

РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТОБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ПАЛЛАДИЕМ

Мирзаев А., Махкамов Ш., Турсунов Н. А.

Методом емкостной спектроскопии подробно исследованы параметры уровней палладия в кремнии.

Показано, что палладий в кремнии проявляет амфотерные свойства и образует три уровня: донорные $-E_v + (0.106 \pm 0.005)$, $E_v + (0.31 \pm 0.01)$ и акцепторный $-E_c - (0.22 \pm 0.01)$ эВ с сечением захвата носителей тока $\sigma_{p_1} = 4.7 \cdot 10^{-16}$, $\sigma_{p_2} = 1.1 \cdot 10^{-16}$ и $\sigma_{n_2} = 4.9 \times 10^{-15}$ см² соответственно. Установлено, что при облучении гамма-квантами ⁶⁰Со кремния, легированного палладием, повышается скорость образования комплекса вакансия+кислород. Повышение скорости образования комплексов вакансия+кислород объяснено радиационным распадом электрически неактивных комплексов палладия.

Исследованию электрических и фотоэлектрических свойств кремния, легированного палладием, посвящен ряд работ [1-6]. В этих работах авторами показано, что палладий создает несколько уровней в запрещенной зоне кремния, проявляя при этом как донорные, так и акцепторные свойства. Однако анализ литературных данных показывает, что экспериментально обнаруженные уровни палладия и их характер неоднозначны. Практически отсутствуют данные и о процессе радиационного дефектообразования в Si(Pd).

В данной работе методом DLTS более подробно исследуются параметры уровней Pd в Si и влияние примеси на процесс образования радиационных дефектов при облучении гамма-квантами ⁶⁰Со.

В качестве исходного материала использовались *n*-Si с концентрацией фосфора $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ и *p*-Si с концентрацией бора 10^{16} см⁻³, выращенные методом Чохральского. Механическая и химическая обработка пластин Si, нанесение диффузанта проводились по известной технологии [6].

Диффузия Pd производилась на готовых диффузионных *p*⁺-*n*- и *n*⁺-*p*-структурах в открытой кварцевой трубке в интервале температур 900-1050 °C с последующей закалкой в воде. Время диффузионного отжига составляло от 4 до 10 ч. Параллельно изготавливались контрольные образцы без примеси Pd для оценки спектров неконтролируемых дефектов, которые могут образоваться при режимах диффузии. Омические контакты изготавливались путем сплавления сплава Au+0.1 % Sb или Al. Измерение спектра DLTS производилось по методу, описанному в работах [7, 8].

На рис. 1 (кривая 1) и 2, а (кривая 1) приведены спектры DLTS диффузионных *n*⁺-*p*- и *p*⁺-*n*-диодов, легированных Pd. Из рисунка видно, что для обоих типов образцов при температурах $T_1=89$, $T_2=140$, $T_3=218$ К в спектре DLTS наблюдаются три пика, обусловленные уровнями палладия $E_1=(0.106 \pm 0.005)$, $E_2=(0.22 \pm 0.01)$ и $E_3=(0.31 \pm 0.01)$ эВ.

Для уточнения положения уровней палладия E_1 , E_2 , E_3 по отношению к зоне проводимости и валентной зоне кремния изготавливали сплавные диоды из этих же образцов, предварительно удалив диффузионные *p*⁺- и *n*⁺-слои.

В спектре DLTS сплавных диодов с базой *p*-типа обнаружены два пика при температурах $T_1=89$ и $T_2=218$ К (рис. 1, кривая 2). Пик E_1 имеет энергию ионизации $E_v + (0.106 \pm 0.005)$ эВ, а сечение термической эмиссии дырок для этого уровня $\sigma_{p_1} = 4.7 \cdot 10^{-16}$ см². Энергия ионизации пика $E_3 = E_v(0.31 \pm 0.01)$ эВ, а сечение термической эмиссии дырок $\sigma_{p_2} = 1.1 \cdot 10^{-16}$ см².

На спектре DLTS сплавных диодов с базой n -типа (рис. 2, a , кривая 2) наблюдается только один пик при температуре $T=140$ К с энергией ионизации $E_2=E_c-(0.22\pm 0.01)$ эВ, для которого сечение термической эмиссии электронов $\sigma_{n_2}=4.9\cdot 10^{-15}$ см².

Для уточнения характера уровней Pd в кремнии проводилось измерение концентрации каждого уровня в диффузионных и сплавных диодах после диффузии Pd при температуре 1050 °С. Измерение амплитуды ΔC сигнала показало, что концентрация уровней E_1, E_3 в диффузионных n^+-p - и E_2 в p^+-n -структурах составляет $(3\div 5)\cdot 10^{14}$ см⁻³, а в сплавных диодах в 4–6 раз меньше.

Появление дополнительного слабого сигнала в спектре DLTS для уровня E_2 в диффузионных n^+-p -диодах и E_1, E_3 в p^+-n -диодах, по-видимому, связано с термической ионизацией указанных уровней из n^+ - и p^+ -слоев соответственно.

Аналогичные явления в диффузионных диодах были обнаружены в рабо-

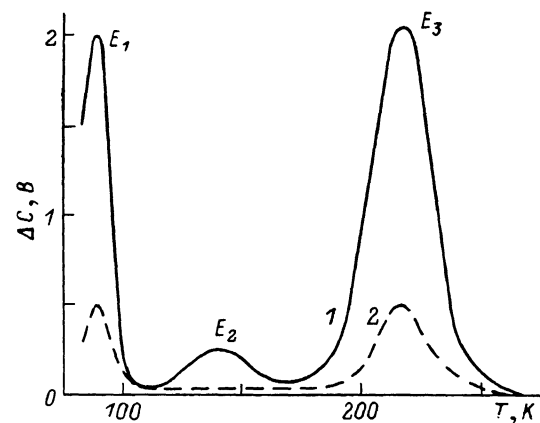


Рис. 1. Спектры DLTS диффузионных (1) и сплавных (2) диодов из p -Si<Pd>.

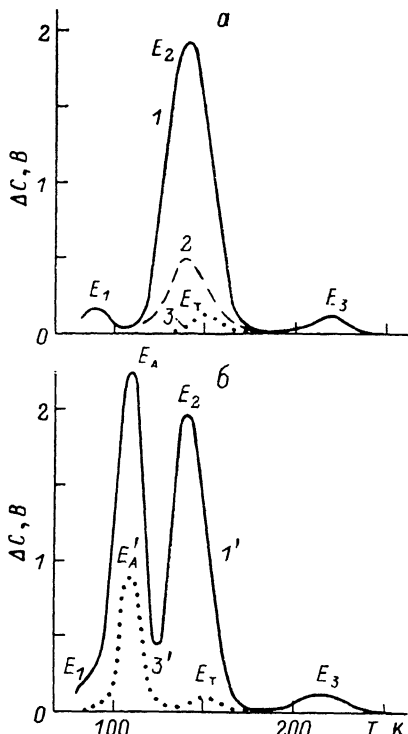


Рис. 2. Спектры DLTS диодов из n -Si<Pd> и контрольных образцов до (a) и после (b) облучения гамма-квантами флюенсом $4.7\cdot 10^{17}$ см⁻².

1, 1' — диффузионный диод, 2 — сплавной диод, 3, 3' — контрольный образец.

тах [9, 10] для примеси Au в кремнии при отсутствии импульса инжекции неосновных носителей тока.

В спектрах DLTS контрольных образцов наблюдается только один пик E_T с энергией ионизации $E_c-0.26$ эВ, обусловленный неконтролируемым дефектом (рис. 2, a , кривая 3). Концентрация этого дефекта в 20–30 раз меньше концентрации уровней Pd.

Сопоставление концентрации носителей тока в легированных и контрольных образцах показало, что уровень $E_2=E_c-(0.22\pm 0.01)$ эВ является акцептором, а уровни $E_1=E_v+(0.106\pm 0.005)$ и $E_3=E_v+(0.31\pm 0.01)$ эВ — донорами, т. е. палладий в кремнии проявляет амфотерные свойства.

Акцепторные состояния атомов Pd хорошо объясняются на основе модели, изложенной в работах [11, 12], т. е. реконструкцией кристаллической решетки кремния с атомами примеси.

Донорное состояние уровня Pd $E_v+0.31$ эВ также можно объяснить, предполагая, что в $4d$ -оболочке атома палладия происходит реконструкция, т. е. $4d^{10} \rightarrow [4d^7sp^3]$.¹ При этом появляется возможность sp -связи электронов наружной оболочки атома с электронами атома кремния. Когда уровень Ферми

¹ Возбужденное состояние атома палладия при реконструкции.

ниже уровня данного центра, этот дефект слегка обменивает свои электроны с дырками валентной зоны и таким образом проявляет донорные свойства. При этом в $4d$ -оболочке атома Pd появляется неспаренный электрон. Не исключено, что этот дефект является парамагнитным центром.

Появление упомянутого центра в виде двухкратно положительно заряженного состояния маловероятно в силу sp -связи электронов этого центра. Поэтому мы считаем, что другой донорный уровень $E_c + 0.11$ эВ является более сложным комплексом, в состав которого входит примесь Pd. Это мнение подтверждается различием сечений термической эмиссии дырок $\sigma_{p_2} > \sigma_{p_1}$.

С целью исследования процесса радиационного дефектообразования в кремнии, легированном примесью Pd, образцы облучались гамма-квантами ^{60}Co в интервале флюенса $5 \cdot 10^{16} \div 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при температуре не выше 80°C . Для выявления роли примеси палладия в образовании радиационных дефектов наряду с легированными образцами облучению подвергались и контрольные образцы, в которых Pd отсутствовал.

На рис. 2, б показаны спектры DLTS диффузионных диодов из $n\text{-Si}\langle\text{Pd}\rangle$ (кривая 1) и контрольного образца (кривая 3), облученных гамма-квантами флюенсом $4.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Из рисунка видно, что в контрольных и легированных образцах после облучения наблюдается только один дополнительный пик E_A и E'_A соответственно. Наблюдаемый пик E_A и E'_A в спектре DLTS облученных образцов имеет энергию ионизации $E_c - 0.17$ эВ, сечение термической эмиссии электронов $\sigma_n = 10^{-14} \text{ см}^2$ и является хорошо известным радиационным дефектом вакансии + кислород, т. е. А-центром [13, 14].

На рис. 3 приводятся зависимости изменения концентрации глубоких уровней

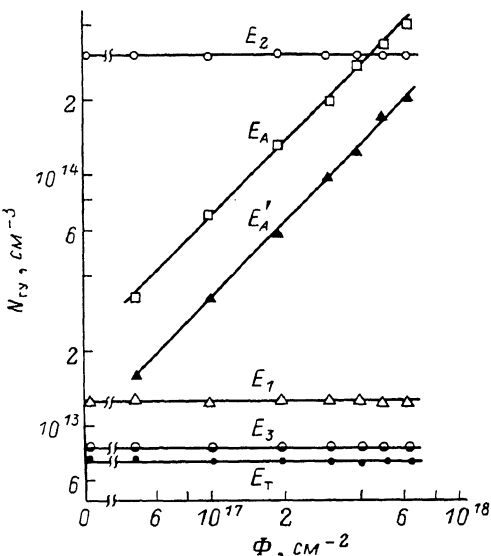


Рис. 3. Зависимость концентрации глубоких уровней Pd, А-центра и неконтролируемого дефекта от флюенса гамма-квантов ^{60}Co .

ней палладия, неконтролируемого дефекта и радиационно наведенных дефектов от флюенса гамма-квантов. Из рис. 3 следует, что концентрация центров E_1 , E_2 , E_3 , связанных с глубокими уровнями Pd, и концентрация неконтролируемого дефекта E_T практически не изменяются в интервале исследуемого флюенса гамма-квантов. Концентрация А-центра в $\text{Si}\langle\text{Pd}\rangle$ и контрольных образцах с ростом флюенса гамма-квантов монотонно растет.

Скорость образования А-центра в образцах, легированных Pd, $v_{\text{Pd}} = (7 \div 8) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а в контрольных образцах $v_{\text{к}} = (3 \div 4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты показывают, что в среднем скорость образования А-центра в $\text{Si}\langle\text{Pd}\rangle$ в 2—2.5 раза больше по сравнению с контрольными образцами.

Скорость образования А-центров в исследуемом материале зависит от нескольких факторов: от содержания кислорода и химического состава материала, от скорости генерации вакансии и от вероятности захвата кислорода вакансиями.

В данном случае содержание кислорода в контрольных и легированных образцах можно предполагать одинаковым, поскольку образцы были изготовлены из одной пластины и подвергались при идентичных условиях термообработке и облучению. Высокая концентрация А-центров в образцах, легированных Pd, возможно, связана с изменением скорости генерации вакансии в процессе облучения.

Как отмечалось выше, палладий в Si проявляет амфотерные свойства, образуя сложные комплексы из-за реконструкции решетки кремния. Степень ре-

конструкции решетки кремния определяется концентрацией палладия. Соответственно в зависимости от содержания палладия должно наблюдаться изменение сечения образования радиационных дефектов, т. е. комплексы палладия благоприятствуют протеканию квазихимической реакции при генерации пары Френкеля. Сопоставление сечений образования А-центра в контрольных и легированных образцах подтверждает вышеизложенное предположение.

Измерение скорости образования А-центра в зависимости от содержания Pd в Si показало, что при облучении концентрация А-центра повышается с ростом концентрации Pd, однако при этом облучение не влияет на электрически активную концентрацию уровней Pd в пределах исследуемых флюенсов. Поэтому повышение скорости образования А-центра, более вероятно, связано с радиационным распадом электрически не активных комплексов палладия.

Л и т е р а т у р а

- [1] So L., Whiteley J. S., Ghandhi S. K., Baliga B. J. — Sol. St. Electron., 1978, v. 21, N 6, p. 887—890.
- [2] Woodbury H. H., Ludwig G. W. — Phys. Rev., 1962, v. 126, N 2, p. 466—470.
- [3] Турсунов Н. А. — Автореф. канд. дис. Ташкент, 1982.
- [4] So L., Ghandhi S. K. — Sol. St. Electron., 1977, v. 20, N 2, p. 113—117.
- [5] Pals J. A. — Sol. St. Electron., 1974, v. 17, N 11, p. 1139—1145.
- [6] Lemke H. — Phys. St. Sol. (a), 1984, v. 86, N 1, p. K39—K43.
- [7] Lang D. V. — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, N 7, p. 3023—3032.
- [8] Мирзаев А., Махкамов Ш., Хабибуллаев П. К. — ФТП, 1987, т. 21, в. 7, с. 1404—1407.
- [9] Yozo T., Hidego O. — Japan. J. Appl. Phys., 1980, v. 19, N 12, p. 2441—2449.
- [10] Brotherton S. D., Lowther J. E. — Phys. Rev. Lett., 1980, N 9, p. 606—609.
- [11] Lowther J. E. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, v. 13, N 19, p. 3665—3679.
- [12] Lowther J. E. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1980, v. 13, N 19, p. 3681—3696.
- [13] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
- [14] Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 176 с.

Институт ядерной физики
АН УзССР
Улугбек

Получена 6.08.1987
Принята к печати 20.10.1987