

ВПЛИВ ДОМІШОК GERMANIUM TA KISNIU NA RADIIACIYNU STIIKISTY MONOKRISTALICHNOGO KREMNIU

А. А. Гроза, В. І. Варніна, П. Г. Литовченко, Л. С. Марченко, М. І. Старчик,
Л. І. Барабаш, С. В. Бердніченко

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Досліджено спектри інфрачервоного поглинання монокристалічного кремнію з домішкою германію ($\leq 0,7$ ат. %) після опромінення нейтронами реактора флюенсами $5 \cdot 10^{16}$ та $5 \cdot 10^{19}$ н/см². Показано, що наявність домішки германію підвищує радіаційну стійкість Cz-Si 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 зливу кремнію, що дало змогу розробити на основі такого матеріалу спектрометричні детектори ядерних випромінювань. Великі концентрації германію погіршують однорідність його розподілу в кремнії.

Вступ

Дана робота є частиною комплексних досліджень по пошуку способів підвищення радіаційної стійкості напівпровідників. Серед ряду інших можливостей підвищення радіаційної стійкості кремнію на даний час використовують легування кремнію електрично неактивними домішками, які вступають у реакції з точковими дефектами, але не змінюють властивостей кремнію в певних умовах (кисень у кремнії) [1] та легування ізовалентними домішками [2]. Ізовалентні домішки створюють у ґратці кремнію центри напружень, що виникають завдяки відмінності ковалентних радіусів цих домішок та матриці. Ці центри напружень можуть бути стоками чи центрами анігіляції радіаційних дефектів. Наявні в літературі дані стосуються, в основному, впливу електронного опромінення на радіаційне дефектоутворення в кремнії з домішкою германію, олова тощо [3, 4]. Автори роботи [4] вважають, що локальні збурення, зумовлені атомами ізовалентної домішки, впливають на взаємодію "дефект - домішка", що зменшує ефективність утворення інших дефектів за участю вакансій.

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

Результати досліджень та їх обговорення

Методом інфрачервоної спектроскопії та вибіркового травлення нами досліджено вплив ней-

тронного опромінення на монокристалічний кремній з вмістом домішки <Ge>: $0 \div 13,3$ ат. %. Досліджувались зразки *n*- так і *p*-типу провідності, вирощені методом зонної плавки (FZ) та методом Чохральського (Cz). Флюенси опромінення (F) швидкими нейтронами реактора становили $5 \cdot 10^{16}$ та $5 \cdot 10^{19}$ н/см².

Знімалися спектри пропускання світла зразками кремнію в спектральній області 4000 - 400 см⁻¹ на двопроменевому 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 обирались таким чином, щоб звести відносну похибку у визначенні коефіцієнта поглинання до мінімального значення.

Дослідження показали, що після нейтронного опромінення в спектрах поглинання кремнію (FZ і Cz) відбуваються типові зміни [5], 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 $\sim 2000 - 3200$ см⁻¹ (рис. 1). Поглинання в опроміненому кремнії в спектральній області $\sim 2000 - 3200$ см⁻¹ відоме як смуга 3,9 мкм [6]. Це поглинання, як і смуга 1,8 мкм, пов'язані з дивакансіями, що знаходяться в різних зарядових станах. Оскільки при вимірюванні спектрів пропускання зразки освітлювались немонахроматичним світлом, ми мали змогу спо-

стерігати смуги, характерні для різних зарядових станів того ж самого дефекту. За даними роботи [6], 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 [7]. Велику напівширину смуги ($> 500 \text{ см}^{-1}$), імовірно, зумовлює складний рельєф країв зон в опроміненому кремнії, спричинений областями розупорядкування [5].

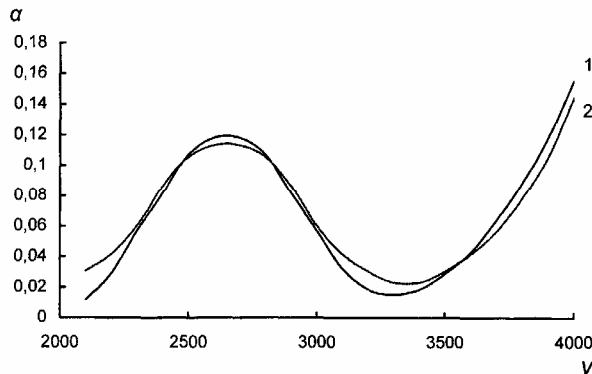


Рис. 1. Залежність коефіцієнта поглинання α (см⁻¹) від хвильового числа ν (см⁻¹) монокристалів кремнію, опромінених нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$: 1 – n-Si <Ge-0,7 ат. %>, Cz; 2 – p-Si, FZ.

На рис. 1 наведено порівняльні спектри поглинання зразків кремнію n-типу провідності з домішкою германію – Si <Ge>, вирощеного методом Чохральського та p-Si, вирощеного методом зонної плавки, опромінених нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$. 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 $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$, і n-Si – $5 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$. 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).

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 спостері-

гається 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.

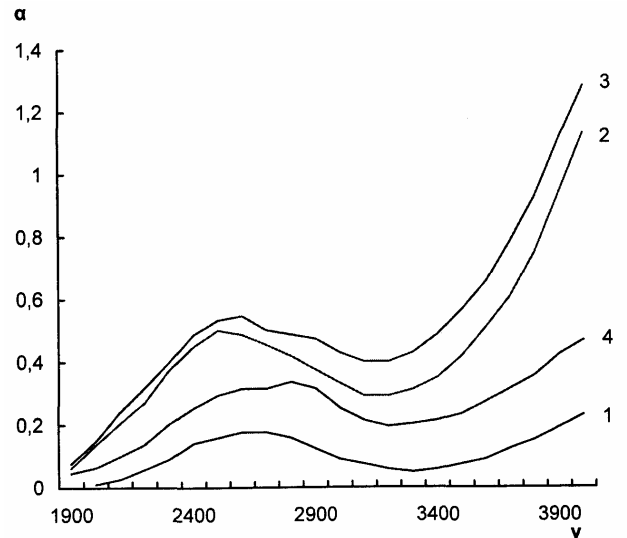


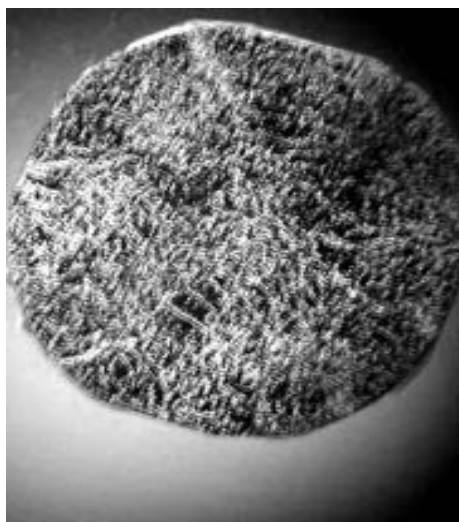
Рис. 2. Залежність коефіцієнта поглинання α (см⁻¹) від хвильового числа ν (см⁻¹) для монокристалів кремнію, опромінених нейтронами флюенсами (F , н/см²): 1 – p-Si, FZ, $F = 5 \cdot 10^{16}$; 2 – n-Si, FZ, $F = 5 \cdot 10^{19}$; 3 – n-Si, Cz, $F = 5 \cdot 10^{19}$; 4 – p-Si, Cz, $F = 5 \cdot 10^{16}$.

Таким чином, можна вважати, що наявність домішки германію в Cz-Si підвищує його радіаційну стійкість, у 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-Si 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-Si 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.

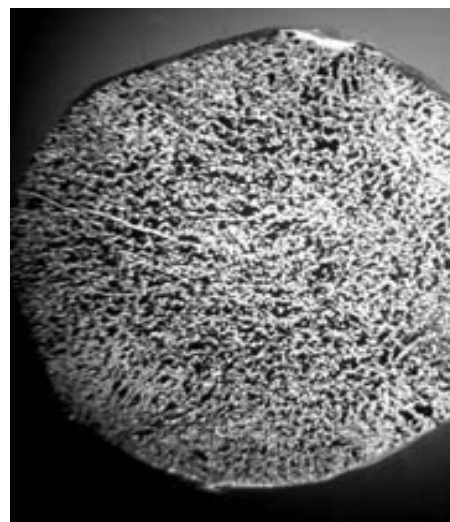
Досліджено структуру Cz-Si і FZ-Si з вмістом домішки <Ge> від 0,7 до 13,3 ат. % методом вибіркового травлення [5]. Діаметр зливка Cz-Si з вмістом Ge $\sim 0,7$ ат. % становив ~ 50 мм,

$\rho \sim 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Зразки FZ-Si з домішкою германію від 0 до 13,3 ат. % мали діаметр $\sim 8 \text{ мм}$. Вміст германію відрізнявся як для різних зливків, так і для зразків, що вирізані з одного зливка.

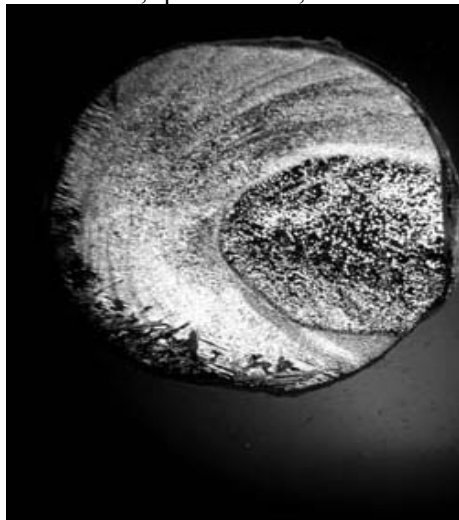
Картини вибіркового травлення для різних зразків FZ-Si з домішкою германію подано на рис. 3, де для кожного зразка вказано номер зливка і номер зразка по довжині зливка, а також вміст германію (ат. %).



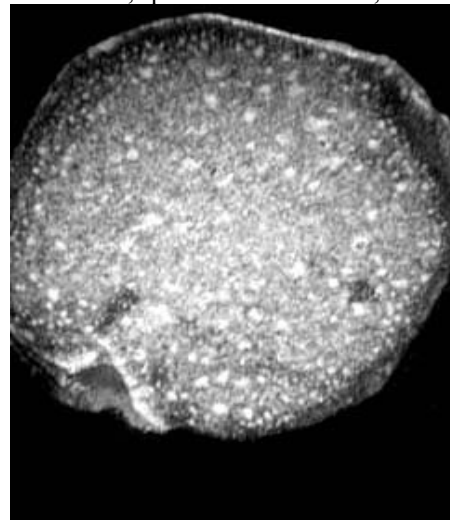
Зливок SiHR, зразок № 66, $\langle \text{Ge} = 0 \text{ ат. \%} \rangle$



Зливок 03.02, зразок № 10 $\langle \text{Ge} = 0,44 \text{ ат. \%} \rangle$



Зливок 05.06, зразок № 35 $\langle \text{Ge} = 6,66 \text{ ат. \%} \rangle$



Зливок 7, зразок № 8 $\langle \text{Ge} = 7,44 \text{ ат. \%} \rangle$

Рис. 3. Картини вибіркового травлення зразків FZ-Si з різним вмістом германію.

Аналіз картин травлення показав, що всі досліджувані зразки FZ-Si дислокаційні. Концентрація дислокацій $\approx 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$. 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) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ *p*-типу про-

відності з вмістом германію $\sim 0,44 \text{ ат. \%}$ було виготовлено *детектори ядерних випромінювань*. Використано модифіковану поверхнево-бар'єрну технологію. Поверхневий бар'єр виготовлено пошаровим термічним напленням тонких шарів германію та алюмінію товщиною $\sim 300 \text{ \AA}$ на свіжопротравлену поверхню кристала. Омичний тильний контакт одержано напленням шару золота ($\sim 250 \text{ \AA}$).

Питомий опір кристалів становить $\rho = 610 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, рухливість носіїв заряду $\mu = 400 \div 500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, час життя носіїв $\tau \sim 300 \text{ мкс}$. Робоча площа детектора $S = 0,132 \text{ см}^2$. Зворотний струм детектора не перевищує $0,6 \text{ мкА}$ при зміщенні 100 В .

Детектор має різкий *p-n*-перехід, а товщина чутливої області при $V = 100$ В перевищує 100 мкм. Енергетична роздільна здатність детектора становить ~ 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 $\sim 10^{16}$ н/см² інтенсивність поглинання в Cz-Si вдвічі більша порівняно з FZ-Si. При збільшенні флюенсу опромінення ($\sim 10^{19}$ н/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 $5 \cdot 10^{16}$ н/см². Виявлено, що такий кремній містив концентрацію дислокацій $< 10^4$ см⁻² в місцях скупчень.

Дослідження структури FZ-Si виявило, 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 зливків кремнію.

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

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

Робота виконана за часткової підтримки Проєкту УНТЦ № 3126.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Dozillie B., Li Z., Eremin V. 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. - Vol. 47, No. 6. - P. 1862 - 1897.
2. *Проєкт 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.
3. *Яшин В. І.* Дефектоутворення в кремнії, легованому елементами IV групи: Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. - К., 1994.
4. *Khurunenko L.I., Kobzar O.A., Pomosov Ju.V. et al.* Interstitial-related radiation defects in silicon doped with tin and germanium. // Solid State Phenomena. - 2004. - Vol. 95 - 96. - P. 393 - 398.
5. *Гроза А.А., Литовченко П.Г., Старчик М.І.* Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію. - К.: Наук. думка, 2006. - 124 с.
6. *Cheng L.J., Corelli J.C., Corbett J.W., Watkins G.D.* 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ Bands in Silicon: Correlations with the Divacancy // Phys. Rev. - 1966. - Vol. 152, No. 2. - P. 761 - 774.
7. *Watkins G.D., Corbett J.W.* Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy // Phys. Rev. - 1965. - Vol. 138, No. 2A. - P. A543 - A555.
8. *Bean A.R., Newman R.C., Smith R.S.* Electron irradiation damage in Si containing carbon and oxygen. // J. Phys. Chem. Sol. - 1970. - Vol. 31, No. 2. - P. 739 - 751.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ГЕРМАНИЯ И КИСЛОРОДА НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

А. А. Гроза, В. И. Варина, П. Г. Литовченко, Л. С. Марченко, М. И. Старчик, Л. И. Барабаш, С. В. Бердниченко

Исследованы спектры инфракрасного поглощения монокристаллического кремния с примесью германия (Ge $\leq 0,7$ ат. %) после облучения нейтронами реактора флюенсами $5 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{19}$ н/см². Показано, что присутствие германия повышает радиационную стойкость Cz-Si 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 THE GERMANIUM AND OXYGEN IMPURITIES ON THE RADIATION
STABILITY OF THE SILICON**

**A. A. Groza, V. I. Varnina, P. G. Litovchenko, L. S. Marchenko, M. I. Starchik,
L. I. Barabash, S. V. Berdnichenko**

Infrared absorption spectra of the Silicon single-crystals with the Germanium impurity ($\text{Ge} \leq 0,7$ at. %) after the irradiation by the reactor neutron fluences of $5 \cdot 10^{16} \text{ n/cm}^2$ and $5 \cdot 10^{19} \text{ n/cm}^2$ are measured. It was shown that the Germanium impurity increases the radiation strength of Cz-Si to the formation of such radiation defects as divacancies. Silicon structure with the content of the Germanium from 0 to 14 at. % 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 at. % 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 adulterate the homogeneity of its distribution in Silicon.

Надійшла до редакції 25.03.08,
після доопрацювання – 31.07.08.