами темного и светлого поля и системой рентгеновской спектроскопии Noran System Six EDS для анализа элементного состава. XPS-исследования проводились на аналитическом электронном спектрометре AXIS HS Kratos с монохроматическим рентгеновским источником AlK (1486.6 eV).

Непосредственно после имплантации атомы германия не образуют нанокристаллы, а находятся в виде аморфных кластеров. При дальнейшем обсуждении эти образцы будут называться „имплантированными“. Для формирования нанокристаллов образцы были подвергнуты первоначальному отжигу при 800°C в течение 30 min в атмосфере, состоящей из 10% H_2 и 90% Ar [11,12]. Эти образцы будут обозначаться как „нанокристаллические“, или NC-Ge. В дальнейшем образцы NC-Ge подвергались нейтронному облучению дозой 10^{20} см^{-2} . Эти образцы будут называться „облученными“. Для устранения радиационных дефектов образцы затем отжигались при температуре 600 и 800°C — соответственно „частично отожженные“ и „полностью отожженные“.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны RS-спектры всех пяти типов исследованных образцов. Кривая *a* соответствует „имплантированным“ образцам. Спектр представляет собой

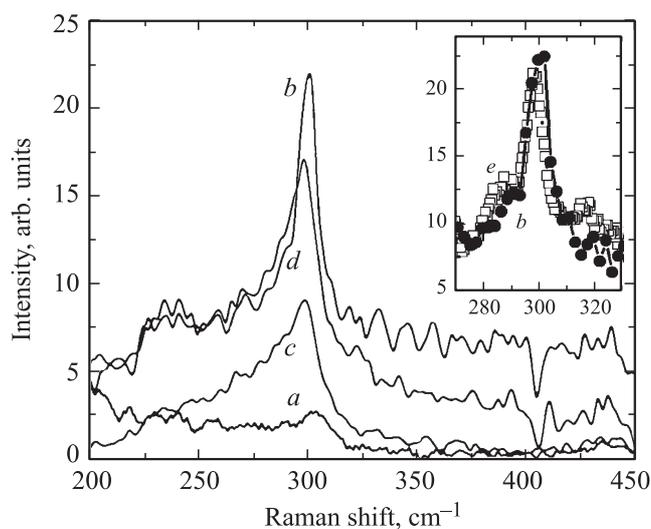


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния исследованных образцов. *a* — „имплантированные“, *b* — „нанокристаллические“ (NC-Ge), *c* — „облученные“, *d* — „частично отожженные“, *e* — „полностью отожженные“.

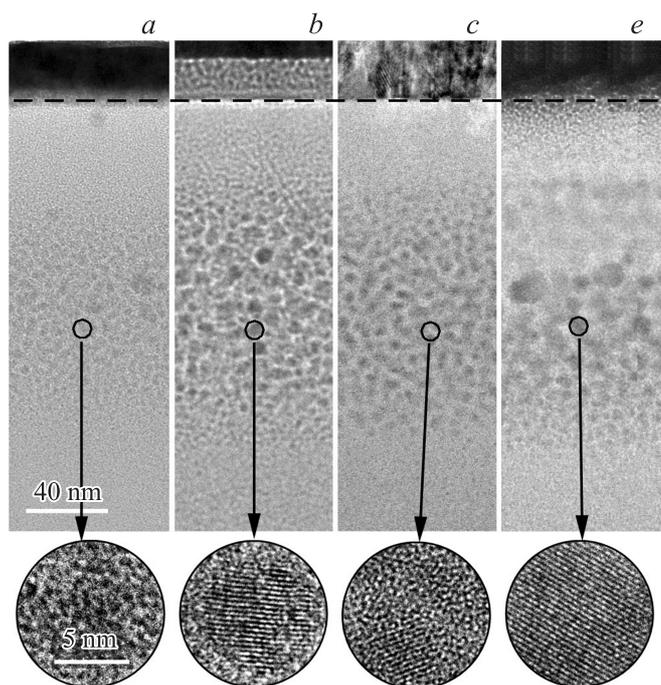


Рис. 2. Изображения разреза образцов, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. *a-c, e* — то же, что на рис. 1. Штриховая линия в верхней части обозначает поверхность образцов.

широкую неструктурированную полосу, которую можно ассоциировать с отдельными имплантированными атомами Ge и аморфными нанокластерами. Их можно видеть на рис. 2, *a*, где показаны HRTEM-изображения, сделанные на разрезе образцов. В режиме светлого поля можно различить преципитаты Ge и SiO₂-матрицу: области с атомами Ge выглядят темными, а области с SiO₂ — светлыми.

В соответствии с программой SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter Simulation) [13] средняя длина пробега и полуширина распределения ионов Ge⁺ с энергией 150 keV, имплантированных в аморфный слой SiO₂, равны соответственно 100 ± 5 и 30 nm, что совпадает с экспериментальным наблюдением (рис. 2, *a*).

Кривая *b* на рис. 1 соответствует „нанокристаллическим“ образцам, в которых после первоначального отжига при 800°C сформировались Ge-нанокристаллы. В RS-спектре появляется острый пик при 300 cm^{-1} , который характерен для кристаллического Ge. Отсутствие заметного сдвига пика от значения 300 cm^{-1} указывает на отсутствие эффектов, связанных с возможным сжатием кристаллической решетки [14] или с размерным квантованием [15].

Дополнительно кристаллическая структура видна в увеличенном HRTEM-изображении в виде эквидистантных проекций решеточных плоскостей (рис. 2, *b*). Из этого изображения также следует, что NC-Ge имеют почти сферическую форму с диаметром от 2 до 10 nm,

причем наблюдается корреляция между средним размером нанокристаллов и глубиной их расположения под поверхностью SiO₂: в центре средней длины пробега (там, где плотность имплантированных атомов Ge выше) диаметр нанокристаллов больше, и он симметрично уменьшается по обе стороны от максимума.

Анализ структуры электронной дифракции выбранного участка нанокристалла с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье показал, что нанокристаллы состоят из Ge, а не из смеси какого-либо другого элемента (например, Si) с Ge [16]. В некоторых больших нанокристаллах наблюдалось сосуществование разных кристаллографических ориентаций, что может объясняться тем, что NC-Ge начинают расти вокруг различных затравочных центров и в дальнейшем (при их слиянии) контактирующие плоскости кристаллической решетки регулируются на интерфейсе.

Рассмотрим теперь результаты облучения реакторными нейтронами. Кривая *c* на рис. 1 соответствует „облученным“ образцам, получившим дозу 10^{20} cm^{-2} . Можно видеть, что центральный RS-пик уменьшился и уширился, что естественным образом объясняется разрушением кристаллической структуры и аморфизацией части NC-Ge. Однако даже после столь большой дозы облучения RS-пик не исчез, что свидетельствует о том, что некоторая часть нанокристаллов сохранилась, это видно также из рис. 2, *c*. Такая „стойкость“ к нейтронному облучению материала на основе NC-Ge делает его перспективным для разработки приборов, работающих в экстремальных условиях сильной радиации. В качестве примера можно привести тот факт, что фотолюминесценция образцов NC-Ge при комнатной температуре после нейтронного облучения не исчезла, а лишь уменьшилась [17,18]. При этом в случае NC-Ge доза облучения (10^{20} cm^{-2}) на много порядков превышала дозу, которая полностью разрушила приборы на основе объемных Si и Ge [10].

Кривые *d* и *e* на рис. 1 соответствуют рамановским спектрам „частично“ и „полностью отоженных“ образцов. Из сравнения с RS-спектрами образцов до облучения (кривая *b*) видно, что полное восстановление кристаллической структуры наступает в результате отжига при 800°C, что намного выше, чем для объемного Ge (400–450°C). Этот эффект можно объяснить следующим образом. В объемном Ge аморфизированная область, возникшая в месте столкновения быстрого нейтрона с атомом Ge, окружена монокристаллической матрицей, которая и является затравкой для кристаллизации при отжиге. В случае NC-Ge разрушенный нанокристалл окружен аморфной SiO₂-матрицей, которая не может способствовать рекристаллизации, и поэтому температуру отжига приходится поднять до первоначальной (800°C), т. е. той, при которой проходило формирование нанокристаллов.

HRTEM-изображение „полностью отоженных“ образцов представлено на рис. 2, *e*. Сравнение с рис. 2, *b* показывает, что повторный отжиг образцов после нейтронного облучения привел к изменению размеров и

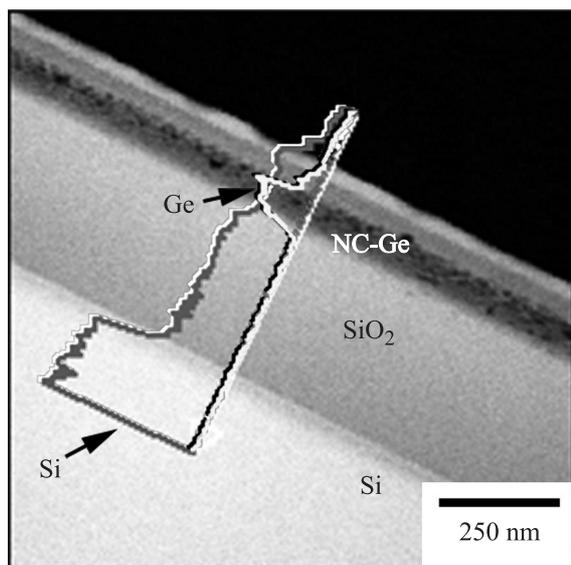


Рис. 3. Профили элементного состава Si и Ge для „полностью отожженного“ образца, полученные системой рентгеновской спектроскопии Noran System Six EDS.

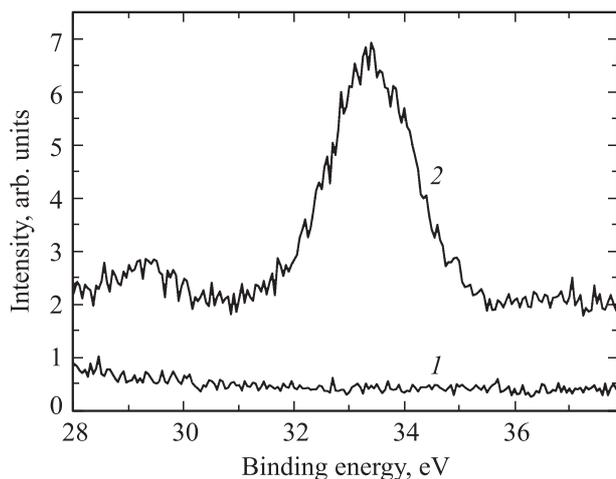


Рис. 4. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности образцов: 1 — NC-Ge до облучения, 2 — „полностью отожженный“ образец.

пространственному перераспределению нанокристаллов: средние размеры увеличились, в то время как распределение перестало быть симметричным (концентрация NC-Ge резко падает по мере приближения к поверхности SiO₂-слоя). Эта асимметрия подтверждается анализом элементарного состава на срезе образца, полученного системой рентгеновской спектроскопии Noran System Six EDS. На рис. 3 показаны относительные количества атомов Si и Ge вдоль линии, перпендикулярной поверхности. Можно видеть, что профиль концентрации Ge в области NC-Ge имеет несимметричную форму относительно максимума с резким спадом по направлению к поверхности. Мы полагаем, что это

вызвано влиянием близкой поверхности SiO₂, которая играет роль геттера и „вытягивает“ атомы германия на поверхность.

Исследование XPS показало, что на поверхности „полностью отожженных“ образцов действительно появляется пик излучения при 33.4 eV, который соответствует двуокиси германия, а также менее выраженный пик при 29.4 eV, который отвечает германию (рис. 4) [19]. Эти пики не наблюдались на образцах NC-Ge до нейтронного облучения. Приведенные данные подтверждают модель, согласно которой при повторном отжиге облученных образцов атомы германия „вытягиваются“ на поверхность SiO₂, где они в основном окисляются и образуют GeO₂.

4. Заключение

Исследование образцов NC-Ge, подвергнутых облучению реакторными нейтронами, показало, что часть нанокристаллов сохраняется даже после очень большой дозы облучения (10^{20} см⁻²). Поскольку некоторые оптические и электрические свойства NC-Ge (фотолюминесценция при комнатной температуре, длительное время сохранения инжектированного заряда) связаны с наличием нанокристаллов, это делает материалы на основе NC-Ge весьма перспективными для разработки приборов, способных работать в экстремальных условиях.

Отжиг радиационных дефектов и полное восстановление кристалличности в NC-Ge происходит при столь же высоких температурах, как и при первичном формировании нанокристаллов после ионной имплантации (800°C). После вторичного отжига средние размеры NC-Ge увеличились и распределение нанокристаллов в пространстве стало асимметричным: концентрация NC-Ge в направлении к поверхности SiO₂ резко уменьшилась из-за повышенной диффузии атомов Ge в процессе отжига к близко расположенной поверхности.

Авторы благодарят И. Лазебника за консультации при облучении образцов реакторными нейтронами. Структурные исследования были выполнены на базе Института нанотехнологии и передовых материалов Университета Бар-Илан. Авторы признательны сотрудникам этого института D. Dressler, J. Grinblat, Y. Gofar за содействие в измерениях.

Список литературы

- [1] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto, Y. Maeda. Appl. Phys. Lett. **61**, 2187 (1992).
- [2] Y. Maeda. Phys. Rev. B **51**, 1658 (1995).
- [3] B.H. Koh, E.W.H. Kan, W.K. Chim, W.K. Choi, D.A. Antoniadis, E.A. Fitzgerald. J. Appl. Phys. **97**, 124 305 (2005).
- [4] C.J. Park, H.Y. Cho, S. Kim, S.-H. Choi, R.G. Elliman, J.H. Han, C. Kim, H.N. Hwang, C.C. Hwang. J. Appl. Phys. **99**, 36 101 (2006).

- [5] T.H. Ng, W.K. Chim, W.K. Choi. Appl. Phys. Lett. **88**, 113 112 (2006).
- [6] M. Kanoun, A. Souifi, T. Baron, F. Mazen. Appl. Phys. Lett. **84**, 5079 (2004).
- [7] X.B. Lu, P.F. Lee, J.Y. Dai. Appl. Phys. Lett. **86**, 203 111 (2005).
- [8] Neutron transmutation doping in semiconductors / Ed. J.M. Meese. Plenum Press, N.Y.–London (1979); И.С. Шлимак. ФТТ **41**, 794 (1999).
- [9] I. Shlimak, A.N. Ionov, R. Rentzsch, J.M. Lazebnik. Semicond. Sci. Technol. **11**, 1826 (1996).
- [10] G.C. Messenger, M.S. Ash. The effect of radiation on electronic systems. 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, N.Y. (1992).
- [11] Y. Hu, T. Lu, S. Dun, N. Huang, S. Zhang, B. Tang, J.Dai, L. Resnick, I. Shlimak, S. Zhu, Q. Wei, L. Wang. Solid State Commun. **141**, 514 (2007).
- [12] Q. Chen, T. Lu, M. Xu, C. Meng, Y. Hu, K. Sun, I. Shlimak. Appl. Phys. Lett. **98**, 073 103 (2011).
- [13] J.F. Zigler.
<http://www.srim.org/index.htm> (copyright 1984–2006).
- [14] I.D. Sharp, D.O. Yi, Q. Xu, C.Y. Liao, J.W. Beeman, Z. Liliental-Weber, K.M. Yu, D. N. Zakharov, J.W. Ager, D.C. Chrzan, E.E. Haller. Appl. Phys. Lett. **86**, 063 107 (2005).
- [15] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. Solid State Commun. **39**, 625 (1981).
- [16] S. Levy, I. Shlimak, D.H. Dressler, J. Grinblat, Y. Gofer, T. Lu, A. Ionov, Nanomater. Nanotechnol. **1**, 52 (2011).
- [17] S. Dun, T. Lu, Y. Hu, Q. Hu, L. Yu, Z. Li, N. Huang, S. Zhang, B. Tang, J. Dai, L. Resnick, I. Shlimak. J. Lumin. **128**, 1363 (2008).
- [18] Y. Hu, T. Lu, S. Dun, Q. Hu, C. You, Q. Chen, N. Huang, L. Resnick, I. Shlimak, K. Sun, W. Xu. Scripta Mater. **61**, 970 (2009).
- [19] A.K. Dutta, Appl. Phys. Lett. **68**, 1189 (1996).