

Е. Ф. ХРАМОВ, Г. В. ПРОХОРОВ,
к. ф.-м. н. Н. М. ПЕЛИХАТЫЙ, д. ф.-м. н. А. К. ГНАП

Украина, Одесская национальная академия связи им. А. С. Попова,
Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина
E-mail: crr.prokhorov@paso.net

Дата поступления в редакцию
20.05—27.11 2002 г.

Оппонент д. т. н. В. А. МОКРИЦКИЙ
(ОНПУ, г. Одесса)

ВЗРЫВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ γ -КВАНТАМИ

Перекристаллизованные области полупроводников являются одной из причин искажения сигнала в электронных твердотельных приборах, созданных на их основе.

Одной из важных проблем в технологии производства и эксплуатации микросхем является стойкость монокристаллических, поликристаллических, квазиаморфных и аморфных пленок и слоев полупроводников к воздействию внешних факторов, в т. ч. к радиационному облучению. Проблема имеет прямое отношение к задачам нелинейной неизоотермической микрокинетики.

Если в образцах полупроводников, изготовленных в виде тонких пленок, в квазиаморфном состоянии появляются области, характеризующиеся дальним порядком и появлением фазовых границ, то в этом случае имеет место процесс гетерогенной релаксации, которая происходит путем зарождения и роста равновесной или метастабильной кристаллической фазы. При этом может выделяться скрытая энергия в виде теплоты фазового превращения, причем скорость элементарных процессов генерации формирующей фазы увеличивается с появлением новой фазы.

Интенсивное выделение скрытой энергии на границе распределения фаз может привести к значительному саморазогреву фронта кристаллизации, который реализуется в виде теплового домена, распространяющегося в материале со скоростью, в несколько раз превышающей скорость стандартного процесса кристаллизации. Эту особенность кристаллизации аморфных структур определяют как тепловую бистабильность процесса роста новой фазы [1].

Известны достаточно обширные научно-технические обзоры, которые касаются взрывной кристаллизации полупроводников [1—3], а также ряда аморфных металлических сплавов [4], аморфных металлов [5] и диэлектриков [6]. Хотя изменения и анализ кристаллической структуры аморфных веществ в этих обзорах рассмотрены достаточно подробно, физическая природа аморфного состояния вещества, на наш взгляд, не выяснена (ни теоретически, ни экспериментально). Дело в том, что аморфным веществам присущ только ближний порядок, поэтому положение атомов и атомная плотность исследуемой системы могут быть охарактеризованы радиальной функ-

цией распределения, которую можно определить экспериментально по дифракции рентгеновских лучей или электронов: по положению пиков на кривых радиального распределения атомной плотности и площадей под ними судят о величине среднего радиуса и среднего числа атомов соответствующей координатной сферы.

Известно [7], что флуктуации плотности аморфных пленок составляют 1—2%, т. е. в них наблюдаются области свободного и “антисвободного” объема. Возможно, эти флуктуации обуславливают наличие в аморфных пленках “замороженных” центров кристаллизации, занимающих ничтожно малые объемы и распределенных неравномерно по толщине слоя. Кроме того, не обладая правильной структурой, они могут стать эффективными центрами кристаллизации лишь вследствие некоторой перестройки. При этом плотность “замороженных” центров на поверхности аморфных полупроводниковых пленок, полученных в результате конденсации на подложку из газовой среды в вакууме, выше плотности этих центров, расположенных на поверхности пленки, контактирующей с подложкой. Косвенно судить о наличии таких центров можно по результатам измерения коэффициента Холла этих пленок.

Использование в полупроводниковом (и, особенно, сенсорном) приборостроении пленок на основе легированного германия, полученных термическим напылением на прозрачные подложки, привело к необходимости исследования оптических свойств этих пленок и стойкости их электрических параметров к облучению высокоэнергетичными частицами.

Ниже приведены результаты таких экспериментальных исследований.

Объектами исследования служили пленки германия, легированного примесями фосфора и серы (рис. 1, А), которые напылялись в вакууме ($P=5 \cdot 10^{-5}$ Па) на кварцевые пластины толщиной 0,3—0,5 мм. Толщина пленок составляла 120—600 нм (измерение осуществлялось с помощью микроинтерферометра МИИ-4).

Исследование оптических свойств пленок проведено на спектрометре “Specord-M40”, а микрофотографирование — на установке “Neophot” (при освещении образцов ультрафиолетовым и видимым светом) с использованием фотопленок Изоорто-90 и Инфра-780 (при увеличениях $\times 400$ и $\times 600$).

Облучение γ -квантами проводилось на установке Co^{60} . Интенсивность потока — 50 Г/с при дозах $1,0 \cdot 10^7$ — $1,16 \cdot 10^8$ Г и энергии квантов 1,8 МэВ.

При оптических исследованиях пленок, облученных дозами $1,16 \cdot 10^8$ Г, выявлена зависимость фор-

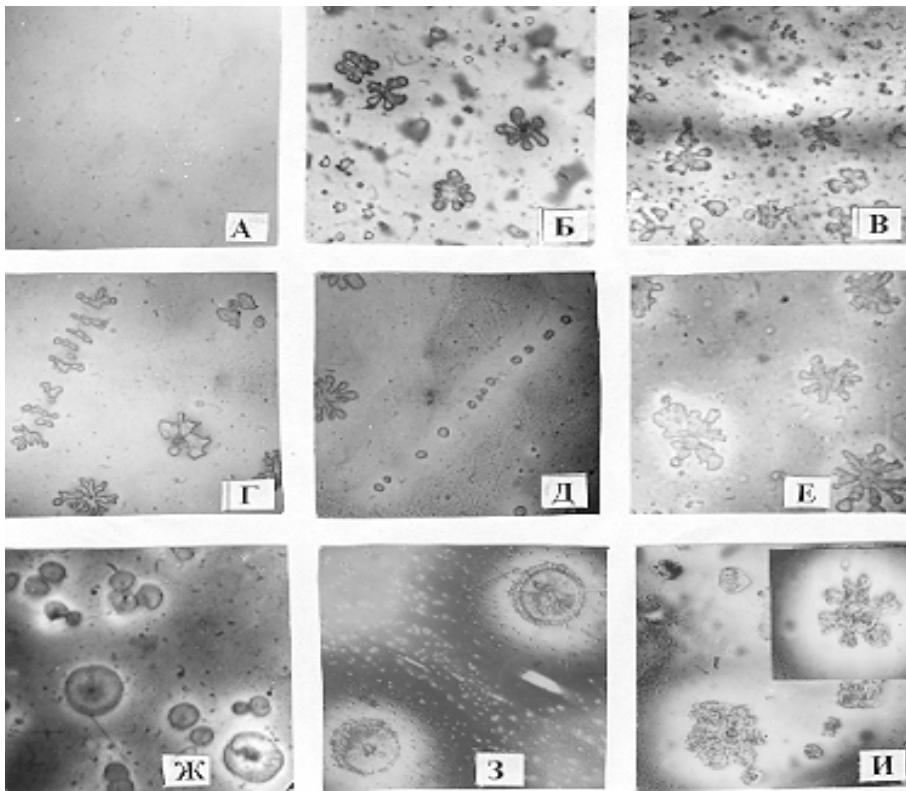


Рис. 1. Микронеоднородности в пленках германия, которые возникли и сформировались при бомбардировке гамма-квантами:
 А — небомбардированная пленка; Б — области оптического контраста; В — различные размеры микронеоднородностей в зависимости от толщины пленки; Г—И — поля упругих деформаций вокруг микронеоднородностей; Ж — взрывной процесс кристаллизации в глубинном слое пленки; З — взрывной процесс кристаллизации близ поверхности

мирования микронеоднородностей от толщины пленки, ее состава и дозы γ -квантов.

В пленках толщиной 120 нм на однородном зеленом поле изображения выявлены микронеоднородности размером до 5 мкм, которые отличались окраской от однородного зеленого фона (рис. 1, Б—И). В центре таких образований расположен бугорок размером 0,02—0,05 мкм ярко-желтой окраски, а вокруг него — образование красного цвета, постепенно переходящее в поле своеобразной формы сиреневого цвета, которое с удалением от центра переходит в сине-голубое (зеленоватое) поле пленочного полупроводника. (К сожалению, черно-белый вариант полученных снимков не позволяет в настоящей статье показать цветовую информацию.)

Оптическое изображение в микроскопе зависит от местоположения микронеоднородностей (в середине, на поверхности или в приповерхностном слое исследуемой пленки), а формирование цветовой картины — как от оптических свойств самой пленки, так и от микронапряжений в исследуемых слоях.

Оптические исследования позволили обнаружить также зависимость величины и формы микронеоднородностей, которые образуются после облучения, от толщины пленки и ее состава. Исследование “на просвет” и “на отражение”, а также при освещении образцов под скользящими углами (10—40°) позволили выявить объемность микронеоднородностей, расположенных как внутри пленки, так и в приповерхностном слое пленки (рис. 2, А, В).

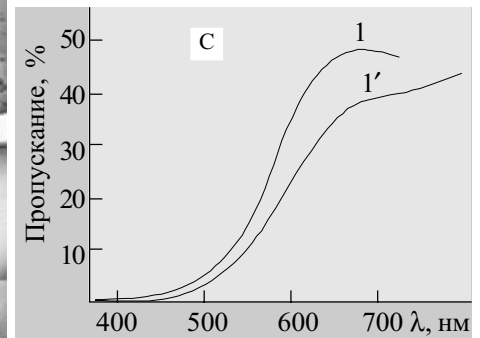
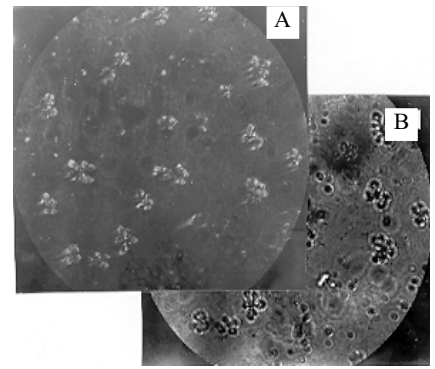


Рис. 2. Пленки германия, облученные гамма-квантами, при освещении под малым углом:
 А — объемность формы; В — микронеоднородности; С — кривые пропускания до (1) и после (1') облучения, характеризующие изменение оптических свойств пленок (λ — длина волны)

Учитывая, что основной вклад в процесс радиационного дефектообразования вносит первый смещенный атом матричного полупроводника, который создает каскад радиационных дефектов в объеме (рис. 3, А), а также идентичность поведения германия и кремния в этих условиях, для объяснения процесса формирования “возвышенности” (бугорка) в центре такого образования нами проведены исследования дефектов и дефектных областей после бомбардировки кремния ионами кремния в условиях малых доз (10^{11} — 10^{12} ион·см⁻²) и энергий 30—100 кэВ.

Для этого после бомбардировки кремния ионами кремния поверхностные слои толщиной 0,1, 0,2, 0,3 мкм подвергались химической полировке в травителе на основе раствора плавиковой, азотной и уксусной лежяной кислот. Затем поверхность кремния химически окрашивалась ионами меди для выявления электрически активных зон и точек, после чего с этих поверхностей снимались угольные реплики для последующего их электронно-микроскопического исследования.

При движении иона кремния, выбитого из своего равновесного положения в кристалле, вдоль его траектории формируется ряд областей, отличающихся электрическими характеристиками от матричного (т. е. небомбардированного) полупроводника. Размер таких областей может изменяться от 10 до 150 нм в диаметре, при этом их положение, как правило, зависит от кристаллографической ориентации матричного полупроводника. Цепочки разупорядоченных

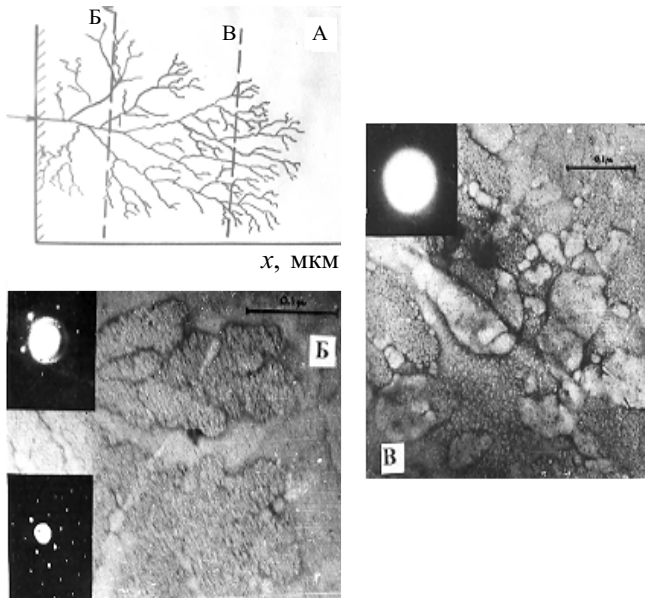


Рис. 3. Микронеоднородности в кремнии при бомбардировке высокоэнергетичными ионами:

А — схематическое изображение каскада радиационных дефектов, вызванного первым (показано стрелкой) смещенным атомом матрицы; Б — распределение по площади на малой глубине (монокристалличность сохраняется, имеет место малая степень аморфизации); В — почти полная аморфизация на глубине максимума пробега высокоэнергетичных ионов. Фотографии Б и В соответствуют срезам, показанным на схеме А; масштабные отрезки на Б и В — 0,1 мкм

областей формируются в результате образования “термических пиков” в местах интенсивного торможения смещенных атомов в матрице монокристалла.

Если интенсивность потока ионов кремния, смещенных из равновесного состояния, увеличивается, то разупорядоченные области перекрываются, и в таких местах образуются аморфизованные зоны, петли дислокаций и выделения сложной геометрической формы (рис. 3, Б, В). Степень аморфизации хорошо видна на электронограммах, приведенных на тех же рисунках.

При этом с изменением концентрации электрически активной примеси (например, сурьмы в германии или фосфора в кремнии) и электрически активных центров, которые формируются при взаимодействии быстрых частиц с кристаллом полупроводника, в его объеме могут возникать не только области с измененным удельным сопротивлением, но и области с противоположным типом проводимости.

Процессы формирования микронеоднородностей, наблюдаемых в пленках германия с примесями фосфора и серы, облученных высокоэнергетичными гамма-квантами, а также явления, наблюдавшиеся в кремнии при его бомбардировке ионами кремния, не представляется возможным объяснить только термическими пиками или каскадной теорией. Вероятнее всего, это обусловлено большим объемом вещества, которое подвергается энергетическому превращению в процессе взаимодействия полупроводника с высокоэнергетичными γ -квантами. Действительно, в сравнении с объемом термического пика величина нового образования на один-два порядка больше.

В пленках германия, легированного фосфором, выявлены два типа микронеоднородностей: большие древовидные структуры размером до 5 мкм в плос-

кости тонкой пленки и почти точечные образования менее 0,02 мкм в диаметре.

Для выяснения влияния толщины пленки и эффективности теплоотвода на величину и форму этих неоднородностей с помощью фотолитографии и электрохимического травления были изготовлены образцы пленок с резким изменением толщины слоя в виде ступеньки от 120 до 510 нм. Облучение вызвало в тонком слое формирование микродефектов, аналогичных показанным на рис. 1. В более толстом слое геометрия микронеоднородностей была другая, а размеры их — в несколько раз меньше (рис. 1, В), что свидетельствует о значительной роли теплоотвода в этом процессе дефектообразования.

Изучение этих микронеоднородностей в темном поле микроскопа показало наличие вокруг них четко различаемых светлых полей (рис. 1, Д—И), что может свидетельствовать, по нашему мнению, о наличии там полей упругих деформаций.

Микронеоднородности формируются также в виде протяженных рядов и линий (рис. 1, Г, Д). При микрофотографировании таких образцов в условиях освещения ртутной лампой микронеоднородности проявляются более четко в виде структур с полями упругих деформаций по периметру (рис. 1, 3, И).

Исследования, выполненные на “Specord-M40”, свидетельствуют о том, что облучение γ -квантами вызывает изменение оптического спектра пропускания тонких полупроводниковых пленок и смещение его максимумов в сторону более коротких волн (рис. 2, С). Этот эффект, по-видимому, можно объяснить наличием упругих полей, которые формируются на периферии монокристаллических и перекристаллизованных областей, а также изменением прозрачности этих пленок в различных участках оптического спектра.

Таким образом, в результате проведенного комплексного исследования выявлены микронеоднородности, возникающие в пленках полупроводника после гамма-облучения. Установлено, что причиной изменения оптических свойств таких пленок являются структурные новообразования и упругие поля вокруг них. Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить одну из возможных причин искажения электрического сигнала в слоистых структурах изделий твердотельной электроники.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Шкловский В. А., Кузьменко В. М. Взрывная кристаллизация // УФН.— 1989.— Т. 157.— С. 311—317.
2. Александров Л. Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок.— Новосибирск: Наука, 1985.
3. Bensahel D., Auvert G. Laser-solid interaction and transient thermal // Materials. Proceeding of Symposium.— Boston, Mass.— Nov. 1—4, 1982.— P. 165.
4. Чеботников В. Н., Молоканов В. В., Ковнеристый Ю. К. и др. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов.— Горький: Наука, 1987.
5. Bostanjoglo O., Liedtke R. Amorphization in thin films of metals // Phys. Stat. Sol. Ser. A.— 1980.— Vol. 60.— P. 451—456.
6. Скрипов В. П., Ковердуа В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей.— М.: Наука, 1984.
7. Комник Ю. Ф. Неравновесные процессы при кристаллизации полупроводников // ФНТ.— 1982.— Т. 8.— С. 3—8.