

ВПЛИВ ДОМІШОК НА РАДІАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

*П.Г. Литовченко¹, Л.І. Барабаш¹, С.В. Бердніченко¹, Д. Бізелло², В.І. Варніна¹,
А.А. Гроза¹, О.П. Долголенко¹, Т.І. Кібкало¹, В.Ф. Ластовецький¹,
О.П. Литовченко^{1,2}, Л.А. Полівцев¹, Л.С. Марченко¹, М.І. Старчик¹*

¹*Інститут ядерних досліджень Національної академії наук України, Київ, Україна*

E-mail: plitov@kinr.kiev.ua, тел./факс +38(044)525-37-44;

²*Istituto Nazionale di Fisica Nucleare and Dipartimento di Fisica,
Università di Padova, via Marzolo 8, I-35131, Padova, Italy*

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено спектри поглинання монокристалічного кремнію з домішкою германію ($\leq 0,7$ ат. %) після опромінення нейтронами реактора флюенсами $5 \cdot 10^{16}$ та $5 \cdot 10^{19}$ нейтр./см². Показано, що наявність домішки германію підвищує радіаційну стійкість Cz-кремнію до утворення таких дефектів, як дивакансії. Методом вибіркового травлення досліджено структуру кремнію з вмістом домішки германію від 0 до 14 ат. %. Установлено, що рівномірність у розподілі ростових дефектів (дислокацій) зберігається при концентрації германію ≤ 1 ат. % і його однорідному розподілі вздовж зливку кремнію, що дало змогу розробити на основі такого матеріалу спектрометричні детектори ядерних випромінювань. Великі концентрації германію погіршують однорідність його розподілу в кремнії.

ВСТУП

Кремній найбільш широко використовується в світі для потреб електроніки. Дослідження радіаційної стійкості кремнію важливе з точки зору довготермінової роботи приладів на його основі на атомних реакторах, прискорювачах ядерних частинок, в космосі тощо. Дана робота є частиною наших комплексних досліджень пошуку способів підвищення радіаційної стійкості монокристалічного кремнію.

На сьогодні використовують наступні методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідників.

Ядерне легування: радіаційна стійкість нейтронно-легованого кремнію підвищується при наступному гама і нейтронному опроміненні. Швидкість видалення носіїв заряду при γ -опроміненні виявилась на порядок величини меншою в нейтронно-легованому матеріалі, ніж у вихідному. У випадку нейтронного опромінення ця різниця становила ~ 2 рази [1].

Попередня радіаційно-термічна обробка: попереднє опромінення кремнію нейтронами з подальшою термообробкою дало можливість в діодах на основі такого кремнію при подальшому опроміненні приблизно в 2 рази зменшити швидкість введення акцепторних рівнів, пов'язаних з радіаційними дефектами [1].

Легування кремнію електрично неактивними домішками, які вступають в реакції з точковими дефектами, але не змінюють властивостей кремнію в певних умовах (кисень в кремнії) [2].

Легування ізовалентними домішками, які створюють в ґратці кремнію центри напружень, що виникають через відмінність ковалентних радіусів атомів цих домішок та матриці. Такі центри напружень можуть бути стоками чи центрами анігіляції радіаційних дефектів [1, 3]. Наявні в літературі дані стосуються в основному впливу електронного опромінення на радіаційне дефекто-

утворення в кремнії з домішкою германія, олова тощо [4, 5]. Автори роботи [5] вважають, що локальні збурення, зумовлені атомами ізовалентної домішки, впливають на взаємодію „дефект-домішка“, що зменшує ефективність утворення дефектів за участю вакансій.

Дана робота стосується вивчення впливу нейтронного опромінення на радіаційну стійкість кремнію з домішкою германію (Si<Ge>). Увага була зосереджена на дослідженні залежності від різних домішок (Ge, O, C) радіаційної пошкоджуваності структури кремнію за рахунок створення областей розупорядкування. За міру пошкоджуваності ми приймали інтенсивність смуг ІЧ-поглинання, пов'язаних з дивакансіями в кремнії, з яких в основному складаються області розупорядкування в опроміненому кремнії.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Методом інфрачервоної спектроскопії та вибіркового травлення нами досліджено вплив нейтронного опромінення на властивості монокристалічного кремнію з вмістом домішки <Ge>: 0...13,3 ат. %. Досліджувались зразки як n-, так і p-типу провідності, вирощені методом зонної плавки (FZ) та методом Чохральського (Cz). Флюенси опромінення швидкими нейтронами реактора становили $5 \cdot 10^{16}$ та $5 \cdot 10^{19}$ нейтр./см².

Знімалися спектри пропускання світла зразками кремнію в спектральній області $4000 \dots 400$ см⁻¹ на двопробеному спектрофотометрі Specord 75 IR. Спектри вимірювались при температурі 300 К. Для вимірювань було виготовлено зразки з двома плоскопаралельними та дзеркально відполірованими поверхнями для зменшення розсіяння світла на шляху проходження променів. Зі спектрів пропускання зразків обраховували спектри поглинання. При цьому враховувалось багаторазове внутрішнє

відбиття, що важливо при високій відбивній здатності та великій прозорості зразків. Товщини зразків обиралися таким чином, щоб звести відносно похибку в визначенні коефіцієнта поглинання до мінімального значення.

Дослідження показали, що після нейтронного опромінення в спектрах поглинання кремнію (FZ і Cz) відбуваються типові зміни [6], пов'язані, у першу чергу, з утворенням областей розупорядкування (поява "білякрайового" поглинання, смуги при 1,8 мкм) та А-центрів (смуга поглинання при 12 мкм) в Cz-Si. Окрім цього, в опроміненіх зразках на краю "білякрайового" поглинання було виявлено широку смугу поглинання в спектральній області $\sim 2000 \dots 3200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

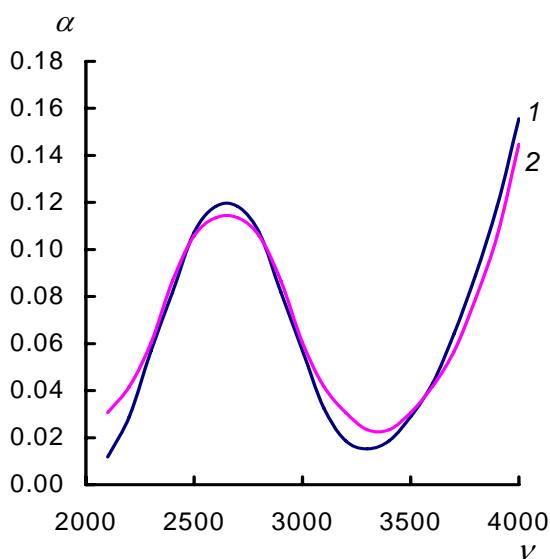


Рис. 1. Залежність коефіцієнта поглинання α , см^{-1} від хвильового числа ν , см^{-1} монокристалів кремнію, опроміненіх нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ нейтр./см}^2$:
1 — n-Si <Ge-0,7 ат. %>, Cz; 2 — p-Si, FZ

Поглинання в опроміненому кремнії в спектральній області $\sim 2000 \dots 3200 \text{ см}^{-1}$ відоме як смуга 3,9 мкм [7]. Це поглинання, як і смуга 1,8 мкм, пов'язані з дивакансіями, що знаходяться в різних зарядових станах. Оскільки при вимірюванні спектрів пропускання зразки освітлювалися немонахроматичним світлом, ми мали змогу спостерігати смуги, характерні для різних зарядових станів того ж самого дефекту.

За даними роботи [7] смуга 1,8 мкм належить негативно зарядженій дивакансії (V_2^-) і зумовлюється внутрішньоцентровим електронним переходом, а смуга 3,9 мкм належить позитивно зарядженій дивакансії (V_2^+) і відповідає збудженню електрона від краю валентної зони до $b+b'$ -орбіталі в електронній моделі дивакансії [8]. Велику напівширину смуги ($>500 \text{ см}^{-1}$), імовірно, зумовлює складний рельєф країв зон в опроміненому кремнії, спричинений областями розупорядкування [6].

На рис. 1 наведено порівняльні спектри поглинання зразків кремнію n-типу провідності з домішкою германію (n-Si <Ge>), вирощеного методом Чохральського, та p-Si, вирощеного методом

зонної плавки, опроміненіх нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ нейтр./см}^2$. Як видно з рисунка, спектри цих двох зразків майже ідентичні в досліджуваній спектральній області.

Ми провели дослідження спектрів поглинання кремнію в широкому діапазоні флюенсів опромінення і на розширеному наборі зразків.

На рис. 2 наведено дані для p-Si, опроміненого нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ нейтр./см}^2$, і n-Si — $5 \cdot 10^{19} \text{ нейтр./см}^2$. Зразки однакового типу провідності відрізнялися вмістом домішки кисню.

Як видно з рисунка, інтенсивність смуги 3,9 мкм більша в Cz-Si порівняно з FZ-Si і зростає зі збільшенням флюенсу опромінення. Це свідчить про більшу кількість утворених дивакансій у першому випадку. Видно також, що при великому флюенсі опромінення залежність поглинання від вмісту кисню в кремнії стає менш виразною (криві 2 та 3).

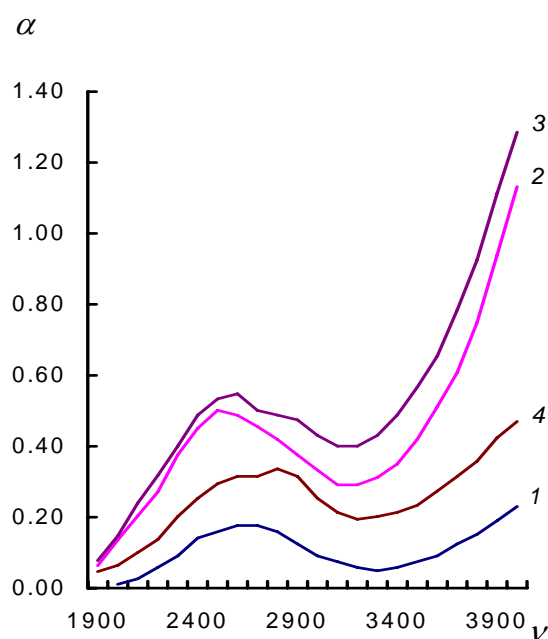


Рис. 2. Залежність коефіцієнта поглинання α , см^{-1} від хвильового числа ν , см^{-1} для монокристалів кремнію, опроміненіх нейтронами флюенсами (F , нейтр./см^2): 1 — p-Si, FZ, $F=5 \cdot 10^{16}$; 2 — n-Si, FZ, $F=5 \cdot 10^{19}$; 3 — n-Si, Cz, $F=5 \cdot 10^{19}$; 4 — p-Si, Cz, $F=5 \cdot 10^{16}$

Наведені дані свідчать, що пошкоджуваність кремнію, вирощеного методом зонної плавки, менша, ніж вирощеного методом Чохральського, стосовно до утворення дивакансій (криві 1 і 4). Проте, в Cz-Si з домішкою германію не спостерігається збільшення інтенсивності смуги 3,9 мкм порівняно з FZ-Si (див. рис. 1). Залежності радіаційної пошкоджуваності кремнію від типу легуючої домішки (бор, фосфор) не виявлено.

Таким чином, можна вважати, що наявність домішки германію в Cz-кремнії підвищує його радіаційну стійкість, в даному випадку до утворення дивакансій, при нейтронному опроміненні.

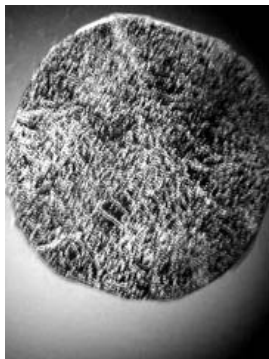
Вплив домішки кисню на утворення дивакансій при опроміненні проявляється, напевно, через зниження процесів анігіляції первинних радіаційних

дефектів (пар Френкеля) у зразках Cz-Si. Це зниження може відбуватися за рахунок домішки вуглецю, яка завжди присутня в монокристалах Cz-кремнію в сумірних із киснем концентраціях.

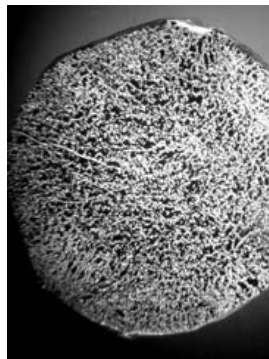
Вуглець у монокристалах кремнію є ізовалентною домішкою з ковалентним радіусом, меншим за ковалентний радіус кремнію. У цьому випадку локальні напруження в місцях розташування атомів вуглецю сприяють ефективному захопленню мігруючих по кристалу міжвузловинних атомів кремнію та витісненню домішки вуглецю з вузлів ґратки в міжвузловинне положення [8]. Уведення ізовалентної домішки германію в ґратку Cz-кремнію підвищує радіаційну стійкість останнього, оскільки атоми германію створюють у ґратці кремнію центри напружень, протилежні за знаком, порівняно з атомами вуглецю. Ці центри здатні захоплювати вакансії, але можлива й рекомбінація на них пар Френкеля.

Досліджено структуру Cz-Si і FZ-Si з вмістом домішки <Ge> від 0,7 до 13,3 ат. % методом вибіркового травлення [5]. Діаметр зливка Cz-Si з вмістом Ge ~0,7 ат. % становив ~50 мм, $\rho \sim 10$ Ом·см. Зразки FZ-Si з домішкою германію від 0 до 13,3 ат. % мали діаметр ~8 мм. Вміст германію відрізнявся як для різних зливків, так і для зразків, що вирізані з одного зливка.

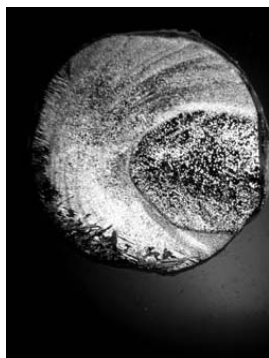
Картини вибіркового травлення для різних зразків FZ-Si з домішкою германію подано на рис. 3, де для кожного зразка вказано номер зливка і номер зразка по довжині зливка а також вміст германію.



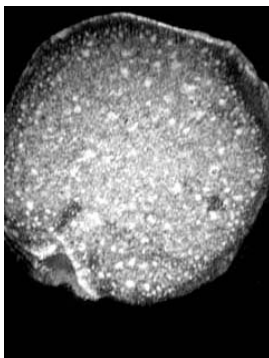
Зливок SiHR, зразок №66, <Ge=0 ат. %>



Зливок 03.02, зразок №10, <Ge=0,44 ат. %>



Зливок 05.06, зразок №35, <Ge=6,66 ат. %>



Зливок 7, зразок №8, <Ge=7,44 ат. %>

Рис. 3. Картини вибіркового травлення зразків FZ-кремнію з різним вмістом германію, ат. %

Аналіз картин травлення показав, що всі досліджувані зразки FZ-Si дислокаційні. Концентрація дислокацій $\approx 10^4 \dots 10^5$ см⁻². Як видно з рисунка, зразки кремнію без вмісту германію мають більш рівномірний розподіл дислокацій, ніж зразки кремнію з германієм.

Суттєва зміна концентрації германію по довжині зливка FZ-Si показує, що розподіл дислокацій по поверхні зразка нерівномірний. Якщо вміст германію по довжині зливка не дуже змінюється, розподіл дефектів у зразках не дуже відрізняється. Останні зразки, як виявилось, найбільш підходять для виготовлення детекторів ядерного випромінювання.

На основі кристалів (FZ) Si_{1-x}Ge_x р-типу провідності з вмістом германію ~0,44 ат. % було виготовлено детектори ядерних випромінювань. Використано модифіковану поверхнево-бар'єрну технологію. Поверхневий бар'єр виготовлено пошаровим термічним напленням тонких шарів германію та алюмінію товщиною ~300 Å на свіжепротравлену поверхню кристала. Омичний тильний контакт одержано напленням шару золота (~250 Å).

Питомий опір кристалів становив $\rho = 610$ Ом·см, рухливість носіїв заряду $\mu = 400 \dots 500$ см²/(В·с), час життя носіїв $\tau \sim 300$ мкс. Робоча площа детектора $S = 0,132$ см². Зворотний струм детектора не перевищував 0,6 мкА при зміщенні 100 В.

Детектор мав різкий р-п-перехід, а товщина чутливої області при $V = 100$ В перевищувала 100 мкм. Енергетична роздільна здатність детектора становила ~60 кеВ при опроміненні α -джерелом з $E_\alpha = 5,8$ МеВ.

На жаль, великі концентрації германію в кремнії ведуть до погіршення однорідності його розподілу, що ймовірно погіршує властивості кремнію у використанні його для виготовлення приладів.

Зразки з Cz-Si були менш дислокаційними за структурою порівняно з FZ-Si: концентрація дислокацій у них була $\leq 10^4$ см⁻² в місцях скупчення. Використовувати такий кремній для виготовлення детекторів можливо у першу чергу за умови збільшення його електроопору, наприклад за допомогою ядерного легування.

ВИСНОВКИ

Виявлено залежність інтенсивності поглинання в смузі 3,9 мкм від концентрації домішки кисню в кремнії. При флюенсах опромінення $\sim 10^{16}$ нейтр./см² інтенсивність поглинання в Cz-Si вдвічі більша, порівняно з FZ-Si. При збільшенні флюенсу опромінення ($\sim 10^{19}$ нейтр./см²) залежність концентрації дивакансій від домішки кисню стає неістотною.

Показано, що введення домішки германію в Cz-Si в концентрації 0,7 ат. %, судячи по інтенсивності поглинання при 3,9 мкм, удвічі підвищує його радіаційну стійкість до утворення дивакансій при нейтронному опроміненні флюенсом

$5 \cdot 10^{16}$ нейтр./см². Виявлено, що такий кремній містить концентрацію дислокацій $<10^4$ см⁻² в місцях скупчень.

Дослідження структури FZ-Si показало, що рівномірність розподілу германію по довжині зливка кремнію супроводжується рівномірністю розподілу структурних дефектів. Зі збільшенням вмісту германію до 12...14 ат. % можливе накопичення його в шарах, пов'язаних з умовами росту злиwkів кремнію.

Придатними для роботи виявилися детектори ядерних випромінювань, які виготовлені на матеріалі з рівномірним по довжині зливку кремнію розподілом германію і невеликій його концентрації (германію <1 ат. %).

Автори висловлюють вдячність В.І. Хівричу за корисне обговорення одержаних результатів та слушні зауваження.

Робота виконана за часткової підтримки Проекту УНТЦ № 3126.

ЛІТЕРАТУРА

1. Л.І. Барабаш, І.М. Вишнеvський А.А. Гроза, А.Я. Карпенко, П.Г. Литовченко, М.І. Старчик. Сучасні методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів // *Вопросы атомной науки и техники. Серия „Физика радиационных поврежденных и радиационное материаловедение“*. 2007, № 2, с. 182 – 189.
2. В. Dozillie, Z. Li, V. Eremin, et al. The effect of oxygen impurities in radiation hardness of FZ silicon detectors for NEP after neutron, proton and γ -irradiation // *IEEE Trans. on Nucl. Sci.* 2000, v. 47, N6, p. 1862–1897.
3. Проект УНТЦ № 3126. *Розробка радіаційно-стійких детекторів ядерних випромінювань на основі об'ємних $Si_{1-x}Ge_x$ монокристалів із заданим співвідношенням компонентів*. 2007, 137 с.
4. В.І. Яшник. *Дефектоутворення в кремнії, легованому елементами IV групи*: Автореф. дис. ... канд. ф.-м. наук. Київ, 1994.
5. L.I. Khirunenko, O.A. Kobzar, Ju. V. Pomosov, et al. Interstitial-related radiation defects in silicon doped with tin and germanium // *Solid State Phenomena*. 2004, v. 95-96, p. 393–398.
6. А.А. Гроза, П.Г. Литовченко, М.І. Старчик. *Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію*. Київ: «Наукова думка», 2006, 124 с.
7. L.J. Cheng, J.C. Corelli, J.W. Corbett, G.D. Watkins. 1.8-, 3.3-, and 3.9 μ Bands in Silicon: Correlations with the Divacancy // *Phys. Rev.* 1966, v. 152, N 2, p. 761–774.
8. G.D. Watkins, J.W. Corbett. Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy // *Phys. Rev.* 1965, v. 138, N 2A, p. A543–A555.
9. A.R. Bean, R.C. Newman, R.S. Smith. Electron irradiation damage in Si containing carbon and oxygen // *J. Phys. Chem. Sol.* 1970, v. 31, N 2, p. 739–751.

Статья поступила в редакцию 27.10.2008 г.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

*П.Г. Литовченко, Л.И. Барабаш, С.В. Бердниченко, Д. Бизелло, В.И. Варнина, А.А. Гроза,
А.П. Долголенко, Т.И. Кибкало, В.Ф. Ластовецкий, А.П. Литовченко, Л.А. Поливецв,
Л.С. Марченко, М.И. Старчик*

Методом ИК-спектроскопии исследованы спектры поглощения монокристаллического кремния с примесью германия ($Ge \leq 0,7$ ат. %) после облучения нейтронами реактора флюенсами $5 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{19}$ нейтр./см². Показано, что присутствие германия повышает радиационную стойкость Cz-кремния к образованию таких дефектов, как дивакансии. Методом избирательного травления изучена структура кремния с содержанием германия от 0 до 14 ат. %. Показано, что равномерность в распределении дефектов (дислокаций) сохраняется при содержании германия ≤ 1 ат. % и его однородном распределении по слитку, что позволило разработать на основе такого материала спектроскопические детекторы ядерных излучений. Большие концентрации германия ухудшают однородность его распределения в кремнии.

INFLUENCE OF IMPURITIES ON THE RADIATION STABILITY OF THE SILICON

*P.G. Litovchenko, L.I. Barabash, S.V. Berdnichenko, D. Bisello, V.I. Varnina, A.A. Groza, A.P. Dolgolenko,
T.I. Kibkalo, V.F. Lastovetsky, A.P. Litovchenko, L.A. Polivtsev, L.S. Marchenko, M.I. Starchik*

Infrared absorption spectra of the Silicon single-crystals with the Germanium impurity ($Ge \leq 0,7$ ат. %) after the irradiation by the reactor neutron fluences of $5 \cdot 10^{16}$ and $5 \cdot 10^{19}$ n/cm² are measured. It was shown that the Germanium impurity increases the radiation harness of Cz-Silicon to the formation of such radiation defects as divacancies. Silicon structure with the content of the Germanium from 0 to 14 ат. % was studied by the selective etching method. It was shown that the uniformity of the defect (dislocation) distribution is maintained at small Germanium content ≤ 1 ат. % and its homogeneous distribution within the ingot. On the base of such material the spectrometrical detectors of nuclear radiation have been produced. High Germanium concentration deteriorate the homogeneity of its distribution in Silicon.