

Генерация радиационных дефектов в высокоомном кремнии при циклическом облучении и отжиге

© Е.М. Вербицкая, В.К. Еремин, А.М. Иванов, З. Ли*, Б. Шмидт†

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Брукхейвенская Национальная Лаборатория,
11973 Аптон, Нью-Йорк, США

†Институт физики ионных пучков и исследования материалов Исследовательского центра Россендорф,
D-01314 Дрезден, ФРГ

(Получена 12 апреля 1996 г. Принята к печати 24 апреля 1996 г.)

Исследовалась перестройка радиационных дефектов в $p^+ - n - n^+$ -структурах на основе высокоомного n -Si при циклическом облучении и отжиге. Проанализирована кинетика роста концентрации дефектов $C_i - O_i$ в зависимости от технологии изготовления структур. При повторном облучении обнаружена перестройка при комнатной температуре дефектов, образовавшихся в результате отжига первичных радиационных дефектов. Выявлено возникновение "скрытых" источников формирования глубоких центров. Установлено, что наличие более высокой концентрации кислорода, возникшей в образцах в результате длительного процесса окисления кремния, вызывает более активное комплексообразование углеродсодержащих дефектов по сравнению с образцами с пониженным содержанием кислорода.

Изменение свойств полупроводниковых приборов под воздействием радиационного облучения является несомненно важной проблемой в связи с рядом практических применений. Известно, что компенсация примесей и дефектов в объеме полупроводника радиационными дефектами приводит к резкому возрастанию его удельного сопротивления и изменению эффективной концентрации заряда в области пространственного заряда (ОПЗ). В детекторах ядерного излучения на основе высокоомного кремния, предполагаемых к использованию в мощных радиационных полях, возникает эффект "отрицательного" отжига [1]. Понятие отрицательного отжига включает изменение эффективной концентрации заряда в ОПЗ при хранении диода, ранее подвергнутого сильному радиационному воздействию. Данный эффект детально исследовался в экспериментах при воздействии проникающих излучений (например, быстрых нейтронов с энергией 1 МэВ) [2,3]. Явление отрицательного отжига связано с нестабильностью радиационных дефектов (РД), возникающих непосредственно после облучения, однако в настоящее время его однозначное объяснение отсутствует.

Хорошо известно, что наиболее активными примесями, участвующими в формировании РД, являются кислород и углерод. Последний входит в состав радиационных глубоких центров (ГЦ), не обладающих высокой стабильностью, а также имеющих метастабильную природу [4,5]. Все это позволяет предполагать ответственность углеродсодержащих центров радиационной природы за изменение характеристик кремниевых приборов уже после воздействия радиации.

Ранее [6,7] нами исследовалось влияние материала и технологии изготовления кремниевых детекторов

на особенности перестройки РД, связанных с углеродом. Основное внимание уделялось скорости отжига ГЦ межзельного углерода (C_i), образующихся в реакции замещения с первичными радиационными дефектами — межзельным кремнием. В настоящей работе рассматривается поведение дефектов, возникающих в результате отжига межзельного углерода при температурах, близких к комнатной, а также после термических отжигов в диапазоне 250–400°С.

Экспериментальные образцы и методика эксперимента

В работе исследовались детекторы на основе $p^+ - n - n^+$ -структур, изготовленные из кремния, полученного зонной плавкой (FZ -Si), n -типа проводимости, с удельным сопротивлением $\rho = 1 \div 5$ кОм·см, производители Si — Wacker Chemitronics ($\rho = 5$ кОм·см) и Freiberg Elektronikwerkstoffe GmbH ($\rho = 1 \div 2$ кОм·см). Площадь $p^+ - n$ -перехода составляла 25 мм², толщины образцов — 300 мкм. Детекторы изготавливались методами планарной технологии. Особенности технологических режимов представлены в табл. 1.

Образцы облучались α -частицами радиоактивного источника ²³⁸Pu (энергия 5.5 МэВ) со стороны p^+ -контакта. Для стабилизации дефектов облучение проводилось в вакууме при пониженной температуре (~ 180 К). Между измерениями образцы также хранились в охлажденном состоянии. Доза облучения составляла 10⁹ см⁻².

Для наблюдения изменений РД использовалась установка DLTS с рабочей частотой 100 кГц и окном скоростей (41.7 мс)⁻¹.

Таблица 1. Высокотемпературные воздействия на образец при окислении

Образец	Температура окисления, °С	Атмосфера	Толщина окисла, Å	Скорость отжига C_i
BNL 213	1100	O ₂ +TCA	4500	быстрая
BNL 268-A8	975	O ₂	2500	средняя
FZR 2-1	1000	O ₂ +3% HCl	1000	медленная

Примечание. TCA — трихлорэтан.

Таблица 2. Параметры глубоких уровней

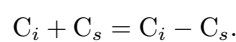
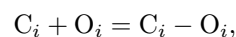
Тип уровня	Энергия уровня	Сечение захвата $\sigma_n, \sigma_p, \text{см}^{-2}$
<i>E1</i>	$E_c - 0.18$ эВ	$2 \cdot 10^{-14}$
<i>E2</i>	$E_c - 0.21$ эВ	$5 \cdot 10^{-16}$
<i>E3</i>	$E_c - 0.40$ эВ	$2 \cdot 10^{-16}$
<i>H0</i>	$E_v + 0.27$ эВ	$7 \cdot 10^{-14}$
<i>H1</i>	$E_v + 0.33$ эВ	$9 \cdot 10^{-14}$
<i>H2</i>	$E_v + 0.40$ эВ	$3 \cdot 10^{-14}$
<i>H3</i>	$E_v + 0.22$ эВ	$7 \cdot 10^{-17}$

Примечание. Для *E1*, *E2* и *E3* приведены значения σ_n , для остальных — σ_p .

Экспериментальные результаты и обсуждение

DLTS-спектр, измеренный в режиме инжекции основных носителей, характерный для детекторов из высокоомного кремния, облученных α -частицами, и параметры возникающих ГЦ представлены на рис. 1, *a* и в табл. 2. Здесь *E1* — центр, сформированный на основе двух радиационных дефектов, именно *A*-центра (вакансия-кислород) и C_iC_s (межузельный углерод-углерод в узле кристаллической решетки); *E3* — однозарядная дивакансия VV^- ; *H1* — C_i ; *H2* — C_iO_i (межузельный углерод-межузельный кислород). Как отмечалось в [7], детекторы из *FZ-Si* по скорости отжига междузельного углерода могут быть подразделены на "быстрые", "средние" и "медленные", что связано с технологическими особенностями изготовления приборов. В частности, быстрые образцы формируются при длительном процессе окисления при повышенных температурах ($\geq 1100^\circ\text{C}$), что обуславливает более высокое содержание кислорода в кристаллах [8]. Одновременно с отжигом C_i происходит формирование комплекса C_i-O_i (дефект *H2*), причем для быстрого образца этот процесс идет при комнатной температуре и продолжается после полного исчезновения C_i . Это свидетельствует о наличии междузельного углерода в состоянии, когда он не наблюдается методом DLTS, однако способен принять участие в формировании дефекта C_i-O_i . Для лучшего понимания природы возникновения ГЦ C_i-O_i анализировался характер реакции его возникновения.

При отжиге междузельного углерода протекают следующие реакции:



Нами и в [4] было показано, что изменение концентрации $n_x(t)$ дефектов C_i во времени описывается мономолекулярной реакцией,

$$\frac{dn_x(t)}{dt} = -\frac{n_x(t)}{\tau}, \quad n_x(t) = n_{x0} \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где τ — постоянная времени отжига междузельного углерода, n_{x0} — начальная концентрация C_i . Формирование комплекса C_i-O_i происходит с участием двух атомов, концентрации которых составляют $n_{x1} = n_x$ и n_{x2} . Этот процесс может протекать как псевдомономолекулярная реакция,

$$N_x(t) = n_{x0} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (2)$$

если концентрация образующихся комплексов $N_x(t)$ определяется концентрацией лишь одного из реагирующих компонентов, т.е. $n_{x1} \ll n_{x2}$. Если концентрации вступающих в реакцию компонентов сравнимы,

$$n_{x1} = n_{x2} = n_x, \quad (3)$$

то их уменьшение следует бимолекулярной реакции,

$$\frac{dn_x(t)}{dt} = -kn_x^2(t), \quad (4)$$

где k — константа скорости реакции. Тогда при начальных условиях $n_x(0) = n_{x0}$ увеличение концентрации комплексов C_i-O_i равно

$$N(t) = n_{x0} - n_x(t) \quad (5)$$

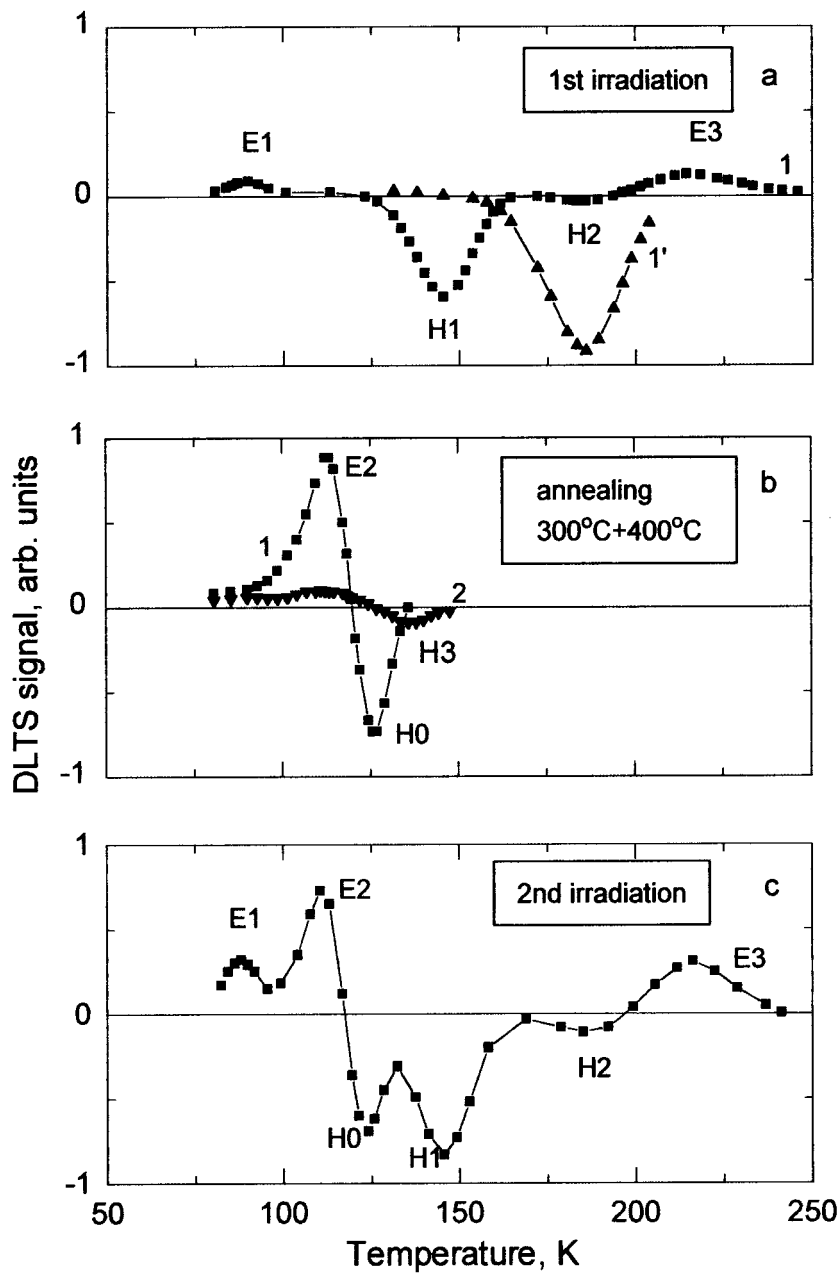


Рис. 1. DLTS-спектры образцов в режиме инжекции неосновных носителей, *a* — быстрый образец сразу после первого облучения (доза 10^9 см^{-2}) (1) и после отжига при комнатной температуре в течение 15 ч (1'). *b* — быстрый (1) и средний (2) образцы после отжига 300° С, 30 мин и 400° С 45 мин. *c* — быстрый образец после отжига (см. *b*) и повторного облучения (доза 10^9 см^{-2}).

и описывается соотношением

$$N(t) = n_{x0} \left(1 - \frac{1}{1 + kn_{x0}t} \right). \quad (6)$$

На рис. 2,3 показано возрастание концентрации дефектов C_i-O_i для быстрого и медленного образцов соответственно при комнатной температуре и при 50° С и их аппроксимация уравнениями (2) и (6) для псевдомолекулярной и бимолекулярной реакции соответственно. Для быстрого образца эксперимен-

тальные зависимости значительно лучше удовлетворяют бимолекулярной реакции (рис. 2). Такое поведение соответствует тому, что изменение концентрации комплексов C_i-O_i контролируется концентрациями обоих компонентов, несмотря на то что содержание межузельного кислорода в кремнии существенно превышает концентрацию межузельного углерода, возникающего только в результате облучения диода. Это позволяет предположить, что формирование этого комплекса дополняется процессом с участием

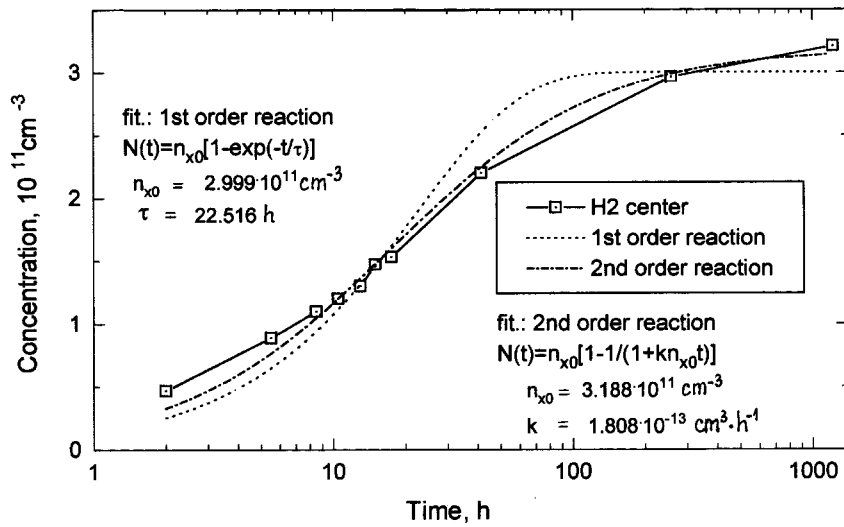


Рис. 2. Рост концентрации дефектов C_i-O_i в быстром образце при комнатной температуре.

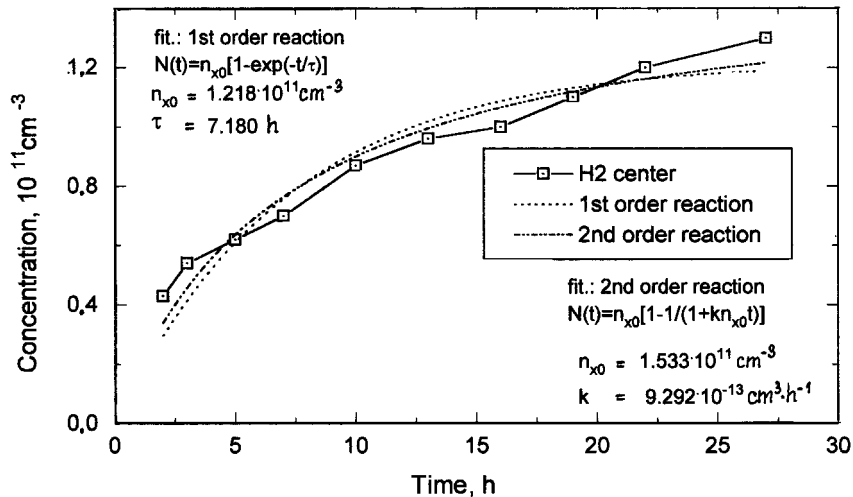


Рис. 3. Рост концентрации дефекта C_i-O_i в медленном образце при 50°C .

атомов межзельного углерода, не регистрируемых в DLTS-измерениях. Отметим, что значительное время достижения насыщения концентрации C_i-O_i и ее достаточно большая величина для быстрого образца, по-видимому, связаны с доминирующим влиянием этих атомов. В то же время для медленного образца возрастание концентрации C_i-O_i практически прекращается после полного исчезновения C_i , что не позволяет однозначно идентифицировать формирование комплекса как бимолекулярную реакцию (рис. 3). Это указывает на ограниченность дополнительного (нерегистрируемого) источника межзельного углерода при температурах, близких к комнатной, в диодах данного типа по сравнению с быстрыми образцами.

Чтобы изучить повторяемость наблюдаемых эффектов, несколько образцов, исследовавшихся ранее

в [7], после хранения при комнатной температуре в течение двух лет были подвергнуты отжигу для устранения РД. Отжиг осуществлялся в два этапа — 300°C , 30 мин и 400°C , 45 мин, после чего образцы были повторно облучены α -частицами дозой 10^9 см^{-2} . Выбранные быстрый, средний и медленный образцы по-разному проявили себя при воздействии такого отжига. Так, в быстром образце при полном отжиге РД образовались два новых дефекта — $E2$ и $H0$ (рис. 1, б, кривая 1), в среднем образце вместо дефекта $H0$ возник дефект $H3$ (кривая 2). При этом в среднем и медленном образцах дефекты $E2$ возникали в незначительной концентрации, никак не изменяющейся при последующих термовоздействиях.

Подробнее остановимся на быстром образце, поскольку исходным материалом для него является Si фирмы Wacker Chemitronics, наиболее часто приме-

няемый при изготовлении детекторов. DLTS-спектр в режиме инъекции неосновных носителей для быстрого образца, подвергнутого повторному облучению, приведен на рис. 1, с. Отметим, что центры *E2* и *H0*, возникшие при отжиге на основе распада РД, в быстром образце при его повторном облучении увеличили свою концентрацию.

Изменение концентрации ГЦ в ходе изотермического отжига при комнатной температуре после повторного облучения быстрого образца показано на рис. 4. Помимо отмечавшегося ранее возрастания концентраций дефектов C_i-O_i , а также дефектов *E1*, включающих комплекс C_i-C_s (последний образует общий с *A*-центром DLTS-пик), в процессе отжига C_i и после его завершения происходит немонотонное изменение концентрации центров *E2* и *H0*: первоначально их концентрация возрастает, а затем падает. Учитывая, что в образце при комнатной температуре идет перестройка углеродных центров, можно предположить, что в состав центров *E2* и *H0* входит углерод. Наряду с этим, поскольку данные центры проявляются наиболее активно в быстрых, т.е.

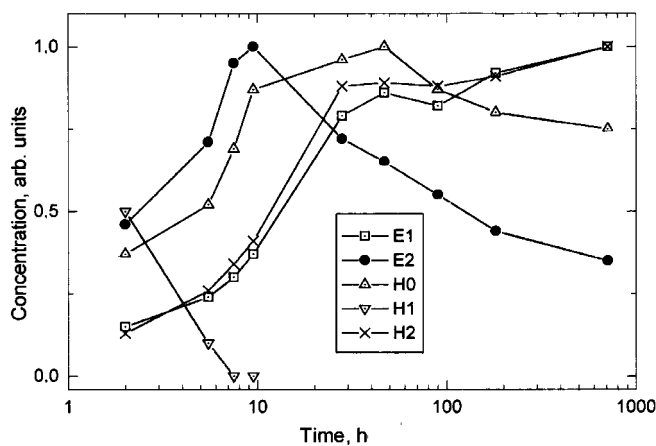


Рис. 4. Изменение концентрации дефектов при комнатной температуре в быстром образце после отжига и повторного облучения.

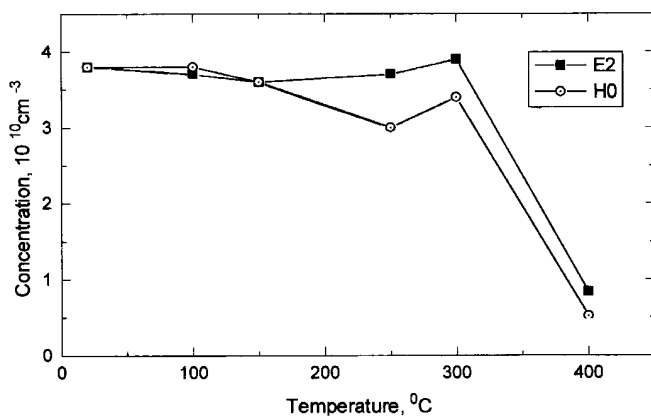


Рис. 5. Изохронный отжиг быстрого образца после образования дефектов *E2* и *H0*.

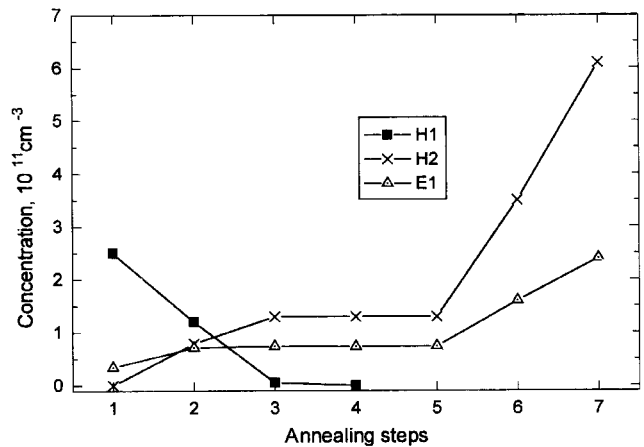


Рис. 6. Отжиг углеродсодержащих дефектов в медленном образце после его повторного облучения. Цифры на оси абсцисс соответствуют образцу сразу после облучения (1) и после следующих за облучением стадий отжига: 2 — 70° С, 1 ч; 3 — 70° С, 3 ч; 4 — 70° С, 3 ч; 5 — 70° С, 2 ч; 6 — 250° С, 1 ч; 7 — 300° С, 1 ч.

со сравнительно высоким содержанием кислорода, образцах, вероятно, и кислород принимает участие в их формировании. Отметим, что сами по себе центры *E2* и *H0* весьма стабильны. На рис. 5 представлены данные по изохронному отжигу быстрого образца после возникновения этих центров. Концентрация центров *E2* и *H0* практически не изменяется вплоть до температуры 300° С. В то же время наиболее значительное изменение их концентрации происходит в присутствии перестраивающихся РД, в частности, связанных с углеродом, что наблюдается даже при комнатной температуре. При этом максимальный рост их концентрации совпадает с отжигом C_i .

На рис. 6 приведены результаты отжига медленного образца после повторного облучения. При температуре 70° С не наблюдается роста концентрации C_i-O_i после отжига C_i . Однако при повышении температуры до 250° С происходит резкий рост концентрации центров *H2*. Это говорит о наличии и в медленных образцах "скрытого" источника углерода, не наблюдаемого методом DLTS. При этом для его высвобождения и участия в формировании комплексов требуется значительно большая энергия.

Заключение

Полученные результаты подтверждают зависимость картины перестройки РД от материала и технологии изготовления кремниевых диодов. Наличие более высокой концентрации кислорода, возникшей в результате длительного процесса окисления, даже в детекторах на основе *FZ-Si* вызывает более активное комплексобразование по сравнению с образцами с пониженным содержанием кислорода. Это приводит

к изменению параметров приборов уже после радиационного воздействия. В частности, интенсивный рост C_i-O_i может оказывать влияние на начальную стадию отрицательного отжига. Изменение концентрации РД при комнатной температуре и наличие "скрытых" источников формирования глубоких центров, одним из которых является межузельный углерод, затрудняет установление связи параметров приборов с конкретными дефектами и прогнозирование их характеристик при длительных циклических радиационных воздействиях.

defects has been revealed at room temperature. Formation of the "hidden" sources of deep level defect generation has been observed. It has been established that the higher concentrations of oxygen, which originated from prolonged oxidation process of silicon, enhance formation of carbon related defect complexes in "fast" samples as compared with the samples with small oxygen contents.

Список литературы

- [1] Z. Li. IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-42**, 224 (1995).
- [2] E. Fretwurst, H. Feick, M. Glaser, C. Gobling, E.H.M. Heijline, A. Hess, F. Lemeilleur, G. Lindstroem, K.H. Mahlmann, A. Rolf, T. Schulz, C. Soave. Nucl. Instr. Meth., **A342**, 119 (1994).
- [3] Z. Li, W. Chen, L. Dou, V. Eremin, H.W. Kraner, C.J. Li, G. Lindstroem, E. Spiriti. IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-42**, 219 (1995).
- [4] M.T. Asom, J.L. Benson, R. Sauer, L.C. Kimerling. Appl. Phys. Lett., **51**, 256 (1987).
- [5] L.W. Song, X.D. Zhan, B.W. Benson, G.D. Watkins. Phys. Rev. B, **42**, 5765 (1990).
- [6] Е.М. Вербицкая, В.К. Еремин, А.М. Иванов, Н.Б. Строкан, З. Ли, Б. Шмидт. ФТП, **27**, 2068 (1993).
- [7] B. Schmidt, V. Eremin, A. Ivanov, N. Strokan, E. Verbitskaya, Z. Li. J. Appl. Phys., **76**, 4072 (1994).
- [8] S.D. Brotherton, P. Bradley. J. Appl. Phys., **53**, 5720 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of radiation defects in high resistivity silicon under irradiation-annealing cycles

V. Eremin, A. Ivanov, E. Verbitskaya, Z. Li*, and B. Schmidt**

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.-Peterburg, Russia

*Brookhaven National Laboratory, Upton,
11973 New York, USA

**Institute for Ion Beams and Material Research, Research
Center Rossendorf, D-01314 Dresden, Germany

Abstract Transformation of radiation induced defects in p^+-n-n^+ structures manufactured from high resistivity n -type Si under multistep irradiation and annealing has been investigated. The kinetic behavior of the concentration increase of the C_i-O_i complexes has been analyzed dependent on the detector manufacturing procedure. Under the secondary irradiation cycle, transformation of defects which were introduced under annealing of the primary radiation