

УДК 546.28: 621.315.592

**ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В НЕЙТРОННО-ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ,
ЛЕГИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ**

*канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет);
д-р физ.-мат. наук, проф. В.В. ПЕТРОВ
(Белорусский государственный университет, Минск)*

Методами измерения эффекта Холла и спектров ИК-поглощения исследованы радиационные дефекты в нейтронно-облученном кремнии, легированном Al, Ga и In. В спектральной области 1...10 мкм обнаружен ряд узких полос. Эти полосы связаны с электронными переходами на алюминийсодержащих радиационных дефектах. Разработана возможная классификация радиационных центров, основанная на данных термического отжига.

Образование и отжиг радиационных дефектов в кремнии, легированном элементами III группы Периодической системы, и в первую очередь алюминием, имеет ряд специфических особенностей [1]. Наряду с идентифицированными, достаточно хорошо изученными радиационными дефектами в базовом материале современной твердотельной электроники – Si:B, участие других примесей, таких как Al, Ga, In, в процессах радиационного дефектообразования по-прежнему по разным причинам исследовано недостаточно. В первую очередь это утверждение относится к центрам, возникающим при облучении Si:A^{III} нейтронами. Эти обстоятельства и определили необходимость проведения настоящей работы.

В экспериментах с помощью измерений эффекта Холла и спектров ИК-поглощения (ИКП) исследовались дефекты в полученном методом Чохральского Si, легированном в процессе выращивания примесями III группы Периодической системы: Al, Ga и In. В качестве контрольных использовались выращенные при идентичных условиях кристаллы Si:B, содержащие фоновые примеси кислорода и углерода в равных концентрациях. Контроль за содержанием последних осуществлялся оптическим методом [2].

Облучение нейтронами проводилось в вертикальном канале реактора ВВР-ц при температуре не выше 70 °С и величине кадмиевого числа ~ 10.

Измерения инфракрасного поглощения и эффекта Холла выполнялись по стандартным методикам. Спектры ИКП регистрировались с помощью спектрофотометров Specord 75IR и Specord 61 NIR при температурах 4,2, 80 и 295 К. Холловские измерения проводились на тех же образцах при 295 К.

Изохронный и изотермический отжиг выполнялись в электропечах СУОЛ-0,25. Стабилизация температуры осуществлялась с точностью, не меньшей 2 °С. Анализ кривых изохронного и изотермического отжига проводился на базе представлений, описанных в [3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как было установлено, в спектрах ИКП нейтронно-облученного Si:Al, так же как и в кремнии, легированном бором, после воздействия радиации наблюдались уменьшение поглощения на свободных носителях заряда и появление хорошо изученных линий, связанных с дивакансией, А-центром и т.д. Кроме соответствующих известных полос ИКП, связанных с идентифицированными в Si:B радиационными дефектами, в кремнии, легированном алюминием, в спектральной области 2...10 мкм было зарегистрировано значительное количество новых полос поглощения. Новые полосы в Si:Al наблюдались также и в спектральном диапазоне 1...2 мкм. Спектральное положение полос и их параметры приведены в таблице (индексом * обозначены линии, которые наблюдались ранее [4; 5]).

Большинство из полос ИКП появлялось в спектрах только при измерениях, выполненных при достаточно низкой (≤ 150 К) температуре. Некоторые из них, в частности широкая полоса в области 0,9...1,1 эВ, а также полосы при 5074, 6419, 6429, 7464 см^{-1} наблюдались и при более высоких температурах вплоть до комнатной.

По спектральной ширине ($\Delta\nu$) все линии можно разделить на три группы:

- узкие с $\Delta\nu < 2,5 \text{ см}^{-1}$, определяемой спектральным разрешением измерительной аппаратуры;
- линии, для которых $2,5 \leq \Delta\nu \leq 10 \text{ см}^{-1}$;
- широкие, которые при $T_{\text{рег.}} = 4,2 \text{ К}$ имели $\Delta\nu > 10 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что увеличение температуры, приводящее к уширению полос и к уменьшению их интенсивности, не изменяло их интегральную площадь. При увеличении $T_{\text{рег.}}$ было также зафиксировано смещение полос в коротковолновую область.

Изменение спектральных параметров линий иллюстрирует таблица, в которой для двух температур представлено спектральное положение и их полуширина, приведены температурные интервалы отжига (ΔT), в которых проявлялись полосы, а также максимально достижимые значения коэффициентов поглощения (α_m) и соответствующих температур отжига. Характерно, что все полосы ИКП, связанные с

алюминийсодержащими радиационными дефектами (РД), наблюдались на частотах, значительно превышающих рамановскую (533 см^{-1}). Это свидетельствует о том, что полосы имеют не колебательную природу, а обусловлены электронными переходами. Данное заключение подтверждают также исследования температурных зависимостей интенсивности и полуширины отдельных линий.

Полосы ИКП в облученном нейтронами Si:Al

$T_{pec} = 4,2 \text{ K (15 K)}$			$T_{pec} = 80 \text{ K}$			$\Delta T, \text{ K}$	$\alpha_m, \text{ cm}^{-1}$	$T, \text{ K}$
$\nu, \text{ cm}^{-1}$	$h\nu, \text{ мэВ}$	$\Delta\nu, \text{ cm}^{-1}$	$\nu, \text{ cm}^{-1}$	$h\nu, \text{ мэВ}$	$\Delta\nu, \text{ cm}^{-1}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
7920	982,0		7919	982				
7718	956		7703	955				
7652	548,7		7640	947	45	225...625	3,1	450
7555	936,7							
7525	933,0	6,5	7505	931	25	225...625	1,0	225
7464	924,2	6,5	7439	922	25	225...625	6,3	550
7406	918,2							
7383	915,4							
7288	903,6		7274	902		225...425	0,3	225
7243	898,0						0,2	375
7190	891,0	4,5				475...625	1,6	575
7070	876,6							
7027	871,2		7005	869			0,3	475
6928	859,0	20				225...600	0,6	375
6901	855,6	20	6899	855		225...600	1,2	375
6871	651,9	10				225...600	0,5	375
6808	843,8	10	6798	843		225...450	0,5	225
6786	841,4						0,1	325
6758	837,9	20	6740	836		325...450	0,5	375
6700	830,7	10						425
6685	828,8							425
6647	824,1	10	6627	822		325...450	0,5	325
6580	815,8	20				325...325	0,5	375
6554	812,6	20	654,7	812		325...450	0,4	375
6541	811,0	10				375...600	0,3	500
6445	799,1							
6429	797,1	2,0	6418	795,7	16	325...325	14	500
6419	795,9	2,0	6408	794,5	16	325...475	17	325
6403	793,9							
6048	749,9	0,5	6644	749,4			1,0	475
5983	741,8						0,4	475
5843	722,4						0,5	475
5805	719,7	2,5	5801	719,2	4,5	425...550	2,5	475
5784	717,1	2,5				475...550	1,0	525
5752	713,2	2,5	5749	712	4,0	450...550	1,8	500
5719	709,1	12	5715	708,6		325...450	6,9	525
5685	704,3							
5677	703,9	2,5	5675	704		425...500	0,4	475
5625	697,4					425...525	0,9	450
5618	696,5	25	5617	696,4			0,5	475
5575	691,2	6,5	5570	690,6		325...525	1,8	475
5561	689,5	1,5	5557	689,0		425...550	1,0	500
5553	688,5	1,5	5548	687,9		425...550	3,1	475
5542	687,1	1,5	5538	686,6		425...550	3,1	475
5527	685,3						0,1	450
5505	682,5					450...525	0,3	500
5476	678,9		5465	678			0,1	450
5454	676,2						0,1	525
5448	675,5		5440	674		425...525	0,2	
5371	665,3					425...525	0,2	
5362	664,8						0,3	475
5344	662,6						0,2	475
5340	662,1						0,2	475
5338	661,8							

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5327	660,5	1,5				325...550	4,8	525
5317	659,2		5310	658			0,3	325
5280	654,6	2,5				425...550	0,7	500
5249	650,8					425...550	1,6	525
5194	644,0	4,3	5191	643,6	7,5	325...500	1,9	425
5165	640,4						0,1	525
5154	639,0						0,2	475
5152	638,8	2,5				425...525	0,6	475
5147	638,2		5143	638			0,3	475
5134	636,5		5132	636,3				
5116	634,3						0,1	475
5113	633,9						0,3	475
5109	633,4		5106	633			0,1	475
5102	632,6							
5086	630,6	2,5	5085	630		325...475	0,2	375
5074	629,1	2,0	5072	629	4,5	325...475	3,0	425
5068	628,4	1,5	5068	628		325...475	0,4	450
5058	627,1					325...475		
5050	626,1						0,1	325
5045	625,5							
5021	622,5	1,5			3	450...555	0,7	525
5016	621,9	1,5	5010	621	3,0	450...555	4,4	520
5005	620,5	1,5				450...555	0,3	500
4990	618,7		4885	606			0,1	475
4864	603,1						0,1	475
4822	597,9					450...500	0,2	475
4780	592,7					450...525	0,4	475
4743	588,1	2,5					0,2	475
4627	573,7	20	4625	573		325...450	0,5	375
4528	561,4							
4518	560,2		4510	559		425...550	0,2	525
4450	538,7		4335	537				
4328	536,6						0,1	375
4188	519,3		4182	519			0,1	375
4170*	517,0	1,5	4162	516			0,7	450
			4121	511				
			4082	506				
4048*	501,9	1,5					0,9	450
4040	500,9	1,5	4039	501			0,8	450
3679*	456,1	2,5	3674	455,9			0,7	375
3626*	449,6	2,5	3621	449		325...500	1,9	425
3563	441,8					425...525	0,2	500
3495	433,3	2,5	3490	432,7	5,5		0,7	475
3493	433,1	2,5				375...500	0,5	450
3451	428,6							
3412	423,0	7,0	3411	423		325...525	0,7	325
3403	421,9							
3379	418,9		3376	419			0,1	325
3358	416,3							425
3343	414,5							425
3313	410,8							475
3305	409,8					425...525	0,2	475
3282*	406,9	3,8	3278	406,4	5,5	425...500	0,8	475
3245*	402,3	3,8	3243	402,1	5,5	425...550	0,1	475
3171	393,2	10				450...525	0,2	475
3090*	393,1						0,2	500
3014*	373,7	5	3011	373	5,5	400...500	1,0	475
3000	372,7							
2997	371,6		2994	371				
2980*	369,5		2976	369	4			

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2930*	363,3	3	2923	362	11	325...525	5,5	475
			2705	335				
2740*	339,7							
2692	333,8		2685	333				
2655*	329,2							
2634	326,6		2630	326				
2575	317,0		2548	316				
2517*	318,1		2513	311,6				
2480	307,5		2479	307,4				
			2473	307				
			2459	305				
2407	298,5		2402	297,9				
			2230	276				
1387*	172,0		1384	171,6				
1340*	166,1		1339	166				
			1283	159				

С целью учета эффектов, связанных с изменением локализации уровня Ферми, определяющего заселенность отдельных энергетических уровней дефектов, измерения выполнялись на облученных различными флюенсами нейтронов (Φ) образцах, содержащих примесь алюминия в широком диапазоне концентраций (N_{Al}).

Для первой группы кристаллов $N_{Al} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а уровень Ферми располагался после облучения $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ у $E_V + 0,20 \text{ эВ}$.

Для второй группы $N_{Al} = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, уровень Ферми после облучения $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ располагался вблизи середины запрещенной зоны.

Как было установлено, незначительное изменение положения E_f при отжиге в температурном интервале 325...525 К не могло существенным образом повлиять на результаты измерений интенсивности отдельных полос ИКП. Отжиг радиационных дефектов сопровождался увеличением поглощения на свободных носителях. Образцы с $N_{Al} \geq 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ становились непрозрачными после нагрева при 575 К, а в кристаллах с меньшим содержанием алюминия за трансформациями спектров поглощения можно было наблюдать и после ТО при более высоких температурах. После нагрева при 625 К полос ИКП, связанных с радиационными алюминийсодержащими дефектами, не наблюдалось.

Интенсивность отдельных полос поглощения при проведении изохронного отжига изменялась по-разному, но определенные закономерности, на основании анализа которых можно провести дифференциацию линий ИКП и условно разделить их на группы, все-таки проявлялись:

1) линии при 6419; 5195; 5074; 5068 и 5058 см^{-1} наблюдались непосредственно после облучения и одновременно исчезали в спектрах после отжига при 475 К. К рассматриваемой группе, по всей вероятности, следует отнести также и полосы при 6758; 6647; 6685; 4627 и 3626 см^{-1} , точное измерение интенсивности которых было затруднено из-за малости соответствующих им коэффициентов пропускания;

2) линии при 5575; 5327; и 2930 см^{-1} также наблюдались сразу после облучения нейтронами. Отжиг ответственных за них радиационных дефектов происходил в температурном интервале 525...550 К;

3) линии при 6429; 7652; 7525; 7464; 6928; 6901; 6871 и 6580 см^{-1} обусловлены наиболее термостабильными центрами. Они отжигались после нагрева в температурном интервале 600...625 К;

4) линии при 3282 3090 и 3014 см^{-1} появлялись только после отжига при температурах 400...425 К. Они наблюдались в весьма узком температурном диапазоне вплоть до 500 К;

5) линии при 5805; 5784; 5752; 5505; 5448; 5371; 5280; и 5249 см^{-1} появлялись в спектрах поглощения в температурном диапазоне 425...450 К и исчезали после нагрева при температурах $\geq 550 \text{ К}$;

6) линии при 5021; 5016; 5561; 5553; 5542 и 3245 см^{-1} наблюдались в интервале температур 450...575 К.

Таким образом, на основании результатов, полученных при проведении изохронного отжига нейтронно-облученных кристаллов Si:Al в спектрах ИКП, можно выделить 6 групп линий, каждая из которых может ассоциироваться с определенным центром.

Дополнительная информация по классификации полос ИКП может быть получена при проведении изотермического отжига. С его помощью методом сечений для ряда наиболее интенсивных линий была определена энергия активации отжига (E_a).

Как было установлено, три первые линии из третьей группы (6429; 7652; 7525 см^{-1}) характеризуются равными по величине $E_a = 1,85 \text{ эВ}$. Учитывая также совпадение температурных интервалов существования, можно заключить, что данные полосы обусловлены электронными переходами на одном и том же дефекте.

Линия при 4627 см^{-1} (группа 2) проявлялась в спектрах поглощения только в том случае, когда охлаждение образца производилось при условии дополнительной его засветки из области собственного

поглощения. Это обстоятельство, свидетельствующее о большой асимметрии сечений захвата электронов и дырок соответствующим центром, позволяет выделить данный дефект как отдельный центр.

Исследования нейтронно-облученных кристаллов, легированных другими акцепторами, относящимися к третьей группе Периодической системы элементов (Ga, In), не выявили такого множества полос ИКП, как в Si:Al.

Основные особенности, установленные в результате проведения экспериментов, сводятся к следующему:

1) в спектрах кристаллов Si:Ga и Si:In были обнаружены слабые полосы в виде «ступенек» в длинноволновом крыле полосы поглощения при 1,8 мкм, связанной с дивакансией. Из-за малости их интенсивности какие-либо дополнительные исследования не представлялись возможным;

2) интенсивность всех полос, обусловленных радиационными дефектами в кристаллах Si:Al (например, дивакансии, А-центра, спутников А-центра) и сложными дефектами радиационно-термической природы, ответственных за так называемые «полосы высокого порядка», при идентичных условиях внешних воздействий, равных концентрациях кислорода и углерода и идентичных условиях регистрации спектров ИКП, была в 1,5...2 раза меньше, чем в кремнии, легированном бором, индием и галлием. Этот факт является дополнительным подтверждением того, что примесные атомы Al более эффективно взаимодействуют с первичными радиационными дефектами, чем другие примеси третьей группы Периодической системы;

3) исследования, выполненные на кристаллах Si:A^{III} с различным содержанием фоновых примесей кислорода и углерода, не выявили дополнительного их участия в формировании в заметной концентрации радиационных дефектов как непосредственно при воздействии радиации, так и при последующем высокотемпературном отжиге. По всей вероятности, ни атомы кислорода, ни углерода не входят в состав основных радиационных дефектов, вводящихся в кремний, легированный алюминием. Следует отметить, что нельзя категорично исключать участие примесных атомов кислорода и углерода в образовании дефектов, которые не могут быть зарегистрированы применявшимися методами измерений.

Конечно, в описанной ситуации для идентификации радиационных дефектов в Si:A^{III} требуется применение пьезоспектроскопической методики, при которой для проявления скрытой анизотропии используются одноосное сжатие образцов и возбуждение поляризованным светом. Однако множество полос, ассоциируемых с радиационными дефектами в нейтронно-облученном материале, включающими в свой состав примесные атомы третьей группы, имеет малую интенсивность для выполнения корректных измерений. Часть анизотропных центров не проявляет достаточно высокой тензочувствительности, что не позволяет в должной мере использовать возможности пьезоспектроскопии. Не сможет поставленную задачу решить и метод ЭПР, ограниченные информационные возможности которого определяются во многом зарядовым состоянием дефектов. Указанные обстоятельства определяют необходимость проведения дополнительных исследований с привлечением других методик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Latushko, Ya.I. IR studies of electron-irradiated aluminium-doped silicon. Material Science Forum. Defects in semiconductors / Ya.I. Latushko, V.V. Petrov // Pros. of the 15 International Conf. on Defects in Semiconductors ICDS-15, Budapest. 1988. – P. 1169 – 1173.
2. Ильин, М.А. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии / М.А. Ильин, В.Я. Коварский, В.Ф. Орлов // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 1. – С. 24 – 32.
3. Дамаск, А. Точечные дефекты в металлах / А. Дамаск, Дж. Динс. – М.: Мир, 1966. – 292 с.
4. Chen, C.S. Radiation-produced absorption bands in silicon: piezospectroscopic study of a group 5 atom-defect complex / C.S. Chen, J.C. Corelli, G.D. Watkins // Phys. Rev. B: Condens. Mater. – 1973. – V. 5, № 2. – P. 510 – 22.
5. ИК-поглощение на радиационных дефектах в кремнии, легированном алюминием / М.Т. Лаппо [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, № 3. – С. 532 – 540.

Поступила 30.08.2012

IR ADSORPTION IN NEUTRON-IRRADIATED SILICON DOPED WITH ALUMINIUM

S. VABISHCHEVICH, V. PETROV

The radiation-induced defects in Al-, Ga- and In-doped silicon are studied by the Hall-effect and IR absorption measurements methods. In spectral region 1...10 μm a number of narrow IR bands has been detected. This bands are connected with electron transitios on Al-containing radiation defects. The possible classification based on the annealing results has been stated.