

Радиационно-индуцированные бистабильные центры с глубокими уровнями в кремниевых $n^+ - p$ -структурах

© С.Б. Ластовский*, В.П. Маркевич⁺, А.С. Якушевич*, Л.И. Мурин*, В.П. Крылов*

* Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Республика Беларусь

⁺ Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия

• Владимирский государственный университет, 600000 Владимир, Россия

E-mail: lastov@ifttp.bas-net.by

(Получена 1 декабря 2015 г. Принята к печати 8 декабря 2015 г.)

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) исследованы электрически активные дефекты в кристаллах кремния p -типа, облученных быстрыми электронами и α -частицами. Обнаружен и исследован новый радиационно-индуцированный дефект, обладающий свойствами бистабильных центров. После длительного хранения облученных образцов при комнатной температуре либо их кратковременного отжига при $T \sim 370$ К дефект не проявляет электрической активности в кремнии p -типа. Однако в результате последующей инжекции неосновных носителей заряда данный центр переходит в метастабильную конфигурацию с глубокими уровнями у $E_V + 0.45$ эВ и $E_V + 0.54$ эВ. Обратный переход в основную конфигурацию имеет место в диапазоне температур $50 - 100^\circ\text{C}$ и характеризуется энергией активации ~ 1.25 эВ и частотным фактором $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Обнаруженный дефект термически стабилен до $T \sim 450$ К. Предполагается, что данный дефект может быть либо комплексом собственный межузельный атом кремния—межузельный атом углерода, либо комплексом собственный межузельный атом кремния—межузельный атом бора.

1. Введение

Бистабильными принято считать дефекты, для которых существуют две устойчивые конфигурации в решетке полупроводника. Как правило, в равновесных условиях в зависимости от положения уровня Ферми одна из конфигураций является энергетически более выгодной и основной [1–3]. При изменении зарядового состояния центра вследствие захвата неравновесных (неосновных) носителей заряда возможен переход во вторую (метастабильную) конфигурацию [4,5]. Обычно конфигурации разделены энергетическим барьером, что позволяет создавать и сохранять в течение длительного времени неравновесную заселенность метастабильного состояния даже в области комнатных температур. С повышением температуры, как правило, имеет место термически активируемый обратный переход из метастабильной в основную конфигурацию. При этом в области термической стабильности дефекта возможны многократные обратимые конфигурационные трансформации [1–6]. Так как электронные свойства дефекта в различных конфигурациях могут быть существенно различными, то, изменяя заселенность состояний, можно влиять на электрические и оптические свойства полупроводника. Очевидно, что при изменении конфигурации дефекта в решетке в результате инжекции неосновных носителей заряда могут существенно измениться и параметры полупроводниковых приборов [6]. В связи с этим возникает необходимость проведения детальных исследований природы и электронных свойств бистабильных дефектов в кремнии, который продолжает оставаться базовым материалом современной микроэлектроники.

Поскольку в технологии изготовления быстродействующих кремниевых приборов широко используются радиационные методы [7], то значительный интерес представляет и исследование бистабильных радиационно-индуцированных центров в $p - n$ -структурах на основе кремния.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по свойствам радиационно-индуцированных центров (РИЦ) в кремнии, для ряда РИЦ определены параметры, выяснены механизмы образования и отжига некоторых центров. В то же время имеющаяся информация о бистабильных РИЦ в Si весьма ограничена. Достаточно хорошо изучены электронные свойства только таких центров как вакансии, межузельный атом бора и комплекс межузельный углерод—узловой углерод [1–3]. Недавно была обнаружена бистабильность такого технологически важного дефекта как тривакансия и определены ее электронные характеристики в различных конфигурациях [8–10]. В другой нашей недавно опубликованной работе [11] сообщается об обнаружении в кремнии еще одного бистабильного радиационно-индуцированного центра (БРИЦ) с глубокими уровнями вблизи середины запрещенной зоны. В настоящей работе приведены результаты дальнейших исследований данного дефекта.

2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы изготавливались на эпитаксиальном кремнии p -типа (легирующая примесь — бор с концентрацией $N_B \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), выращенном на пла-

стинах сильно легированного p -Si ($\rho \approx 0.005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), полученных методом Чохральского. Толщина эпитаксиального слоя составляла около 33 мкм. Для формирования p - n -перехода фосфор имплантировался в p -базу с последующим отжигом при 1420 К в атмосфере азота и кислорода. Глубина залегания p - n -перехода составляла 8–9 мкм, площадь — $9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ ($2.8 \times 3.2 \text{ мм}^2$). В качестве омических контактов напылялся слой алюминия толщиной 4.5 мкм.

Облучение n^+ - p -структур осуществлялось α -частицами с помощью источника с изотопами Pu^{239} (энергия α -частиц составляла 5.144 и 5.157 МэВ) в течение 300 мин. Поверхностная активность источника была около $2 \cdot 10^8 \text{ Бк/см}^2$. Температура образцов в процессе облучения не превышала 290 К. Часть образцов облучалась также γ -квантами ^{60}Co и быстрыми электронами с энергией 4–6 МэВ при комнатной температуре и при $T = 80 \text{ К}$. Отжиг облученных образцов в диапазоне температур 273–398 К проводился в DLTS-спектрометре, а при более высоких температурах отжига — в термостате в атмосфере азота либо на воздухе.

Определение концентрации и электронных характеристик РИЦ (энергии активации эмиссии и сечения захвата носителей заряда) в базовой области n^+ - p -структур осуществлялось методами нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и Лаплас-DLTS-спектроскопии с высоким разрешением (LDLTS) [12]. Спектры измерялись в диапазонах температур 77–400 К (DLTS) и 40–300 К (LDLTS) в режимах заполнения ловушек как основными, так и неосновными носителями заряда.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны типичные DLTS-спектры для n^+ - p -диодов, которые были облучены α -частицами (рис. 1) в течение 300 мин при $T = 290 \text{ К}$ и быстрыми электронами (рис. 2) с энергией 6 МэВ при $T = 80 \text{ К}$ ($\Phi = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Образец, облученный электронами, был подвергнут 15-минутному изохронному отжигу в диапазоне температур 125–375 К с шагом 25 К. Образец, облученный α -частицами, был отожжен при 100°C в течение 30 мин. Термообработка при 373 К использовалась для удаления из спектров нескольких незначительных по амплитуде DLTS-пигов, связанных с дырочными ловушками, которые нестабильны при температурах, незначительно превышающих 300 К, и их исследование не относится к цели данной работы. Спектры 1 и 2 на рис. 1 и 2, измеренные в режимах заполнения ловушек основными и неосновными носителями заряда после отжига, характерны для DLTS-спектров кристаллов Cz-Si:B , облученных как быстрыми электронами, так и α -частицами (см., например, [8,10,13] и ссылки в них). Для всех ловушек были определены электронные характеристики (энергия активации эмиссии для

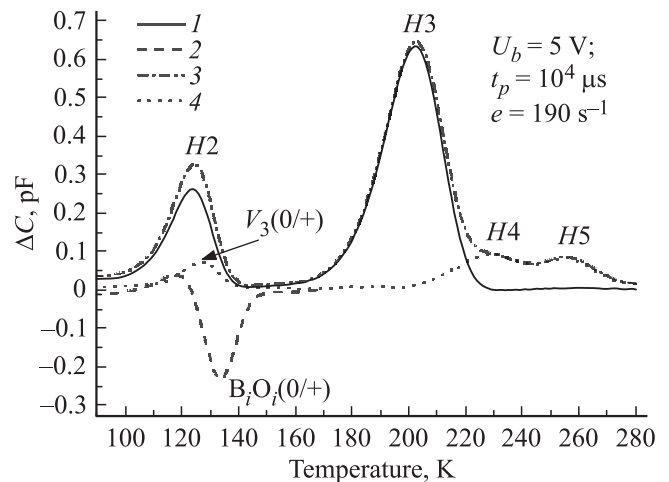


Рис. 1. Спектры DLTS эпитаксиальной n^+ - p -структуры, облученной α -частицами при $T = 290 \text{ К}$ и отожженной при 100°C в течение 30 мин (спектры 1 и 2) и после пропускания прямого тока плотностью 4.8 А/см^2 в течение 1 мин при 300 К (3). Спектр 4 соответствует разности спектров 1 и 3. Спектры 1 и 3 измерялись в режиме перезарядки ловушек основными носителями заряда ($U_p = 0 \text{ В}$), спектр 2 — неосновными носителями заряда ($U_p = +2.0 \text{ В}$).

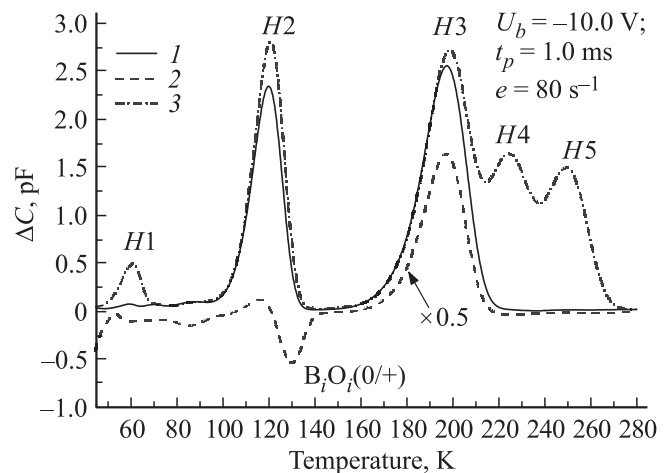


Рис. 2. Спектры DLTS эпитаксиальной n^+ - p -структуры, облученной электронами с $E = 6 \text{ МэВ}$ при $T = 80 \text{ К}$ и отожженной при 375 К в течение 30 мин (спектры 1 и 2) и после пропускания прямого тока 16 А/см^2 в течение 3 мин при 290 К (3). Спектры 1 и 3 измерялись в режиме перезарядки ловушек основными носителями заряда ($U_p = -1.0 \text{ В}$), спектр 2 — неосновными носителями заряда ($U_b = -4.0 \text{ В}$; $U_p = +2.0 \text{ В}$).

дырок (электронов) ($E_{h(e)}$) и предэкспоненциальный фактор (α) из зависимостей Аррениуса скоростей эмиссии дырок (электронов), измеренных с использованием LDLTS. Сравнение полученных значений для дырочных ловушек H2 ($E_h = 0.192 \text{ эВ}$, $\alpha = 7.4 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-2}$) и H3 ($E_h = 0.360 \text{ эВ}$, $\alpha = 4.0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-2}$) с известными ли-

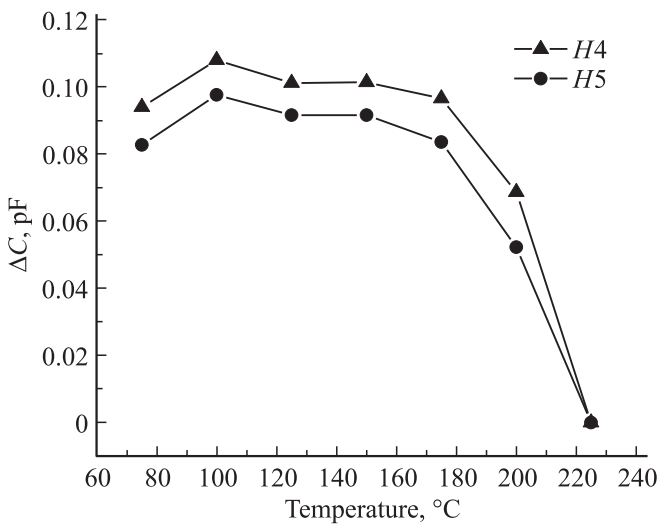


Рис. 3. Зависимости амплитуд DLTS-пигов $H4$ и $H5$ n^+ - p -структуры, облученной α -частицами при $T = 290$ K, от температуры изохронного (30 мин) отжига.

тературными данными для радиационных дефектов в кристаллах Cz-Si:B позволяет соотнести их с эмиссией дырок из однократно положительно заряженных состояний дивакансии (V_2) и комплекса межузельный углерод–межузельный кислород (C_iO_i) соответственно [8,10,13]. Спектры 2 получены в режиме перезарядки ловушек неосновными носителями заряда. На данных спектрах основной минимум наблюдается при 130 K. Электронные характеристики соответствующей ему ловушки равны $E_e = 0.24$ эВ и $\alpha = 1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-2}$. Данная ловушка, вероятнее всего, является комплексом межузельный бор–межузельный кислород (B_iO_i) [8,9,13].

DLTS-спектры 3 на рис. 1 и 2 записаны после пропускания через диодные n^+ - p -структуры прямого тока. Как видно из представленных данных, инжекция неосновных носителей заряда в базовую p -область приводит к изменению вида DLTS-спектров: увеличению амплитуды пика $H2$ и появлению трех дополнительных пиков $H1$, $H4$ и $H5$. Наблюдаемое изменение спектра в области низких температур связано с трансформацией тривакансии V_3 из четырехкратно-скоординированной конфигурации в метастабильную планарную (110) [8–10]. В связи с этим увеличение амплитуды пика при 125 K вызвано ростом амплитуды сигнала эмиссии дырок с уровня $V_3(+/0)$, который накладывается на сигнал эмиссии с уровня $V_2(+/0)$, что хорошо видно из спектра 4 на рис. 1, полученного вычитанием спектра 1 из 3. Появление на спектрах пиков $H4$ и $H5$ обусловлено эмиссией дырок с глубоких уровней ранее не наблюдававшихся радиационно-индуцированных центров. Поскольку оба пика ведут себя совершенно идентично в процессе как инжекционных, так и термических обработок (рис. 3), то очевидно, что они оба обусловлены эмиссией дырок с уровней одного и того же метастабильного дефекта. Уровни данного дефекта в электрически активной

конфигурации являются более глубокими, чем уровень комплекса C_iO_i и расположены вблизи середины запрещенной зоны у $E_V + 0.45$ эВ и $E_V + 0.54$ эВ (рис. 4). Проведенные изохронный и изотермические отжики показали, что трансформация из электрически активной конфигурации в нейтральную имеет место в области

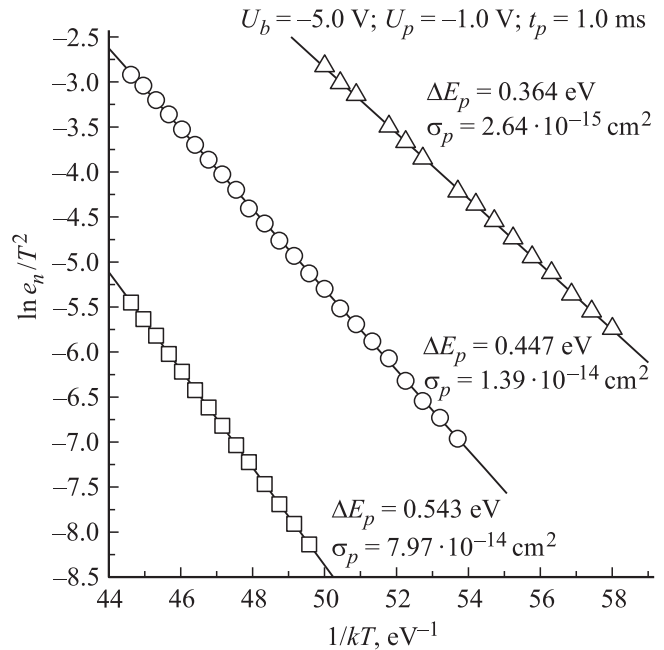


Рис. 4. Зависимости Аррениуса для скорости эмиссии дырок с донорного уровня комплекса C_iO_i и глубоких уровней бистабильного дефекта в кремнии p -типа.

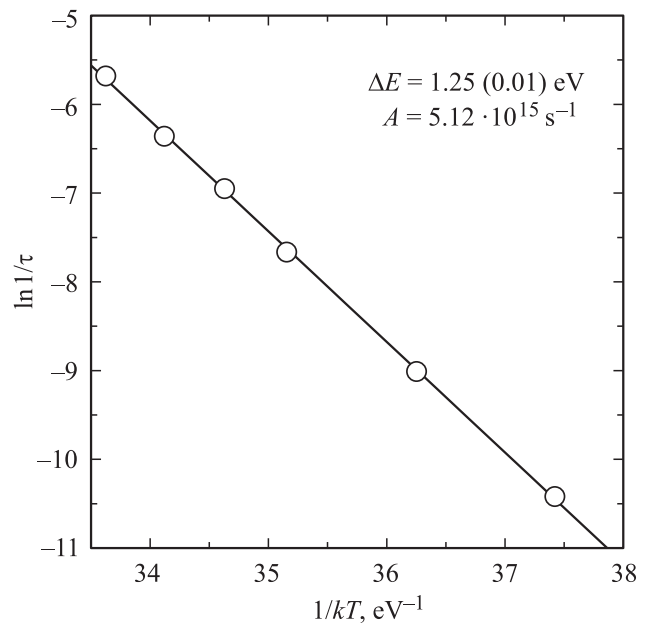


Рис. 5. Температурная зависимость обратной величины характеристического времени трансформации метастабильного дефекта в электрически неактивное состояние.

температур 50–100°C и характеризуется энергией активации ~ 1.25 эВ и частотным фактором $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (рис. 5). Последующая инжекция неосновных носителей заряда в области комнатных температур переводит дефект опять в электрически активное состояние. Такие трансформации в результате термических и инжекционных обработок могут проводиться многократно без изменения концентрации дефекта, т.е. данный дефект является бистабильным центром. Обнаруженный БРИЦ отжигается в диапазоне температур 170–230°C (рис. 3), т.е. он обладает довольно высокой термической стабильностью.

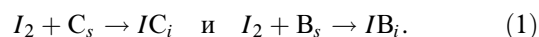
Некоторые характеристики обнаруженного нами бистабильного центра близки к таковым тривакансии [8–10]. Оба дефекта могут находиться по крайней мере в двух конфигурациях, характеризующихся различным спектром энергетических уровней. При этом для перехода из одной конфигурации в другую достаточно провести инжекцию неосновных носителей заряда в базовую p -область n^+-p -структур. Обратный переход (из метастабильной в основную конфигурацию) имеет место в процессе термического отжига в диапазоне температур 320–370 К и характеризуется энергией активации ~ 1.2 – 1.3 эВ и значением частотного фактора $\sim 10^{14}$ – 10^{15} с^{-1} (рис. 5). Отжигаются оба центра в диапазоне температур 450–500 К.

В то же время имеется ряд существенных отличий как по конкретным характеристикам обоих центров (например, положение уровней в запрещенной зоне), так и по условиям их формирования и отжига, а также проявления электрической активности в той или иной конфигурации. Очевидно, что природа этих центров различна. Идентифицировать обнаруженный бистабильный дефект на основании полученных экспериментальных данных пока достаточно сложно. Однако совокупность уже имеющихся результатов и их сопоставление с литературными данными позволяют высказать предположения о возможной природе данного дефекта.

Наиболее вероятно, что этот радиационно-индуцированный центр является дефектом межузельного типа. Об этом свидетельствует заметное дообразование данного центра в диапазоне температур 330–370 К, в которой имеет место отжиг (диссоциация) комплексов собственного димеждоузлия Si–кислород I_2O_i [14–16]. Кроме того, в области температур отжига БРИЦ (при $T \geq 480$ К) имеет место некоторое дообразование межузельных комплексов C_iO_i , при этом увеличения концентрации вакансионно-кислородных комплексов не наблюдается.

Эффективность образования БРИЦ существенно зависит от энергии бомбардирующих частиц: при облучении γ -квантами ^{60}Co концентрация БРИЦ не превышает 1–2% от концентрации комплексов C_iO_i и сравнима с концентрацией дивакансий (в пределах погрешности эксперимента). При облучении быстрыми электронами ($E = 4$ – 6 МэВ) и α -частицами относительная эффективность образования обнаруженного бистабильного центра по сравнению с C_iO_i резко возрастает, особенно при

$T_{\text{ит}} = 80$ К. Это свидетельствует о том, что в формировании БРИЦ принимает участие не одиночный собственный межузельный атом кремния I_i , а более сложный собственный дефект. Поскольку значения концентрации БРИЦ (амплитуды соответствующих пиков в спектрах DLTS) обычно находятся между таковыми для тривакансии и дивакансии, то логично предположить, что таким дефектом могут быть собственные димеждоузлия Si (I_2), эффективность образования которых как первичных дефектов, согласно экспериментальным данным и расчетам (см., например, [17] и ссылки там), находится именно в данной области. Согласно литературным данным [17–19], собственные димеждоузлия кремния обладают высокой миграционной способностью как единое целое и могут взаимодействовать с другими дефектами и примесями даже при температурах существенно ниже комнатной. Следует ожидать, что основными стоками для подвижных I_2 в кремнии p -типа, как и для собственных межузельных атомов Si, являются межузельные атомы кислорода, а также примесные узловые атомы углерода (C_s) и бора (B_s). Как уже отмечалось выше, комплекс I_2O_i обладает относительно невысокой термической стабильностью и отжигается при $T \approx 350$ К. При взаимодействии собственных межузельных димеров Si с атомами C_s и B_s будут идти реакции:



Достоверных данных об электронных свойствах и термической стабильности комплекса собственный межузельный атом кремния–межузельный атом бора IB_i в литературе нет. Весьма вероятно, что обнаруженный нами в кремнии p -типа метастабильный дефект с уровнями у $E_V + 0.45$ эВ и $E_V + 0.54$ эВ является комплексом собственный межузельный атом кремния–межузельный атом углерода IC_i .

Во-первых, примесные атомы углерода присутствуют в значительных концентрациях практически во всех кристаллах кремния и вероятность образования этого комплекса весьма высока (как и вероятность образования межузельных атомов углерода C_i), во-вторых, термическая стабильность БРИЦ и комплекса IC_i [20] совпадают. В то же время нельзя исключать, что данный бистабильный центр является комплексом IB_i .

Для окончательной идентификации обнаруженного БРИЦ требуется проведение как ряда дополнительных экспериментальных исследований, в том числе на кристаллах с различным относительным содержанием примесных атомов бора и углерода, облученных различными дозами быстрых электронов и/или α -частиц при различных температурах и т.д., так и теоретических исследований структуры и электронных характеристик комплексов IC_i и IB_i . Если высказанная нами гипотеза о природе данного центра подтвердится, то в результате проведенных исследований будет получена важная информация о характеристиках такого фундаментального дефекта в кремнии, как собственный межузельный димер.

4. Заключение

Методом DLTS-спектроскопии в базовой p -области кремниевых диодных $n^+ - p$ -структур, облученных высокоэнергетическими частицами, обнаружен и исследован новый радиационно-индуцированный дефект, обладающий свойствами бистабильных центров. После длительного хранения облученных образцов при комнатной температуре либо их кратковременного отжига при $T \approx 370$ К дефект не проявляет электрической активности в кремнии p -типа. В результате инжекции неосновных носителей заряда данный центр переходит в метастабильную конфигурацию с глубокими уровнями около $E_V + 0.45$ эВ и $E_V + 0.54$ эВ. Обратный переход в основную конфигурацию имеет место в области температур 50–100°C и характеризуется энергией активации ~ 1.25 эВ и частотным фактором $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. **Обнаруженный дефект термически стабилен до $T \approx 450$ К.** Предполагается, что данный дефект может быть либо комплексом собственный межузельный атом кремния–межузельный атом углерода IC_i , либо комплексом собственный межузельный атом кремния–межузельный атом бора IB_i .

В статье использованы материалы, полученные при финансовой поддержке Министерства Образования и науки России по Соглашению № 14.574.21.0132 о предоставлении субсидии на выполнение проекта RFMEFI57414X0132.

Список литературы

- [1] A. Chantre. Appl. Phys. A, **48**, 3 (1989).
- [2] G.D. Watkins. Mater. Sci. Forum, **38–41**, 39(1989).
- [3] Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдуллин, Ю.В. Горелкинский. УФН, **43**, 143 (2000).
- [4] L.F. Makarenko, L.I. Murin. Phys. Status Solidi B, **145** (1), 241 (1988).
- [5] G.D. Watkins. Rev. Sol. St. Science, **4** (3–4), 279 (1990).
- [6] R.M. Fleming, C.H. Seager, D.V. Lang, E. Bielejec, J.M. Campbell. Appl. Phys. Lett., **90**, 172 (2007).
- [7] Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев. Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук, **4**, 106 (2008).
- [8] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, L. Dobaczewski, B.G. Svensson. Phys. Status Solidi A, **208** (3), 568 (2011).
- [9] J. Coutinho, V.P. Markevich, A.R. Peaker, Hamilton B., S.B. Lastovskii, L.I. Murin, B.J. Svensson, M.J. Rayson, P.R. Briddon. Phys. Rev. B, **86**, 174 101 (2012).
- [10] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, M.J. Rayson, P.R. Briddon, B.G. Svensson. Sol. St. Phenomena, **205–206**, 181 (2014).
- [11] С.Б. Ластовский, В.П. Маркевич, А.С. Якушевич, Ф.П. Коршунов, Л.И. Мулин, Л.Ф. Макаренко. Докл. НАН Беларуси, **59** (4), 57 (2015).
- [12] L. Dobaczewski, A.R. Peaker, B.K. Nielsen. J. Appl. Phys., **96**, 4689 (2004).
- [13] L.F. Makarenko, S.B. Lastovskii, H.S. Yakushevich, M. Moll, I. Pintilie. Phys. Status Solidi A, **211** (11), 2558 (2014).
- [14] J. Hermansson, L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindström, M. Kleverman, B.G. Svensson. Physica B: Condens. Matter, **302–303**, 188 (2001).
- [15] L.I. Khirunenko, L.I. Murin, J.L. Lindstrom, M.G. Sosnin, Yu.V. Pomozev. Physica B: Condens. Matter, **308–310**, 458 (2001).
- [16] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, V.E. Gusakov, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, N. Ganagona, E.V. Monakhov, B.G. Svensson. Sol. St. Phenomena, **242**, 290 (2016).
- [17] G. Davies, S. Hayama, L. Murin, R. Krause-Rehberg, V. Bondarenko, A. Sengupta, C. Davia, A. Karpenko. Phys. Rev. B, **73**, 165 202 (2006).
- [18] R. Jones, T.A.G. Eberlein, N. Pinho, B.J. Coomer, J.P. Goss, P.R. Briddon, S. Öberg. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **186**, 10 (2002).
- [19] M. Posselt, F. Gao, D. Zwicker. Phys. Rev. B, **71**, 245 202 (2005).
- [20] L.I. Murin, J.L. Lindström, G. Davies, V.P. Markevich. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **253**, 210 (2006).

Редактор А.Н. Смирнов

Bistable radiation-induced centers with deep levels in silicon $n^+ - p$ -structures

S.B. Lastovskii*, V.P. Markevich⁺, H.S. Yakushevich*, L.I. Murin*, V.P. Krylov[•]

* Scientific-Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus
⁺ Photon Science Institute, The University of Manchester, M13 9PL Manchester, UK
[•] Vladimir State University, 600000 Vladimir, Russia

Abstract Deep level transient spectroscopy has been used for studying electrically active defects in p -type silicon crystals irradiated with MeV electrons and α -particles. A new radiation-induced defect possessing the properties of bistable centers has been revealed and investigated. The center does not display any electrical activity in p -Si after post-irradiation long-time keeping at room temperature or short-time annealing at about 370 K. However, after the following injection of minority carriers it is transformed into a metastable configuration with the deep energy levels at about $E_V + 0.45$ eV and $E_V + 0.54$ eV. A back transition into the main configuration occurs in the temperature range 50–100°C and is characterized by an activation energy of about 1.25 eV and frequency factor $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. The defect is thermally stable up to about 450 K. It is suggested that the observed bistable center can be identified as a complex consisting of the Si self-interstitial–interstitial carbon or Si self-interstitial–interstitial boron atoms.