

©1995 г.

ДАЛЬНЯЯ ИНФРАКРАСНАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

*В.Г.Голубев, Г.И.Кропотов, А.В.Пацекин,
Н.А.Соболев, Е.И.Шек, А.А.Дукин*

Физико-технический институт им.А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 25 февраля 1995 г. Принята к печати 10 марта 1995 г.)

В слабо легированном, слабо компенсированном кремнии, выращенном по методу Чохральского, после облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига наблюдалась дальняя инфракрасная фотопроводимость при энергиях фотонов меньше энергии ионизации водородоподобного донора, рассчитанной в приближении эффективной массы. Фотопроводимость связана с фотоионизацией кластеров, состоящих из мелких донорных центров, появляющихся в результате облучения кремния быстрыми нейтронами и последующего отжига. Предполагается, что в состав донорных центров входят атомы магния, образующиеся вследствие трансмутации изотопов ^{28}Si и ^{29}Si .

Изучению влияния быстрых нейтронов на образование дефектов в кремнии посвящено большое количество работ, обзор которых представлен в трудах конференций и монографиях [1–3]. Обычно облучение проводится в реакторах, в спектре которых доминируют нейтроны с энергией менее 2 МэВ. Эти нейтроны и оказывают определяющее влияние на процессы дефектообразования при последующем отжиге. Недавно в работе [4] было показано, что при облучении нейтронами с энергиями свыше 2 МэВ наблюдается легирование кремния атомами магния за счет реакций ядерных трансмутаций $^{28}\text{Si}(n, \alpha)^{25}\text{Mg}$ и $^{29}\text{Si}(n, \alpha)^{26}\text{Mg}$. В [5–6] установлено, что отжиг такого кремния сопровождается образованием содержащих магний мелких доноров. Цель настоящей работы заключалась в исследовании свойств кремния, легированного магнием за счет реакций трансмутации, методом дальней инфракрасной фотопроводимости.

Фотопроводимость измерялась в диапазоне энергий фотонов 6.2–588 мэВ (200–2.2 мкм). Исследовался слабо легированный (концентрация фосфора $N_{\text{P}} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), слабо компенсированный ($K = 0.2$)

кремний, выращенный по методу Чохральского, после облучения быстрыми нейтронами и последующего отжига в хлорсодержащей атмосфере при температуре 700°C в течение 1 ч. Концентрация кислорода и углерода равны $N_{\text{O}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{C}} \leq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Нейтроны с энергией выше 0.1 МэВ составляли 96% от всего нейтронного спектра, 83% нейтронов имели энергию в диапазоне 0.2–4.0 МэВ [4]. С целью выяснения влияния кислорода на наблюдаемый эффект изучался также кремний, выращенный методом бестигельной зонной плавки ($N_{\text{O}} \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{C}} \leq 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Спектры фотопроводимости измерялись на инфракрасном фурье-спектрометре Bvuker IFS-113 v по бесконтактной методике [7] в температурном интервале 4–30 К. Нейтронное облучение в реакторе быстрых нейтронов ИБР-30 (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна) сопровождалось легированием кремния примесью магния, образующейся вследствие реакций ядерных трансмутаций $^{28}\text{Si}(n, \alpha)^{25}\text{Mg}$ и $^{29}\text{Si}(n, \alpha)^{26}\text{Mg}$ [4]. Расчетная концентрация атомов магния составляет $2.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при использованном потоке нейтронов $3.1 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^{-3}$. Суммарная расчетная концентрация атомов фосфора, образующихся за счет реакций на резонансных нейтронах, и атомов алюминия, образующихся за счет реакций (n, α) и (n, d) не превосходит $4 \cdot 10^{-3}$ от концентрации атомов магния.

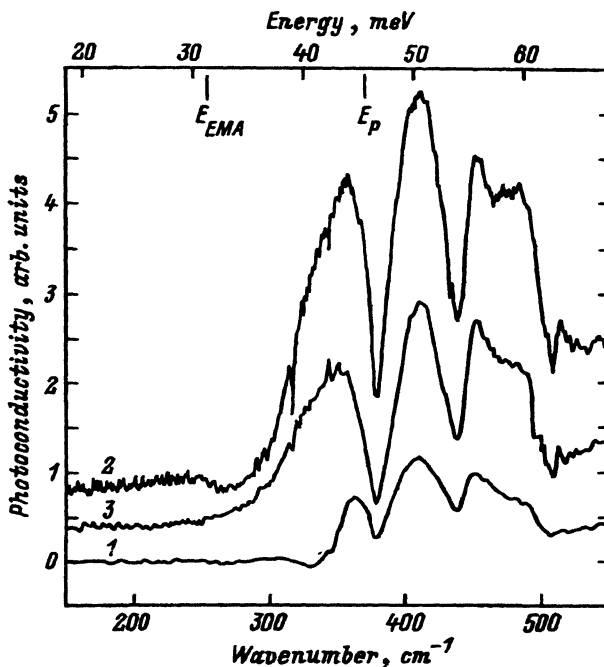


Рис. 1. Спектры фотопроводимости исходного (1 — $T = 4.3 \text{ K}$), а также облученного и термообработанного (2 — $T = 4.3 \text{ K}$), (3 — $T = 20 \text{ K}$) образцов кремния. Разрешение во всех спектрах — 0.5 см^{-1} . Провалы в спектрах на частотах 379, 436 и 506 см^{-1} соответствуют поглощению делителя луча и полиэтиленовых окон в оптическом тракте спектрометра. Для удобства восприятия спектры 2 и 3 сдвинуты по оси ординат относительно спектра 1.

На рис. 1 показаны спектры фотопроводимости образцов кремния, выращенного по методу Чохральского, до и после облучения быстрыми нейтронами. Спектр исходного образца представляет собой континуум фотоионизации фосфора ($E_p = 45.6$ мэВ) с низкоэнергетичным краем при $\simeq 340$ см $^{-1}$ (42.2 мэВ). Температура образца 4.3 К недостаточна для наблюдения линий переходов из основного в возбужденные состояния, обусловленных фототермической ионизацией доноров фосфора. После термообработки исходного образца (700 °С/1 ч) его спектр не изменяется. В облученном и термообработанном образце появляется континуум фотопроводимости с низкоэнергетичным краем при $\simeq 180$ см $^{-1}$ (22.3 мэВ). На частоте $\simeq 280$ см $^{-1}$ (34.7 мэВ) интенсивность континуума резко увеличивается и при энергиях фотонов $\geq E_p$ достигает величины в $\simeq 4$ раза большей, чем в исходном образце. Фотопроводимость наблюдается до частоты $\simeq 4000$ см $^{-1}$ по сравнению с $\simeq 1800$ см $^{-1}$ в исходном образце. Это увеличение фотоотклика согласуется с данными электрических измерений, в соответствии с которыми после облучения и термообработки удельное сопротивление образца уменьшается от 70 до 10 Ом · см.

С увеличением температуры образца от 4.3 до 20 К интенсивность фотоотклика уменьшается (рис. 1) и исчезает при $T \simeq 24$ К. При этом низкоэнергетичный край континуума монотонно сдвигается в сторону увеличения энергии, достигая $\simeq 270$ см $^{-1}$ (33.5 мэВ) при 23 К. Напротив, в исходном образце интенсивность континуума фотоионизации фосфора в интервале температур 4–20 К не изменяется.

В исходном образце при температурах ≥ 7 К появляются линии переходов из основного в возбужденные состояния, обусловленные фототермической ионизацией фосфора. В облученном и термообработанном образце линии фотовозбуждения фосфора также наблюдаются, однако выглядят как провалы в низкоэнергетическом хвосте фотопроводимости (рис. 1).

На рис. 2 для наглядности фототермоионизационный спектр фосфора в исходном образце сравнивается со спектром «пропускания» в облученном образце. После облучения и термообработки образца ширина линий фотовозбуждения фосфора не изменяется и также, как и в исходном образце, имеет величину $\simeq 1$ см $^{-1}$. Интенсивность линий в спектре «пропускания» удовлетворительно согласуются с силами осцилляторов соответствующих переходов [8]. Наблюдение девяти линий фотовозбуждения фосфора (рис. 2) с неувеличенной после облучения шириной линий свидетельствует о незначительном количестве радиационных дефектов в облученном образце после его термообработки и, следовательно, о его кристаллическом совершенстве [9].

Подобный наблюдаемому нами эффект регистрации линий поглощения методом фотопроводимости был подробно описан в [10]. Он связан с уменьшением фотопроводимости более мелких по сравнению с фосфором доноров вследствие поглощения донорами фосфора фотонов с энергиями, соответствующими переходами из основного в возбужденные состояния. Таким образом, можно говорить об образовании в исследованном кремнии доноров, более мелких, чем фосфор.

Образование мелких доноров с энергиями ионизации, лежащими в диапазоне от 22 до 42 мэВ, наблюдалось в [6] при исследовании тем-

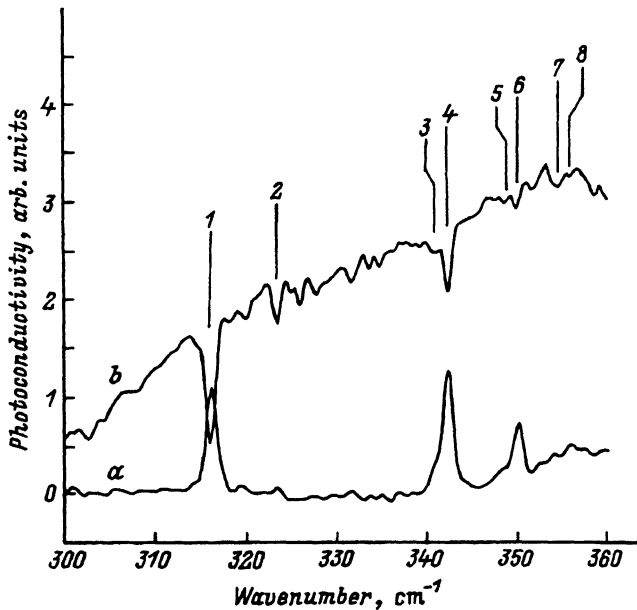


Рис. 2. Фрагменты спектров фотопроводимости исходного (a — $T = 20$ К), а также облученного и термообработанного (b — $T = 4.3$ К) образцов кремния. Спектры записаны с разрешением 0.5 см^{-1} . Цифры обозначают линии переходов из основного ($1s$) в возбужденные состояния ($1 - 2p_{\pm}$, $2 - 3p_0$, $4 - 3p_{\pm}$, $5 - 4f_0$, $6 - 4p_{\pm}$, $7 - 5p_{\pm}$, $8 - 6p_{\pm}$) доноров фосфора. Необозначенные линии на спектре b соответствуют линиям поглощения воды в оптическом тракте спектрометра.

пературной зависимости концентрации электронов в образцах кремния, выращенного по методу Чохральского, после облучения быстрыми нейтронами и отжига при 700°C . Было высказано предположение, что зарегистрированные доноры представляют собой кластеры, сформированные из магнийсодержащих термодоноров.

Полученные из измерений инфракрасной фотопроводимости данные могут быть объяснены формированием кластеров, состоящих из мелких донорных центров. Отсутствие регистрируемых изменений в спектре необлученного кремния, подвергнутого термообработке, свидетельствует, что образование мелких донорных центров является непосредственным следствием облучения. В первую очередь в состав донорных центров может входить примесь магния, образующегося в результате трансмутационных реакций, эффективность которых была показана в работе [4]. Участие атомов магния в образовании этих донорных центров согласуется с результатами сравнения расчетных и экспериментальных данных. Согласно расчетам, при использованной дозе облучения должно образоваться $\approx 2.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ атомов магния, что в ≈ 4 раза выше, чем концентрация фосфора в исходном образце. Приблизительно во столько же раз увеличивается интенсивность фотоотклика в облученном образце по сравнению с исходным. А коэффициент поглощения света в области континуума фотоионизации примеси прямо пропорционален концентрации центров. Отметим, что возможная роль примеси магния заключается в ускорении процесса формирования донорных центров. В этом отношении поведение приме-

си магния напоминает поведение примеси алюминия, способствующей образованию мелких термодоноров в кремнии, выращенном по методу Чохральского, с большей концентрацией кислорода [11].

Вывод об участии примеси кислорода в формировании донорных центров следует из того факта, что низкоэнергетичный хвост фотопроводимости наблюдается лишь в кремнии, выращенном по методу Чохральского $N_O \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В спектрах кремния, выращенного методом зонной плавки ($N_O \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), этот эффект не наблюдался. Участие кислорода в образовании донорных центров кажется естественным, если учесть химическое сродство магния и кислорода.

Необходимо также отметить возможную роль радиационных дефектов, которые могут способствовать ускорению диффузии кислорода и образованию донорных центров при термообработке.

Дальние инфракрасные поглощение и фотопроводимость в полупроводниках при энергиях фотонов, меньших энергии ионизации мелких изолированных примесей, наблюдались в Ge [12], GaAs, InP, CdTe [13] и Si [14,15]. Так в кремнии при концентрациях доноров фосфора N_P , удовлетворяющих условию $2 \cdot 10^{16} \leq N_P \leq 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, образуются кластеры из двух, трех и более атомов фосфора. При расстояниях между атомами фосфора в несколько боровских радиусов электрона, связанного на доноре, внешние электроны эффективно взаимодействуют друг с другом и с ионными островами других доноров. В результате этого взаимодействия энергия ионизации образующихся таким образом многодонорных кластеров уменьшается по сравнению с энергией изолированного донора фосфора и является функцией расстояний между донорами. Наблюдаемые дальние инфракрасные поглощение и фотопроводимость обуславливаются, соответственно, фотовозбуждением и фотоионизацией электронов из основного состояния многодонорных кластеров [12,15-19].

Особенность нашего случая, по-видимому, состоит в том, что образующие кластеры донорные центры являются многоатомными, а не одноатомными. При средней по кристаллу концентрации кластеров $\simeq 10^{14} \text{ см}^{-3}$ достигается локально высокая концентрация образующих их центров $\simeq 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с расстояниями между центрами порядка нескольких боровских радиусов электрона. Указанная оценка сделана в предположении, что энергия ионизации изолированных донорных центров не превосходит энергии ионизации фосфора. Действительно, при энергиях больших энергии E_P какие-либо особенности в спектре фотопроводимости облученного образца отсутствуют (рис. 1).

Таким образом, в слабо легированном кремнии, выращенном по методу Чохральского и облученном быстрыми нейтронами, обнаружена дальняя инфракрасная фотопроводимость при энергиях фотонов, меньших энергии ионизации водородоподобного донора, рассчитанной в приближении эффективной массы. Мы полагаем, что этот эффект связан с образованием под действием облучения и последующей высокотемпературной обработки кластеров, состоящих из мелких донорных центров. Последние могут образоваться в результате квазихимических реакций атомов магния, введенных вследствие трансмутации изотопов ^{28}Si и ^{29}Si , с атомами кислорода и собственными решеточными дефектами.

Авторы выражают благодарность Е.П. Шабалину, С.А. Кваснико-
ву, Г.Н. Погодаеву и В.Н. Швецову за облучение образцов. Авторы
также признательны В.В. Емцеву за полезные замечания, высказанные
при обсуждении данной работы.

Список литературы

- [1] *Proc. II Int. Conf. Neutron Transmutation Doping in Semiconductors*, Columbia, Missouri, April 23-26, 1978, ed. by J.M. Meese (N. Y.-London, Plenum Press, 1979).
- [2] Р.Ф. Коноплева, В.Н. Остроумов. *Взаимодействие заряженных частиц высоких энергий с германием и кремнием* (М., Атомиздат, 1975).
- [3] Л.Н. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась, В.А. Харченко. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций* (Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1981).
- [4] N.A. Sobolev, E.I. Shek, E.P. Shabalin. *Sol. St. Commun.*, **88**, 369 (1993).
- [5] N.A. Sobolev, V.V. Emtsev, B.N. Gresserov, P.M. Klinger, D.S. Poloskin, E.P. Shabalin, E.I. Shek, Yu.V. Vyzhigin. *Mater. Sci. Forum.* (Trans. Tech. Publications, Switzerland) **143-147**, 129 (1994).
- [6] В.В. Емцев, Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. *ФТП*, **28**, 1084 (1994).
- [7] V.G. Golubev, G.I. Kropotov, S.A. Proshin, V.P. Vasil'ev. *Sol. St. Commun.*, **81**, 27 (1992).
- [8] В.А. Андреев, Е.Б. Козлов, Т.М. Лифшиц. *ФТП*, **26**, 927 (1992).
- [9] C. Jagannath, Z.W. Grabowski, A.K. Ramdas. *Phys. Rev. B*, **23**, 2082 (1981).
- [10] G. Bambakidis, G.J. Brown. *Phys. Rev. B*, **33**, 8180 (1986).
- [11] T. Gregorkiewicz, D.A. van Wezep, H.H.P.Th. Bekman, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **35**, 3810 (1987).
- [12] K. Nagasaka, S. Narita. *J. Phys. Soc. Japan*, **35**, 797 (1973).
- [13] K.K. Bajaj, J.R. Birch, L. Eaves, R.A. Hoults, R.F. Kirkman, P.E. Simmonds, R.A. Stradling. *J. Phys. C*, **8**, 530 (1975).
- [14] S. Toyotomi. *J. Phys. Soc. Japan*, **38**, 175 (1975).
- [15] G.A. Thomas, M. Capizzi, F. Derosa, R.N. Bhatt, T.M. Rice. *Phys. Rev. B*, **23**, 5472 (1981).
- [16] J. Golka, L. Piela. *Sol. St. Commun.*, **21**, 691 (1977).
- [17] E.A. de Andrade e Silva, I.C. da Cunha Lima, A. Ferreira da Silva. *Sol. St. Commun.*, **61**, 795 (1987).
- [18] A. Ferreira da Silva, S. Canuto. *Sol. St. Commun.*, **75**, 939 (1990).
- [19] F.J. Rogers, H.C. Graboske, D.J. Harwood. *Phys. Rev. A*, **1**, 1577 (1970).

Редактор В.В. Чалдышев

Far infrared photoconductivity of silicon irradiated by fast neutrons

V.G. Golubev, G.I. Kropotov, A.V. Patsekin, N.A. Sobolev, E.I. Shek, A.A. Dookin

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St. Petersburg, Russia

Far infrared photoconductivity at the photon energies lower than the hydrogen-like donor ionization energy, which was calculated in the effective mass approximation, was observed in low doped and low compensated Cz-Si irradiated by fast neutrons. The photoconductivity is associated with photoionization of clusters containing shallow donors that have been formed in Si after its irradiation by fast neutrons and resulted from transmutation of ^{28}Si and ^{29}Si isotopes.