

Кислородсодержащие радиационные дефекты в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

© Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко[¶], В.И. Яшник, Н.В. Абросимов^{*,†}, В. Шрёдер[†], М. Хёне[†]

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

† Институт роста кристаллов,
Д-12489 Берлин, Германия

(Получена 25 февраля 2000 г. Принята к печати 1 марта 2000 г.)

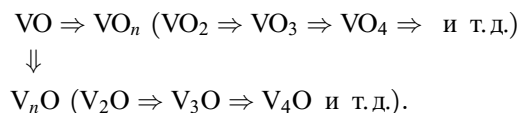
Исследуется процесс образования и отжига радиационных дефектов в образцах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, облученных быстрыми электронами с энергией 4 МэВ. Показано, что в области концентраций германия 3.5–15 ат% наблюдается снижение эффективности образования кислородсодержащих дефектов (VO и VO_2) по сравнению с кремнием. Обнаружено существование 3 типов VO -центров в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, невозмущенных и возмущенных близлежащими атомами Ge.

1. Введение

Одними из наиболее перспективных материалов современной микроэлектроники являются твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Приборы, изготовленные на основе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, имеют значительные преимущества (высокое быстродействие, низкий уровень шумов, возможность достижения высоких рабочих частот от 2 до десятков ГГц, низкая себестоимость) перед приборами на основе Si и, в ряде случаев, GaAs. Предсказывается также перспективность такого материала для создания приборов с повышенной радиационной стабильностью [1]. В связи с последним важным является изучение процессов образования и отжига радиационных дефектов в объемных монокристаллических образцах. Для монокристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ процессы образования и отжига радиационных дефектов изучены недостаточно, а имеющиеся данные получены в основном на образцах с содержанием германия до 1 ат%. В настоящей работе приведены полученные нами данные об образовании и отжиге кислородсодержащих радиационных дефектов в монокристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с концентрацией германия до 15 ат%.

Известно, что в кремнии, выращенном по методу Чохральского, при облучении в зависимости от примесного состава может возникать большое разнообразие кислородсодержащих радиационных дефектов [2]. Доминирующим из них является центр вакансии + кислород (VO). При изохронном отжиге (при температуре $T \geq 300^\circ\text{C}$ [2–4]) значительная часть VO трансформируется в VO_2 -центры. С повышением температуры отжига происходит последовательная трансформация VO_2 в VO_3 ($T \approx 450^\circ\text{C}$), VO_3 в VO_4 ($T \approx 450\text{--}485^\circ\text{C}$) и т.д. комплексы. При этом VO_2 -центры образуются при захвате диффундирующих VO -центров междузельным кислородом, а центры более высокого порядка по отношению к кислороду образуются при захвате диффундирующего кислорода на VO_2 , VO_3

и т.д. центры. Одновременно с образованием комплексов VO_n происходит образование V_nO -центров. V_2O наблюдалось сразу после облучения, V_3O образуются при отжиге VO и V_2O ($T > 300^\circ\text{C}$), V_4O возникают при отжиге V_3O ($T \approx 450^\circ\text{C}$) и т.д. Весь процесс отжига VO центров может быть представлен следующей схемой:



Большинство кислородсодержащих комплексов оптически и электрически активны [2,5] и, таким образом, могут значительно влиять на свойства кремния и приборов на его основе.

Известно, что введение германия в кремний влияет как на состояние междузельного кислорода, так и на процессы его диффузии и преципитации [6–11]. В связи с этим в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ могут меняться также и процессы образования и отжига кислородсодержащих радиационных дефектов. Исследованиям этих процессов и посвящена настоящая работа.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ p -типа проводимости (легированные бором) выращивались в Институте роста кристаллов (Берлин, Германия) методом Чохральского [12,13]. Концентрации кислорода и углерода определялись по интенсивностям полос инфракрасного поглощения 9 и 16 мкм и составляли $(7\text{--}9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $(2\text{--}3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Содержание германия в образцах определялось с помощью рентгеновского микроанализатора SP-733 и изменялось от 3.0 до 15 ат%.

Кристаллы облучались быстрыми электронами с энергией 4 МэВ при температуре около 300 К. Доза облучения составляла $(3.5\text{--}6) \cdot 10^{17}$ электрон/см². Проводился изохронный ($t = 20$ мин) отжиг облученных образцов в интервале температур 100–400°С с шагом 10°С.

[¶] Факс: 380 (44) 265 55 88
E-mail: lukh@iop.kiev.ua

С помощью инфракрасной фурье-спектроскопии исследовалась зависимость образования и отжига VO-центров от содержания германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Дифференциальные спектры поглощения в области VO-центров, снятые при $T \approx 300$ К для образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, облученных дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, приведены на рис. 1. Как видно, при увеличении концентрации германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наблюдается заметное уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей VO-центрам, и значительное увеличение ее полуширины. Поэтому для сравнения эффективностей введения VO-центров для образцов с разным содержанием германия вычислялись площади под полосами поглощения. Полученные результаты приведены на рис. 2. Из полученной зависимости видно, что с увеличением содержания германия ($N_{\text{Ge}} \geq 3.0$ ат%) наблюдается уменьшение площади под полосой VO-центров, т.е. снижение эффективности их образования. При содержании германия более 12 ат% оценить площадь в пределах ошибки эксперимента практически невозможно. Прове-

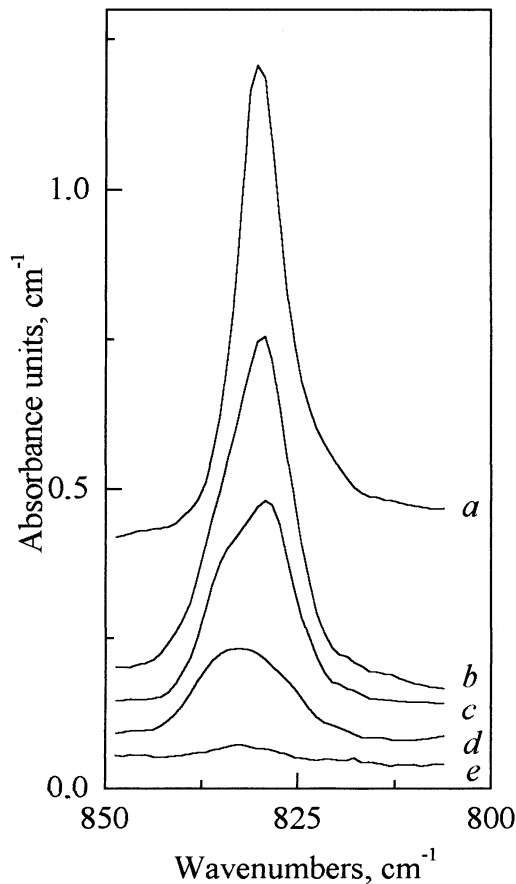


Рис. 1. Дифференциальный спектр поглощения VO в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, N_{Ge} , ат%: a — 0, b — 3.5, c — 6.5, d — 8.5, e — 11.5.

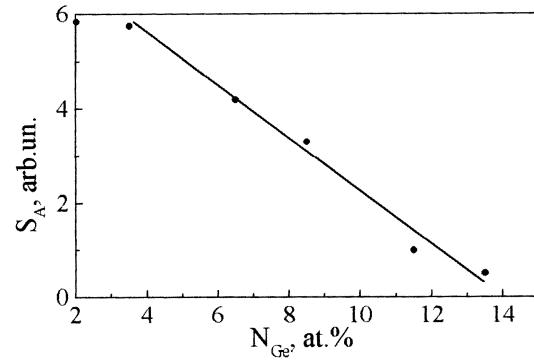


Рис. 2. Зависимость площади под VO-полосой поглощения от содержания Ge в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

денные рентгеноструктурные исследования образцов не выявили наличия скоплений атомов германия в кремнии или значительной концентрации дислокаций, которые могли бы быть стоками для вакансий, образующихся при облучении. Исследование радиационного дефектообразования в образцах, облученных при температуре $T \leq 100$ К, показало, что не наблюдается существенных отличий в процессе образования основных радиационных дефектов в кристаллах с содержанием германия до 15 ат% по сравнению с кристаллами с концентрацией германия ≤ 1 ат% [14]. А именно, сразу после облучения VO-центры во всех исследуемых кристаллах не наблюдаются, т.е. вакансии также эффективно захватываются атомами германия. Появление полосы поглощения, соответствующей VO-центрам, наблюдается только после отжига центров GeV ($T \geq 280$ К). Эти эксперименты дают нам возможность сделать предположение, что, так же как и для кристаллов с концентрацией германия менее 1 ат%, атомы германия в исследуемых образцах являются центрами аннигиляции компонентов пар Френкеля.

Нами был проведен анализ полуширины полосы поглощения, соответствующей VO-центрам. Из рис. 1 видно, что при увеличении содержания германия наблюдается уширение полосы поглощения преимущественно в высокочастотную область спектра практически без изменения положения максимума. Проведенное разложение полосы на составляющие при концентрации германия 3.5 ат% (рис. 3) показало, что она является суперпозицией трех линий с максимумами 830, 834.6 и 839.2 см^{-1} . Компонента 830 см^{-1} является доминирующей и ее положение совпадает с полосой поглощения VO-центров в кремнии. С увеличением содержания германия соотношение интенсивностей компонент изменяется — увеличивается вклад от полос 834.6 и 839.2 см^{-1} при одновременном снижении интенсивности компоненты 830 см^{-1} .

Известно, что VO-комплекс можно рассматривать как вакансию, в которой одна из восстановленных связей "декорируется" атомом кислорода (связи в квазимолекуле Si_2O при этом не разрываются), т.е. кислород располагается вблизи вакансии в почти замещающем

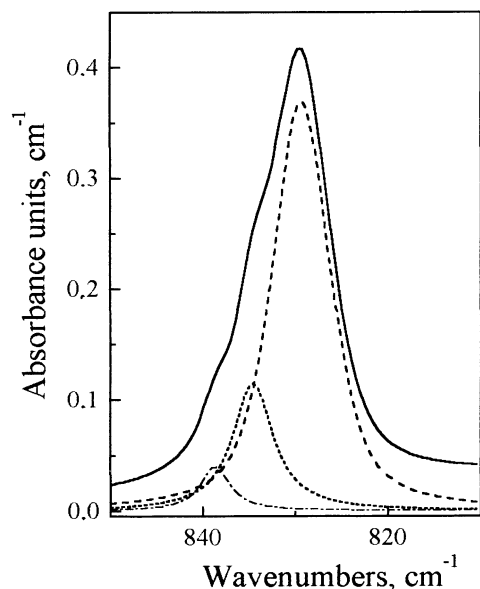


Рис. 3. Разложение VO-полосы поглощения в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с $N_{\text{Ge}} \approx 3.5 \text{ at\%}$.

положении [2,5]. Исследование спектров поглощения кислорода в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ сразу после выращивания показали, что с увеличением содержания германия увеличивается вероятность расположения атомов германия в ближайших координационных сферах относительно квазимолекул Si_2O [6,9,11]. Возникающие при этом возмущения приводят к появлению в низкочастотной стороне от полосы поглощения 1136 cm^{-1} , характерной для нелегированного кремния, трех дополнительных полос поглощения кислорода около 1130.1 , 1118.4 и 1127.2 cm^{-1} . С увеличением содержания германия интенсивности этих дополнительных полос поглощения кислорода растут, т. е. увеличивается доля квазимолекул, "возмущенных" атомами германия.

Естественно, что при облучении в образовании VO-центров может принимать участие кислород, как невозмущенный близлежащим германием, так и имеющий ближайшими соседями атомы германия, т. е. по аналогии с междузельным кислородом (квазимолекулой Si_2O) могут образовываться VO-центры, невозмущенные и возмущенные близлежащими атомами германия. По всей вероятности для таких центров, так же как и для Si_2O , будут отличаться и частоты колебаний. Это дает возможность сделать предположение, что наблюдаемая нами в эксперименте полоса поглощения VO-центров в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ является суперпозицией линий, соответствующих VO-центрам, невозмущенным (830 cm^{-1}) и возмущенным атомами германия, расположенными в ближайших координационных сферах (834.6 и 839.2 cm^{-1}). В пользу этого предположения свидетельствует аналогичность поведения компонент спектра поглощения кислорода и VO-центров от содержания германия: с увеличением содержания германия увеличивается доля возмущенных центров.

Затем были проведены изохронные отжижки облученных образцов. Наиболее характерные результаты, полученные для кристаллов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с концентрацией германия 3.5 at\% при спектральном разрешении 1 cm^{-1} , приведены на рис. 4. Для наглядности спектры сдвинуты друг относительно друга по оси ординат. Как видно, с повышением температуры отжига полоса VO-центров уширяется, и при $T \approx 230^\circ\text{C}$ наблюдается расщепление максимума на две компоненты 830 и 834.6 cm^{-1} (рис. 4, кривая *c*). Интенсивность компоненты 834.6 cm^{-1} с дальнейшим повышением температуры отжига увеличивается при одновременном снижении интенсивности компоненты 830 cm^{-1} , вследствие чего максимум полосы сдвигается к 834.6 cm^{-1} (рис. 4, кривая *d*). В области температур $280\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается усиление компоненты 839.2 cm^{-1} , и около $T_{\text{ann}} \approx 305^\circ\text{C}$ интенсивности компонент 834.6 и 839.2 cm^{-1} выравниваются. При дальнейшем повышении температуры происходит постепенное одновременное снижение общей интенсивности полосы. С повышением содержания германия в образцах картина отжига в целом аналогична той, которая наблюдалась для 3.5% , но наблюдается изменение соотношения интенсивностей компонент — увеличивается вклад от компонент 834.6 и 839.2 cm^{-1} . Так, например, для образца с содержанием германия 8.5 at\% (рис. 5) максимум полосы сдвигается вначале к 834.6 , а затем к 839.2 cm^{-1} . Для всех исследуемых кристаллов, так

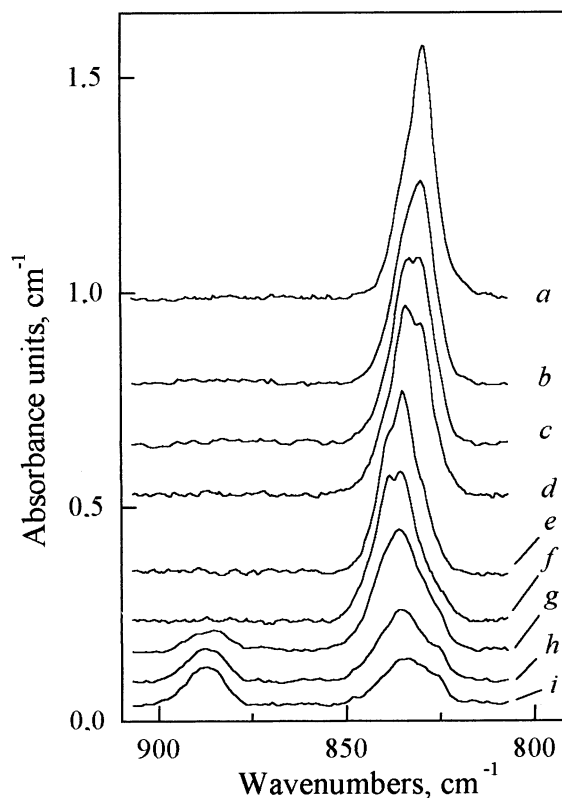


Рис. 4. Поведение VO при отжижке образцов с содержанием Ge 3.5 at\% . T_{ann} , $^\circ\text{C}$: *a* — до отжига, *b* — 220, *c* — 230, *d* — 240, *e* — 290, *f* — 305, *g* — 330, *h* — 350, *i* — 360.

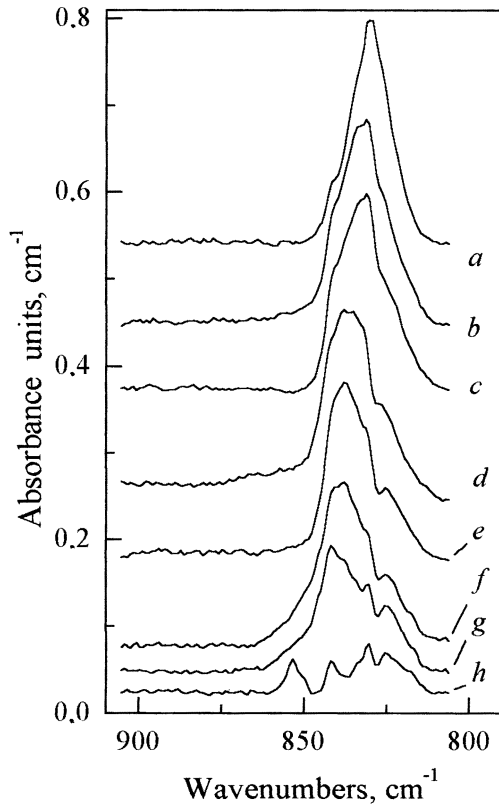


Рис. 5. Отжиг VO в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с $N_{\text{Ge}} \approx 8.5$ at%. T_{ann} , °C: *a* — до отжига, *b* — 220, *c* — 230, *d* — 260, *e* — 280, *f* — 300, *g* — 320, *h* — 370.

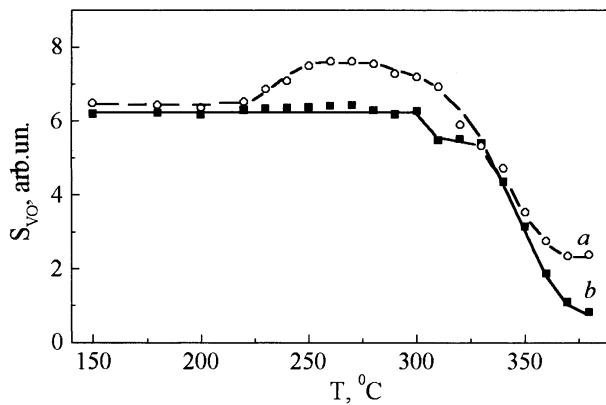


Рис. 6. Зависимость площади под VO-полосой поглощения от температуры отжига для Si (*a*) и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с $N_{\text{Ge}} \approx 3.5$ at% (*b*).

же как и для кремния [15], после отжига VO-центров в этой же области спектра наблюдается остаточное поглощение, которое сохраняется до температур $\sim 600^\circ\text{C}$. Таким образом, проведенные исследования показали, что в процессе отжига VO-центров происходит усиление компонент, соответствующих VO-центрам, возмущенным атомами германия, расположенными в ближайших координационных сферах.

Зависимость площади под VO-полосой поглощения от температуры отжига для образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с концентрацией германия 3.5 at% представлена на рис. 6. Как видно, площадь под полосой остается постоянной до $\sim 300^\circ\text{C}$. Интенсивный отжиг VO-центров начинается при $T \geq 330^\circ\text{C}$. Сохранение площади под полосой VO в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при отжиге в области температур, где наблюдается проявление ее структуры, позволяет сделать заключение, что усиление интенсивности компонент поглощения 834.6 и 839.2 см^{-1} при отжиге не связано с появлением новых центров. По-видимому, VO-центры, не имеющие ближайшим соседом атом германия, но находясь в полях упругих напряжений (которые влияют на барьер для их диффузии) и приобретая энергию при нагреве, начинают двигаться по кристаллу, встречают на своем пути атомы германия, концентрация которых на 5 порядков и более превышает концентрацию кислорода и VO-центров, и локализуются вблизи них. Причем вначале происходит локализация возле атома германия, который находится в более далекой (возможно, во второй) координационной сфере относительно Si_2O (полоса 834.6 см^{-1}), а затем, приобретая дополнительную энергию при дальнейшем нагреве, увеличивается вероятность локализации VO возле атома германия, расположенного в более близкой (вероятно, в первой) координационной сфере относительно Si_2O (839.2 см^{-1}). Таким образом, в процессе отжига в области температур $220\text{--}305^\circ\text{C}$ происходит вначале локализация невозмущенных VO вблизи атомов германия, а отжиг VO происходит при $T \geq 330^\circ\text{C}$.

Наблюдающееся увеличение площади при отжиге Si (при $T \approx 230^\circ\text{C}$) соответствует отрицательной стадии отжига вследствие дообразования VO-центров при отжиге дивакансий. В $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ для данного образца отжиг дивакансий происходит при $T \approx 340^\circ\text{C}$, однако стадия отрицательного отжига при этом не наблюдается. А небольшое уменьшение площади при $T \sim 300^\circ\text{C}$ в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ совпадает с началом отжига VO в Si и, по-видимому, соответствует началу отжига невозмущенных германием VO-центров.

Как было указано выше, при отжиге VO в кремнии значительная часть из них преобразуется в VO_2 , которым соответствует полоса поглощения 889 см^{-1} [2]. Для исследуемых в работе образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наблюдаются существенные отличия в образовании VO_2 -центров по сравнению с кремнием. Если в кремнии при отжиге VO-центров более 50% из них преобразуются в VO_2 -центры, то в исследуемых образцах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ доля образующихся VO_2 -центров значительно уменьшается. Так, при концентрации германия 3.5 at% доля образовавшихся VO_2 (рис. 4), определенная по площади под полосой, составляет всего около 20%. С увеличением содержания германия концентрация образующихся VO_2 -центров уменьшается, и при концентрации германия более 8 at% в пределах ошибки эксперимента полоса поглощения, соответствующая VO_2 -центрам, не наблюдается (рис. 5). Таким образом, эксперимент показывает, что одновременно с увеличением концентрации

возмущенных атомами германия VO-центров уменьшается вероятность их трансформации в VO₂-комплексы при отжиге, т.е., по-видимому, диффузия по решетке VO-центров, расположенных вблизи атомов германия, вследствие наличия дополнительного барьера затрудняется и соответственно меньше вероятность образования VO₂.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при концентрации германия в Si_{1-x}Ge_x более 3 ат% наблюдается спад эффективности образования кислородсодержащих радиационных дефектов (VO и VO₂). В исследуемых кристаллах обнаружено существование трех типов VO-центров, невозмущенных и возмущенных атомами германия, расположенными в ближайших координационных сферах.

Список литературы

- [1] M. Glück, J. Hersener, H.G. Umbach, J. Rappich, J. Stein. Sol. St. Phenomena, **57–58**, 413 (1997).
- [2] J. Lennart Lindström, Bengt G. Svensson. Matter. Res. Soc. Symp. Proc., **59**, 45 (1986).
- [3] Y.H. Lee, J.C. Corelli, J.W. Corbett. Phys. Lett., **60A**, 55 (1977).
- [4] G. Davies, E.C. Lightowers, R.C. Newman, A.S. Oates. Semicond. Sci. Technol., **2**, 524 (1987).
- [5] B. Pajot. Semicond. Semimet., **42**, 191 (1994).
- [6] H. Yamada-Kaneta, C. Kateta, T. Ogawa. Phys. Rev. B, **47**, 9338 (1993).
- [7] L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozov, V.I. Shakhovtsov, V.V. Shumov. Mater. Sci. Forum, **258–263**, 1773 (1997).
- [8] L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozov, V.I. Shakhovtsov, V.V. Shumov. Sol. St. Phenomena, **57–58**, 183 (1997).
- [9] D. Wauters, P. Clauws. Mater. Sci. Forum, **258–263**, 103 (1997).
- [10] E. Hild, P. Gaworzewski, M. Franz, K. Pressel. Appl. Phys. Lett., **72**, 1362 (1998).
- [11] L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin, V.K. Shinkarenko. Physica B, **273–274**, 317 (1999).
- [12] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, V. Alex, A. Gerhardt, W. Schröder. J. Cryst. Growth, **166**, 657 (1996).
- [13] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, W. Thieme, A. Gerhardt, W. Schröder. J. Cryst. Growth, **174**, 182 (1997).
- [14] Л.И. Хируненко, В.И. Шаховцов, В.К. Шинкаренко, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец. ФТП, **21**, 562 (1987).
- [15] L.I. Khirunenko, V.I. Shakhovtsov, V.V. Shumov, V.I. Yashnik. *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* (Dordrecht–Boston–London, Kluwer Academic Publishers, 1996) p. 403.

Редактор В.В. Чалдышев

Oxygen-related radiation defects in Si_{1-x}Ge_x

Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin, L.I. Khirunenko, V.I. Yashnik, N.V. Abrosimov*,†, W. Schröder†, M. Höhne†

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of the Ukraine, 03650 Kiev–28, the Ukraine

* Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

† Institute of Crystal Growth, D-12489 Berlin, Germany

Abstract The occurrence and annealing processes of radiation defects in Si_{1-x}Ge_x subjected to irradiation by fast electrons with the energy 4 MeV have been investigated. It has been shown that a decline of the formation efficiency of oxygen-related defects (VO and VO₂) is observed at 3.5–15 at% of Ge content in Si_{1-x}Ge_x in comparison with Si. The existence of 3 types of VO centers was found in Si_{1-x}Ge_x both unperturbed and perturbed by the neighbouring Ge atoms.