

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ОТЖИГЕ Si И Si : Ge, ОБЛУЧЕННЫХ НЕЙТРОНАМИ

Помозов Ю. В., Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Яшник В. И.

Исследуется трансформация точечных радиационных дефектов при изохронном отжиге облученных нейтронами Si и Si : Ge. Обнаружено, что при отжиге в интервале температур 423–493 К наблюдается появление ряда новых центров, дающих полосы поглощения в области А-центра. Показано, что в состав этих центров входят вакансии и кислород. Установлено, что преобразование центров VO в VO₂ при отжиге происходит не прямой диффузией VO к междузельному кислороду, как это имеет место в облученных электронами кристаллах, а через промежуточную стадию. Процессы трансформации центров при отжиге Si и Si : Ge проходят идентично.

Известно, что для создания ряда полупроводниковых приборов (например, мощных тиристоров с рабочим напряжением несколько киловольт, приборов с зарядовой связью, предназначенных для формирования видеосигналов в телевидении и т. д.) требуется материал с очень высоким удельным сопротивлением (5–100 кОм·см) и с незначительным разбросом его значений по кристаллу ($\leq 2\%$). Ни один из существующих методов выращивания не может обеспечить таких характеристик, так как всегда существуют макро- и микро неоднородности в распределении примесей по слитку. В настоящее время такой материал может быть получен лишь при нейтронном трансмутационном легировании.

После нейтронного легирования проводят технологический отжиг кристаллов, в результате чего происходят разрушение радиационных дефектов, вводимых при облучении, и преобразование их в новые дефекты. Однако до настоящего времени процессы трансформации дефектов при отжиге изучены недостаточно.

В настоящей работе излагаются полученные нами новые данные, касающиеся механизмов возникновения и трансформации точечных радиационных дефектов (TRD) в кремнии и Si : Ge, подвергнутых нейтронному облучению.

Для исследований применялся дифференциальный метод ИК поглощения, так как большинство TRD являются оптически активными. Изучался Si *p*-типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см, специально не легированный и легированный германием с концентрацией $N_{Ge} = 5 \cdot 10^{19} \div 3.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация кислорода и углерода, определенная из ИК измерений, составляла $(9.2 \div 9.9) \times 10^{17}$ и $(1 \div 2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Измерения проводились при $T = 300$ и 4 К. Образцы облучались в вертикальном канале реактора ВВР интегральным потоком тепловых нейтронов $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ с кадмиевым соотношением $N_{Cd} = 40$. Температура облучения не превышала 373 К.

Основными оптически активными TRD, образующимися в процессе облучения нейтронами Si, выращенного методом Чохральского, являются А-центры и дивакансии. Кроме этого, вводятся центры со значительно меньшими концентрациями, включающими в свой состав кислород и углерод [1]. Все эти центры оптически активны и им в ИК области спектра ($5500\text{—}800 \text{ см}^{-1}$) соответствует ряд линий поглощения. В кристаллах Si : Ge при нейтронном облучении вводятся идентичные дефекты, но эффективность введения дивакансий в них ниже, чем в Si [2].

Проведенные нами исследования показали, что в легированных германием образцах наблюдается появление новой полосы поглощения с частотой 989 см^{-1} .

Природа этой полосы пока не установлена. Интенсивность полосы (и соответственно концентрация дефектов) увеличивается с повышением концентрации германия. Это позволяет сделать заключение о том, что в состав этого центра входит германий.

С целью изучения трансформации ТРД в облученных нейтронами Si и Si : Ge был проведен изохронный отжиг кристаллов ($t=20$ мин) в интервале температур $403 \div 873$ К с шагом 20° . Оказалось, что в кристаллах Si : Ge отжиг дивакансий происходит идентично Si, но они термически более стабильны ($t: 30 \div 40^\circ$). Более высокую термическую стабильность V_2 в Si : Ge можно, по-видимому, объяснить либо тем, что V_2 -центры образуются вблизи атомов Ge,

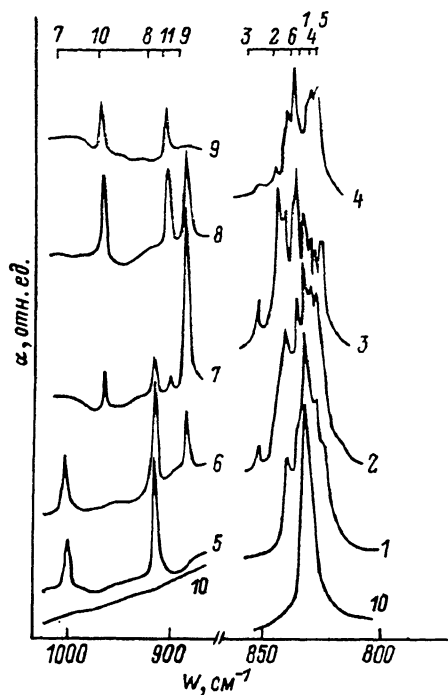


Рис. 1. Изменение спектров поглощения при отжиге облученного нейтронами кремния.

Вверху цифрами обозначены номера полос: $T_{отж}$, К: 1 — 543, 2 — 588, 3 — 653, 4 — 753, 5 — 563, 6 — 588, 7 — 753, 8 — 793, 9 — 833; 10 — после облучения.

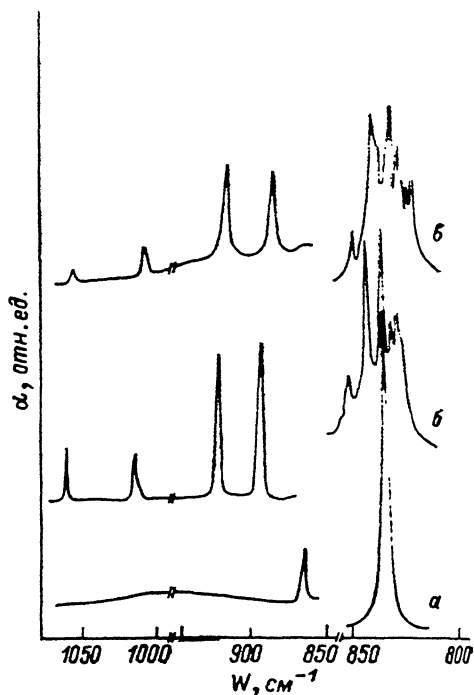


Рис. 2. Спектр поглощения облученного нейтронами кремния до отжига (а) и после отжига при $T=653$ К (б, в).

T , К: а, б — 4; в — 300.

либо возможным повышением энергии связи дивакансий в кристаллах с дополнительными упругими напряжениями, возникающими из-за несоответствия ковалентных радиусов кремния и германия [3-5].

Практически одновременно с отжигом дивакансий происходит отжиг центра, ответственного за полосу 989 см^{-1} . При $T_{отж}=523$ К полоса исчезает. Существенные изменения при отжиге облученного нейтронами Si происходят в области, соответствующей поглощению А-центрами.

На рис. 1 приведены результаты термического отжига А-центров для кремния. Для наглядности масштаб по оси ординат для разных спектров не сохранен. Измерения проводились при $T=300$ К. Как видно из рисунка, при повышении температуры отжига происходит отщепление пяти компонент от основной полосы 830 см^{-1} (1) с частотами 840.77 (2), 850.4 (3), 825.2 (4), 822.77 (5) и 832.99 (6) см^{-1} . По мере появления полос вследствие изменения их интенсивностей наблюдается сдвиг компонент (2—5) на $(+0.5) \text{ см}^{-1}$. Температуры полного отжига компонент, так же как и температуры их появления, несколько различаются. Например, компонента 2 исчезает при $T_{отж} \approx 723$ К, в то время как компоненты 4—6 существуют вплоть до 823 К и исчезают одновременно при $T \approx 833 \div 853$ К. Такая структура А-центра при $T=300$ К обнаружена нами

Первые. Понижение температуры до 4 К (рис. 2) приводит к сдвигу всех компонент в сторону больших частот. Но сдвиг их, по-видимому, различный, и поэтому некоторые компоненты не наблюдаются.

Ранее в работе [6] при использовании спектров поглощения при температуре жидкого гелия было обнаружено отщепление от полосы А-центра одной компоненты с частотой 842 см^{-1} для Si, отожженного в интервале температур $483 \div 583 \text{ К}$, и лишь при единственной температуре отжига около $T_{\text{отж}} \approx 573 \text{ К}$ наблюдали отщепление трех компонент.

Для выяснения природы наблюдаемой нами структуры полосы А-центра, появляющейся при отжиге облученного нейтронами Si, были проведены измерения его концентрации, площадей под кривыми, а также измерения концентрации кислорода и вакансий при отжиге. Результаты приведены на рис. 3. Видно, что в интервале $T_{\text{отж}} = 423 \div 493 \text{ К}$, где начинает появляться структура полосы, концентрация А-центров, определенная по максимуму полосы 830 см^{-1} , не изменяется и составляет $N_A \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует имеющимся литературным данным [7], а площадь под кривой при этом увеличивается в 1.36 раза. В этом же интервале температур происходит значительный распад центров V_2 ,

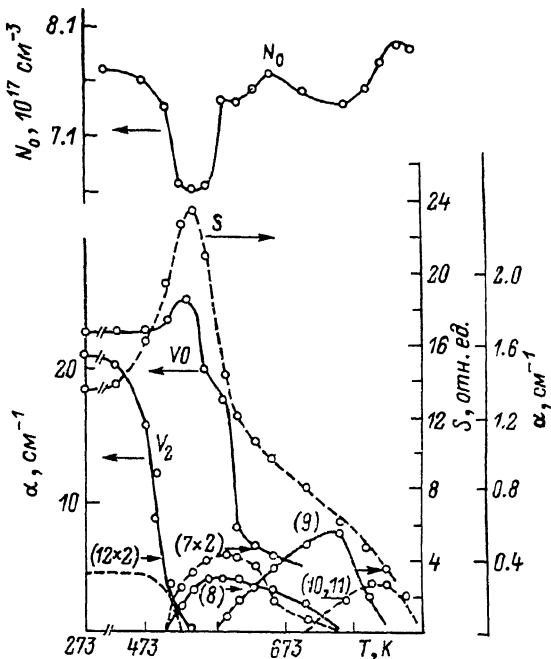


Рис. 3. Трансформация ТРД, изменение N_0 и площади под полосой А-центра при отжиге облученного нейтронами Si. Цифры в скобках — номера полос. 12 — полоса 989 см^{-1} для Si; Ge.

а также убыль кислорода ($\Delta N_0 = 3.6 \cdot 10^{16}$). Все вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что отжиг в интервале температур $423 \div 493 \text{ К}$ приводит к возникновению новых типов центров, возможными составляющими которых являются вакансии и кислород. Выявить полную картину появления полос и зависимость их интенсивностей от температуры отжига трудно, так как все они энергетически близко расположены и находятся на интенсивном фоне, соответствующем поглощению А-центрами.

Параллельно с отжигом А-центров появляется ряд полос поглощения в области спектра $870\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). При $T_{\text{отж}} > 503 \text{ К}$ наблюдается вначале появление полос 7 (1008.91 см^{-1}) и 8 (919.58 см^{-1}), а затем при $T_{\text{отж}} \geq 573 \text{ К}$ возникает еще одна линия 9 (888.5 см^{-1}). Отжиг при $T > 703 \text{ К}$ приводит к ослаблению полос 7 и 8 и появлению двух новых 10 и 11 с частотами 969.1 и 903.7 см^{-1} . При понижении температуры новых до 4 К (рис. 2) происходят сдвиг полос поглощения и появление линии с частотой 1061.5 см^{-1} . Более четко проявляется в спектре также полоса, соответствующая центру $C_I + O_I$ (865 см^{-1}), которая незначительна при $T = 300 \text{ К}$ вследствие малой концентрации углерода в исследуемых кристаллах.

Все полосы по мере их возникновения и отжига можно разделить на 3 группы: а) полосы 7 и 8; б) полоса 9; в) полосы 10 и 11. Полоса 9 интерпретируется в литературе как VO_2 -комплекс, образующийся при отжиге А-центра вследствие его диффузии к межузельному атому кислорода O_I , а полосы 10 и 11 — как комплекс VO_3 , появляющийся при термически активированной диффузии O_I к центру VO_2 [8]. Эта интерпретация полос была проведена для Si, облученного электронами. Как показали наши исследования, в облученном нейтронами Si трансформация VO в VO_2 происходит не прямой диффузией VO к O_I , а через

промежуточную стадию (полосы 7 и 8). И это вполне вероятно, так как образующиеся при нейтронном облучении Si, кроме ТРД, области разупорядочения (ОР) создают значительные упругие напряжения в кристалле (а отжигаются они полностью лишь при температурах 873–973 К), и естественно, что прямая диффузия комплекса VO к O_I будет затруднена. Возможно, что происходит локализация А-центра вблизи примеси, т. е. образуется комплекс типа (V+O+X) тем более что при этих температурах начинается отжиг ОР, представляющий собой многовакансионные комплексы, окруженные примесной оболочкой. Поэтому возможно взаимодействие с освобождающимися при этом вакансиями и примесями.

Полная картина трансформации ТРД, наблюдаемая при отжиге облученного нейтронами Si, приведена на рис. 3.

Проведенные исследования показали, что в кристаллах Si : Ge, несмотря на значительную концентрацию Ge (до $2.3 \cdot 10^{20}$ см⁻³), трансформация ТРД происходит идентично Si, за исключением полосы 6 (832.99 см⁻¹) в области А-центра. Проявляется она в спектре при отжиге кристаллов практически одновременно с Si, однако в Si : Ge при $N_{Ge} \geq 10^{20}$ см⁻³, начиная с $T_{отж} \approx 583$ К, линия 6 становится преобладающей по интенсивности над всеми компонентами и отжигается последней, в то время как в Si линии 4–6 исчезают одновременно. Следует также отметить, что при увеличении концентрации германия до $N_{Ge} = 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ наблюдается небольшое уширение линий поглощения.

Таким образом, проведенные в работе исследования показали, что трансформация ТРД в Si и Si : Ge, облученных нейтронами, носит сложный характер и приводит к появлению целого ряда новых центров, включающих в свой состав кислород и вакансии. Показано, что в отличие от Si, облученного электронами, трансформация центров VO в VO₂ происходит не прямой диффузией VO к межузельному кислороду, а через дополнительную промежуточную стадию.

Список литературы

- [1] Bean A. R., Newman R. C., Smith R. S. // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31. N 4. P. 739–751.
- [2] Итальянцев А. Г., Курбаков А. И., Мордкович В. Н., Рубинова Э. Э., Темлер Э. М., Трунов В. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 5. С. 834–838.
- [3] Васильев А. В., Смагулова С. А., Смирнов Л. С. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 3. С. 561–564.
- [4] Мизрухин Л. В., Мильвидский М. Г., Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Шинкаренко В. К. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1647–1657.
- [5] Хируненко Л. И., Шаховцов В. И., Шинкаренко В. К. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 12. С. 2222–2224.
- [6] Ramdas A. E., Rao M. G. // Phys. Rev. 1966. V. 142. N 2. P. 451–456.
- [7] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 246 с.
- [8] Lennart Lindstrom J., Swensson B. G. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. V. 59. P. 48–58.

Институт физики АН УССР
Киев

Получена 20.10.1989
Принята к печати 17.01.1990