

РОЛЬ КИСЛОРОДА В НЕСТАБИЛЬНОСТИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Е. М. Вербицкая, В. К. Еремин, А. М. Иванов,
Н. Б. Строкан, З. Ли, Б. Шмидт

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 13 июля 1993 г. Принята к печати 13 июля 1993 г.)

Исследовано поведение глубоких уровней углеродсодержащих радиационных дефектов в p^+ - n -структурах на основе высокоомного FZ-Si. Дефекты вводились при облучении α -частицами. Измерение параметров центров выполнено методом DLTS. Установлена кинетика отжига междоузельного углерода. Показана определяющая роль кислорода, вводимого в высокоомный Si при длительном высокотемпературном термическом окислении в процессе создания детекторов.

Введение

Вопрос радиационной деградации детекторов ядерных излучений интенсивно изучается в последнее время в связи с созданием калориметров для физики сверхвысоких энергий и детально исследован с точки зрения эксплуатационных характеристик детекторов при облучении нейтронами [1-3]. В то же время далеко не все количественные результаты имеют завершённую физическую интерпретацию. Одним из таких фактов является эффект частичного восстановления исходного обратного тока кремниевых детекторов при комнатных температурах после радиационного воздействия [4-6]. Одним из возможных механизмов является перестройка радиационных дефектов, изменяющая спектр глубоких уровней в Si.

Как известно, наиболее активными примесями, взаимодействующими с первичными радиационными дефектами в Si, являются основная легирующая примесь — фосфор и примеси относительно высокой концентрации — кислород и углерод. Первые два элемента образуют с вакансиями (O—V) и (P—V) комплексы — так называемые A- и E-центры соответственно, параметры и свойства которых определены с высокой степенью достоверности. Что касается углеродсодержащих дефектов, то в настоящее время они являются объектом интенсивных исследований в первую очередь в силу низкой стабильности [7-11]. Так, именно для них наблюдается эффект метастабильности, когда, например, заполнение уровня свободными носителями меняет энергетическое положение дефекта в запрещенной зоне.

Основные работы в этой области выполнены на сравнительно низкоомном кремнии, выращенном по методу Чохральского, CZ-Si (удельное сопротивление $\rho < 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), поэтому их результаты не могут быть в полной мере перенесены на материал, используемый при изготовлении детекторов — высокоомный кремний, изготовленный зонной плавкой, FZ-Si с $\rho \gg 1 \text{ кОм} \cdot \text{см}$, примесный состав которого отличен в силу особенностей технологии выращивания кристаллов. Существенное отличие CZ- и FZ-Si состоит, например, в концентрации кислорода и углерода, которая в FZ-Si обычно на 1—2 порядка ниже, чем в CZ-Si.

В настоящей работе исследуется динамика перестройки спектра углеродсодержащих дефектов в высокоомном FZ-Si. Основной задачей является выяснение возможного влияния специфики детекторного FZ-материала, полученного различными изготовителями и подвергнутого разным технологическим воздействиям в процессе создания детекторов, на характер трансформации дефектов.

Экспериментальные образцы и методика эксперимента

В работе использовались детекторы на основе $p^+ - n - n^+$ -структур из FZ- n -Si с удельным сопротивлением $\rho = 1 - 5$ кОм·см, производители Si — Wacker Chemitronics ($\rho = 5$ кОм·см) и Spuremetalle Freiberg ($\rho = 1 - 2$ кОм·см). Площадь $p^+ - n$ -перехода 25 мм², толщина детектора 300 мкм. Детекторы были изготовлены методом планарной технологии с пассивацией периферии $p^+ - n$ -перехода окисной пленкой. p^+ - и n^+ -слои были получены методом ионной имплантации В⁺ и Р⁺ соответственно с последующим отжигом.

Спектр глубоких уровней исследовался методом DLTS. Измерения проводились на частоте 100 кГц при окне скоростей (41.7 мс)⁻¹.

Радиационные дефекты вводились в ходе облучения P^+ -контакта α -частицами с дозой $1.0 \cdot 10^9$ см⁻². Облучение проводилось при температуре ~180 К. Применение небольших доз позволяло избежать сложностей в интерпретации результатов, характерных для сильно облученных кремниевых диодов [12].

Использование α -частиц с пробегом в кремнии ≈ 25 мкм позволяло вводить дефекты только в области пространственного заряда (ОПЗ) $P^+ - n$ -перехода. Так, например, амплитуде импульса $U_d = 5$ В, используемой при измерениях, соответствует толщина ОПЗ 35—90 мкм. Эта ситуация отличается от возникающей при нейтронном облучении, однако может служить моделью процессов, происходящих в детекторах для физики сверхвысоких энергий.

Экспериментальные результаты и обсуждение

1. Спектр уровней радиационных дефектов, характерный для исследовавшихся образцов, показан на рис. 1. Параметры дефектов приведены в табл. 1.

Заметим, что большинство использованных литературных данных относится к экспериментам по облучению кремния электронами [13], однако, как было показано в [5], они в полной мере могут быть перенесены на результаты по облучению α -частицами.

Спектр DLTS, наблюдаемый нами (рис. 1), содержит три уровня углеродсодержащих дефектов. Пик $E2 = E_c - 0.18$ эВ включает наряду с А-центром углеродный комплекс $C_i - C_s$, где C_i — междуузельный углерод, C_s — углерод в узле

Таблица 1

Параметры глубоких уровней в Si после облучения α -частицами

Тип уровня	Энергия уровня, эВ	Сечение захвата $\sigma_n, \sigma_p, \text{см}^2$	Литература
$E1$	$E_c - 0.12$	—	} [5]
$E2$	$E_c - 0.18$	$2 \cdot 10^{-14}$	
$E3$	$E_c - 0.22$	$2 \cdot 10^{-16}$	
$E4$	$E_c - 0.40$	$2 \cdot 10^{-16}$	
$H1$	$E_v + 0.33$	$9 \cdot 10^{-14}$	
$H2$	$E_v + 0.40$	$3 \cdot 10^{-14}$	

Примечание. Уровень $E1$ в нашем спектре не наблюдался, для $H1, H2$ приведены значения σ_p , для остальных — σ_n .

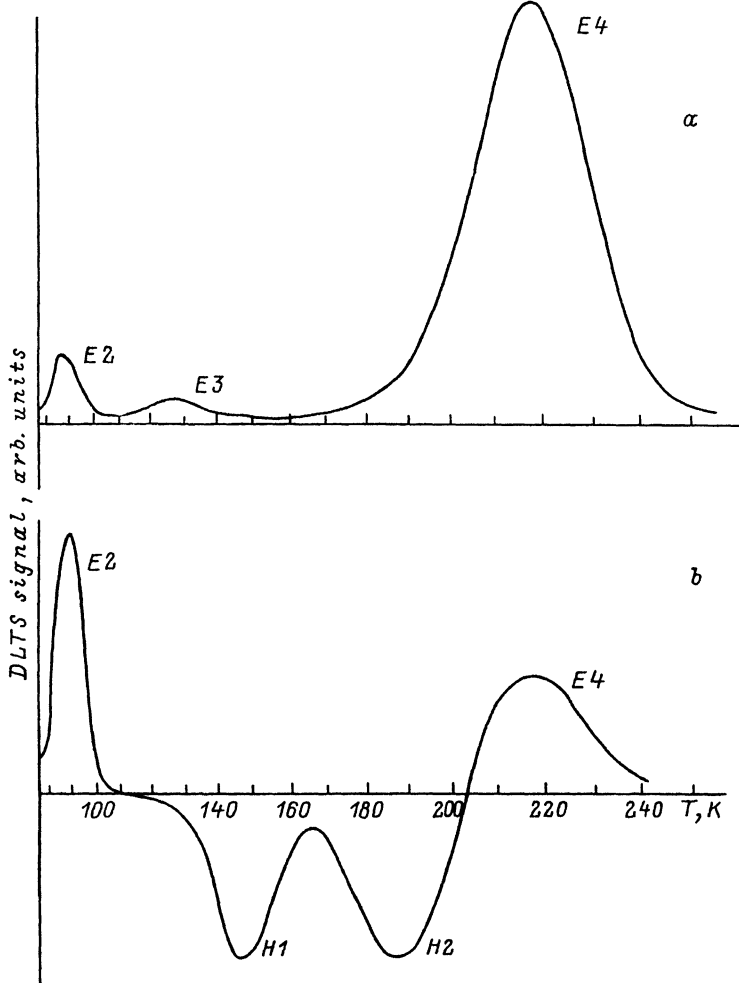


Рис. 1. DLTS спектр α -облученных детекторов: *a* — спектр эмиссии электронов, *b* — спектр в режиме с инъекцией дырок.

решетки. Нами будет исследоваться поведение двух других центров, (наблюдаемых в режиме с инъекцией) — $H1$ (C_i) и $H2$ (C_i-O_i), где O_i — междуузельный кислород, расположенный в нижней половине запрещенной зоны. Их выбор обусловлен тем, что в высокоомном Si уровень Ферми лежит ниже энергетических состояний углеродсодержащих дефектов, расположенных в верхней половине запрещенной зоны, — $E1$ и $E2$. Поэтому при заполняющем импульсе степень их заполнения невелика. В то же время центр $H1$, согласно [11], является донорным уровнем междуузельного углерода C_i , тогда как $E1$ — его акцепторный уровень, что позволяет оценивать концентрацию $E1$ по концентрации $H1$. Кроме того, менее глубокие центры $E1$ и $E2$ по сравнению с $H1$ и $H2$ будут оказывать меньшее влияние на величину генерационного тока детектора.

Рис. 2 показывает изменение концентрации уровней $H1$ и $H2$ во времени. Видно, что по мере отжига центра $H1$ наблюдается увеличение концентрации дефекта $H2$. Как следует из рис. 3, наблюдается экспоненциальное падение концентрации центра $H1$, характерное для реакции 1-го рода, т. е. описываемой выражением

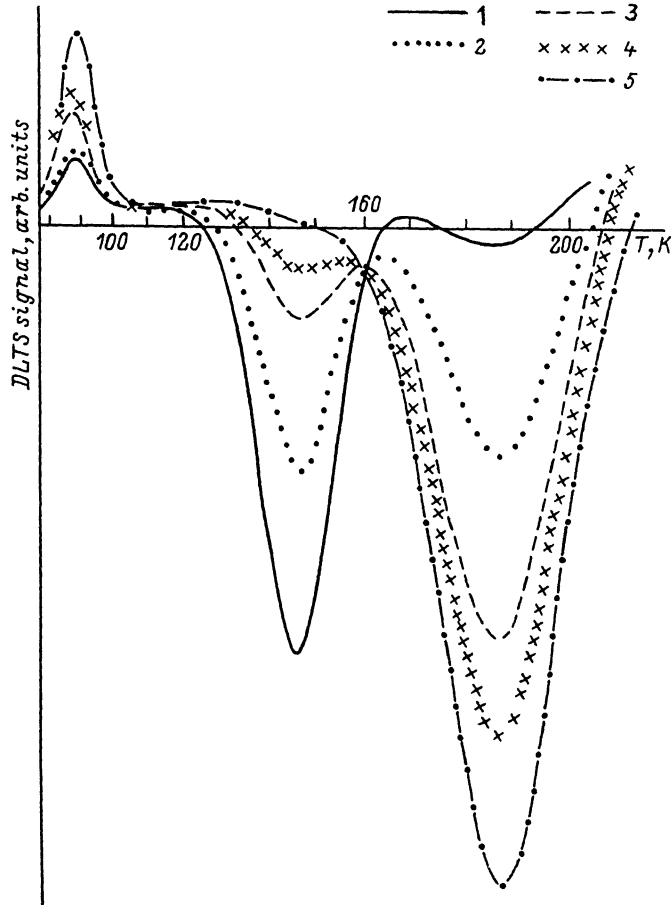


Рис. 2. Изменение DLTS спектра в режиме с инжекцией в зависимости от времени отжига при комнатной температуре (образец № 1), ч. 1 — сразу после облучения 2 — 2; 3 — 5. 5; 4 — 8; 5. 5 — 15.

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau),$$

где N_0 — начальная концентрация центров $H1$; τ — время жизни центра.

Наиболее важным результатом является то, что не наблюдается существенных различий по степени воздействия излучения на детекторы, изготовленные из различных марок Si. Так, для центра $H1$ величины N_0 и соответствующие коэффициенты введения $K = N_0/\Phi$ (где Φ — доза облучения α -частицами) практически одинаковы и составляют: для Si Wacker Chemitronics $N_0 = 3.8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $K = 3.8 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$; для Si Spuremetalle Frieberg $N_0 = 4.9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $K = 4.9 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$.

В то же время скорость отжига центра $H1$ для исследуемых образцов оказывается существенно различной. В табл. 2 приведены данные по исходному кремнию и параметрам режима окисления для двух типичных образцов детекторов. Отжиг дефекта $H1$ с одновременным возрастанием концентрации центра $H2$ происходит при более низкой температуре для образца № 1 с большими температурой и длительностью процесса окисления исходной кремниевой пластины.

2. Рассмотрим далее энергетические характеристики отжига радиационного дефекта $H1$. Очевидно, что они связаны с диффузией междуузельного углерода

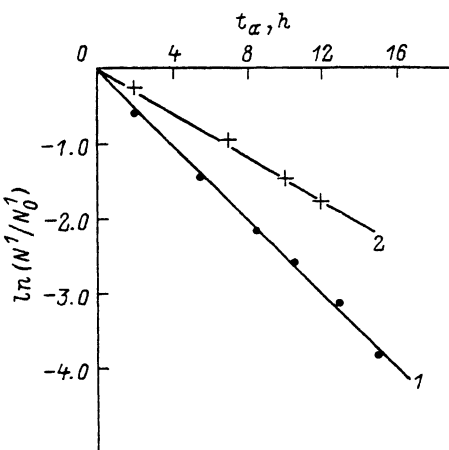


Рис. 3. Изотермический отжиг центра H : 1 — образец № 1 (19°C), 2 — образец № 2 (50°C).

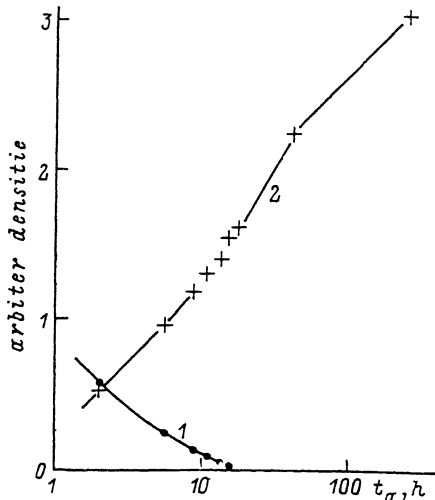


Рис. 4. Изменение DLTS спектра в режиме с инжекцией после полного отжига центра $H1$ в зависимости от времени (образец № 1, 19°C), t : 1 — 17.5, 2 — 41.5, 3 — 257.5.

в решетке кремния до встречи с атомом междоузельного кислорода O_i с последующим образованием комплекса C_i-O_i (либо, согласно другой модели, с образованием комплекса C_i-C_s). Процесс диффузии характеризуется энергией миграции диффузанта ΔE_m и может быть определен по температурным зависимостям скорости отжига. В нашем случае для ее определения были проведены измерения τ при двух температурах, позволившие в соответствии с выражением для вероятности отжига $\tau^{-1} = A \cdot \exp(-E_m/kT)$ найти энергию миграции (здесь k — постоянная Больцмана, A — константа).

Приведенные в табл. 2 значения ΔE_m существенно различны для исследованных образцов. Представляется важным, что нижнее значение энергии миграции 0.75 эВ близко к приведенной в [14] величине $\Delta E_m = 0.8$ эВ (p -Si, $\rho = 2$ Ом·см) и, по-видимому, может трактоваться как ее значение, характерное для «идеальной» решетки Si. Поскольку примесный состав Si обеих марок близок, то различие в скорости перестройки углеродсодержащих дефектов следует отнести к воздействию технологических термообработок на исходный материал детекторов.

Как отмечалось в [15], использование при термическом окислении FZ -Si длительных (более 10 ч) термообработок при повышенных температурах ($T_{ox} \gg 1100^\circ\text{C}$), приводит к увеличению концентрации кислорода примерно на порядок, т. е. до 10^{17} см $^{-3}$. На наш взгляд, это обстоятельство объясняет повышение скорости отжига междоузельного углерода в связи с большей вероятностью образования комплекса C_i-O_i при миграции C_i в материале, обогащенном кислородом в процессе изготовления детектора.

Таблица 2
Параметры, определяющие скорость отжига дефекта H_1

Обра- зец	ρ , кОм· см	Концентрация примесей, см $^{-3}$		Технология		τ , с	ΔE_m , эВ	A , с $^{-1}$
		O	C	T_{ox} , $^\circ\text{C}$	t , ч			
1	5	$3 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$	1100	10	$1.4 \cdot 10^4$ ($T=19^\circ\text{C}$)	0.75	$6.2 \cdot 10^8$
2	1	$4 \cdot 10^{15}$	$(2-6) \cdot 10^{16}$	1000	≥ 1.0	$2.4 \cdot 10^4$ ($T=50^\circ\text{C}$)	1.08	$2.9 \cdot 10^{12}$

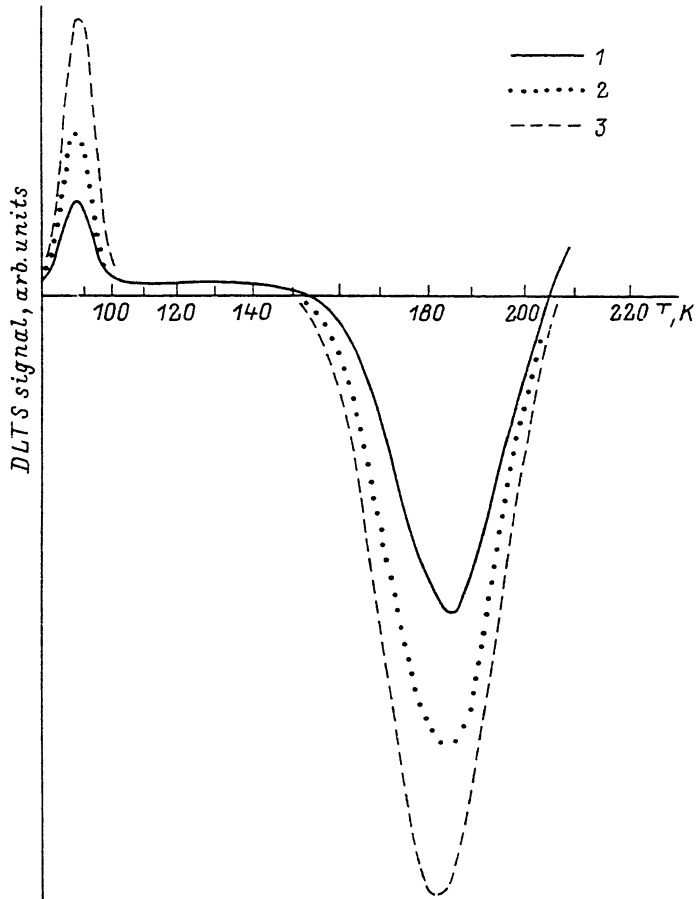
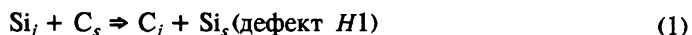
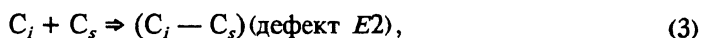
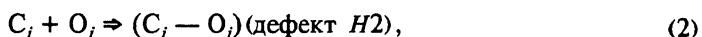


Рис. 5. Изменение относительной концентрации центров $H1$ и $H2$ в зависимости от времени (образец № 1, 19°C). 1 — $H1/H1_{\text{max}}$, 2 — $H2/H1_{\text{max}}$.

3. Как отмечалось выше, отжиг междоузельного углерода ($H1$) сопровождается увеличением концентрации дефекта $H2$. В принципе существует две точки зрения на природу данного центра, однако в большинстве последних работ он интерпретируется как углеродкислородный комплекс C_i-O_i . При этом поставщиком входящего в него атома углерода является дефект $H1$. В целом процесс радиационно-стимулированного образования углеродсодержащих комплексов в Si может быть представлен в виде



и далее отжиг междоузельного углерода



Реакция (4) не наблюдалась в наших экспериментах, однако она может иметь место [11]. Заметим, что распад центра (C_i-P_s) происходит одновременно с распадом центра C_i [5]. Исходя из реакций (1)–(4) с очевидностью следует, что концентрация C_i может либо равняться суммарной концентрации продуктов, либо ее превосходить.

Результаты проверки этого положения представлены на рис. 4 для образца Wacker Chemitronics ($\rho = 5$ кОм·см). Как видно из спектров DLTS и кинетики концентраций $H1$ и $H2$ (рис. 5), после полного отжига $H1$ (за 17 ч) концентрация $H2$ продолжает увеличиваться, не достигая насыщения во времени. Наиболее простым объяснением, хотя, возможно, и не единственным, является предположение о том, что междоузельный углерод присутствует в решетке Si в составе электрически неактивного комплекса, не образующего энергетических уровней в запрещенной зоне. Эмиссия C_i стимулируется при температуре эффективной миграции углерода, который достаточно быстро связывается в комплекс с междоузельным кислородом.

Заключение

Проведенные исследования поведения углеродсодержащих радиационных дефектов показали, что процесс перестройки дефектов $H1$ и $H2$ оказывается зависящим от технологических параметров процесса термического окисления при изготовлении структур из высокоомного Si. Скорость изохронного отжига в диапазоне температур 19–50 °C возрастает, если окисление проводится в условиях, способствующих обогащению кремния кислородом. Обнаружено, что возрастание концентрации кислородсодержащего дефекта $H2$ для этих образцов происходит и после полного отжига дефекта $H1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] E. Fretwurst et al. Nucl. Instr. and Meth., A326, 357 (1993).
- [2] F. Anghinolfi et al. Nucl. Instr. and Meth., A326, 365 (1993).
- [3] E. Barberis et al. Nucl. Instr. and Meth., A326, 373 (1993).
- [4] L. Bischoff, J. von Borany, H. Morgenstern, V. Schmidt, D. Schubert. ZFK – 579. Dresden (1986).
- [5] Е. М. Вербицкая, В. К. Еремин, А. М. Иванов, Н. Б. Строкан. ФТП, 27, 205 (1993).
- [6] L. C. Kimerling, P. Blood, W. M. Gibson. Defect and Radiation Effects in Semiconductor. Ed by J. H. Albany. Just. of Phys. Conf. Ser. 46, 273. Bristol and London (1978).
- [7] B. O. Kolbesen. Sol. St. Electron., 25, 759 (1982).
- [8] G. Daves. J. Phys. C.: Sol. St. Phys., 19, 841 (1986).
- [9] J. M. Troubetla. Appl. Phys. Lett., 51, 1103 (1987).
- [10] L. W. Song, B. W. Benson, G. D. Watkins. Appl. Phys. Lett., 51, 1155 (1987).
- [11] M. T. Asom, J. L. Benton, R. Sauer, L. C. Kimerling. Appl. Phys. Lett., 51, 256 (1987).
- [12] Е. М. Вербицкая, В. К. Еремин, А. М. Иванов, Н. Б. Строкан. ФТП, 27, 1113 (1993).
- [13] S. D. Brotherton, P. Bradley. J. Appl. Phys., 53, 5720 (1982).
- [14] Y. H. Lee, L. J. Cheng, J. D. Gerson, P. M. Mooney, J. W. Corbett. Sol. St. Commun., 21, 109 (1977).
- [15] H. W. Kraner, Z. Li. NBL – 46086 (1991).

Редактор В. В. Чалдышев