

# Обнаружение примеси водорода в кремниевых детекторах излучения

© Л.Ф. Макаренко<sup>¶</sup>, Ф.П. Коршунов\*, С.Б. Ластовский\*, Н.И. Замятин<sup>†</sup>

Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

\* Институт физики твердого тела и полупроводников Белорусской академии наук,  
220072 Минск, Белоруссия

<sup>†</sup> Объединенный институт ядерных исследований,  
141980 Дубна, Россия

(Получена 26 сентября 2002 г. Принята к печати 4 октября 2002 г.)

Исследовано поведение кремниевых детекторов частиц, облученных электронами с энергией 2.5 МэВ, при отжиге. Обнаружено, что отжиг при 100–250°C приводит к образованию двух ловушек с уровнями  $E_c - 0.32$  эВ и  $E_v + 0.29$  эВ. При повышении температуры отжига до 300°C обе ловушки исчезают. На основании полученных данных сделан вывод о том, что обнаруженные ловушки связаны с водородосодержащими комплексами. Результатом наличия водорода в кристалле явилось понижение температуры отжига комплексов вакансии–кислород (VO) и (межузельный углерод)–(межузельный кислород) (C<sub>i</sub>O<sub>i</sub>). Причина этого эффекта связана с пассивацией этих комплексов водородом, с образованием электрически активного центра VОН (уровень  $E_c - 0.32$  эВ) на одной из промежуточных стадий этого процесса. Предполагается, что водород попал в исследованные структуры во время одной из технологических операций их изготовления.

## 1. Введение

В настоящее время для проведения экспериментов по физике высоких энергий требуются кремниевые детекторы частиц, сохраняющие свою работоспособность даже тогда, когда концентрация компенсирующих радиационных дефектов (РД) более чем в 100 раз превышает концентрацию мелкой примеси в базовой области детектора. Это стимулировало проведение многочисленных исследований радиационного повреждения в „детекторном“ кремнии (см. отчет [1] и ссылки в нем).

Одним из основных направлений работ являлось исследование возможности применения метода инженерии дефектов для повышения радиационной стойкости детекторов. Этот метод заключается в целенаправленном добавлении примесей, которые влияют на процессы образования при облучении электрически активных дефектов и тем самым позволяют управлять макроскопическими параметрами детекторных структур.

Были разработаны модели дефектообразования [1,2], которые послужили основанием для применения различных технологических приемов, повышающих стойкость детекторов по ряду параметров. В этих моделях считалось, что примесями, полностью определяющими образование электрически активных комплексов в облученном кремнии, являются кислород и углерод. Однако имеющиеся модели не могут достаточно полно описать свойства реальных структур, и поэтому сейчас ведется работа по более детальному изучению процессов взаимодействия радиационных дефектов как между собой, так и с примесями.

Как показывают исследования последних лет [3–6], водород может проникать в кристаллы кремния даже при комнатной температуре. При этом источником водорода могут быть стандартные технологические операции изго-

товления детекторных структур. Например, проникновение водорода происходит при жидкостном химическом травлении [3–6]. Эти данные позволяют предположить, что водород также может присутствовать в кремниевых детекторах. Проверка этой гипотезы представляет собой цель предлагаемой работы.

## 2. Методика эксперимента

В работе исследовались детекторы, изготовленные из кремния с удельным сопротивлением 4 кОм·см и концентрацией фосфора  $\sim 10^{12}$  см<sup>-3</sup> (фирма производитель: Wacker Chemitronics, ФРГ). При изготовлении детекторных структур применялись стандартные операции планарной технологии: ионная имплантация, термическое окисление, травление, напыление металлов. Для введения радиационных дефектов использовались облучение  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со и быстрыми электронами с энергией  $E \approx 2.5$  МэВ. После облучения для определения термической устойчивости РД и обнаружения их взаимодействия с примесью водорода проводился изохронный отжиг (30 мин) на воздухе при температурах 100–300°C.

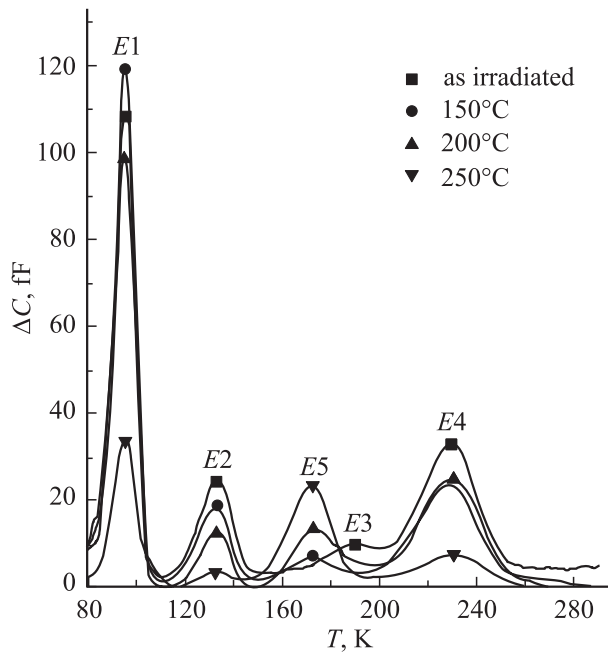
Содержание дефектов определялось методом емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Измерения проводились в интервале температур 79–300 К. Рабочая частота измерительного моста составляла 1 МГц.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 3.1. Обнаружение водородных центров

Температура, необходимая для отжига РД, зависит от наличия примеси водорода. Ожидаемым эффектом, происходящим при отжиге, является прежде всего пас-

<sup>¶</sup> E-mail: makarenko@bsu.by



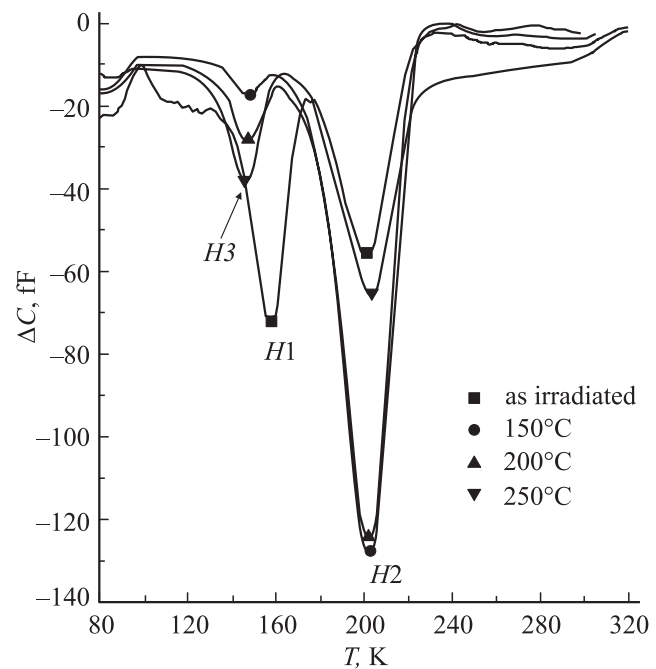
**Рис. 1.** Спектры DLTS, показывающие уровни энергии ловушек основных носителей заряда в детекторах после облучения электронами с энергией  $E = 2.5$  МэВ и изохронного отжига (30 мин) при различных температурах  $T_{\text{ann}}$ , указанных на рисунке.

сивация дефектов вакансионного типа [3,7]. Для его исследования нами был проведен изохронный отжиг детекторных структур, облученных быстрыми электронами. На рис. 1 представлены спектры DLTS, полученные сразу после облучения и после изохронного отжига при различных температурах в течение 30 мин. Сразу после облучения наблюдаются четыре ловушки:  $E1$  (уровень  $\sim E_c - 0.17$  эВ),  $E2$  (уровень  $\sim E_c - 0.25$  эВ),  $E3$  (уровень  $\sim E_c - 0.37$  эВ) и  $E4$  (уровень  $\sim E_c - 0.42$  эВ). Отжиг при  $150^\circ\text{C}$  приводит к некоторому увеличению амплитуды сигнала, связанного с ловушкой  $E1$ , и к появлению новой ловушки  $E5$  (уровень  $E_c - 0.32$  эВ). При повышении температуры отжига концентрация центров  $E5$  увеличивается, а  $E1$  — уменьшается. Согласно [3–6], ловушка  $E5$  может быть связана с комплексом вакансия–кислород–водород (VOH).

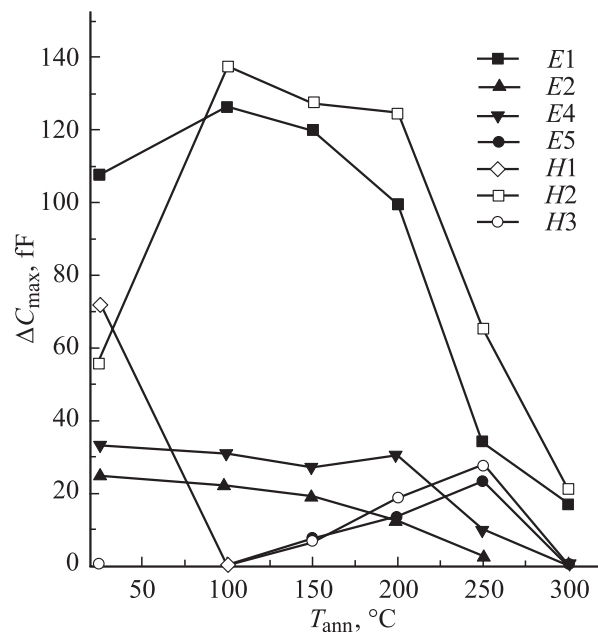
Другим центром, который, согласно [8], также может указывать на наличие водорода, является ловушка с уровнем энергии  $E_v + 0.28 \pm 0.01$  эВ. Для обнаружения этого центра нами были изучены спектры DLTS для ловушек неосновных носителей заряда (рис. 2). Как видно из рисунка, сразу после облучения в структурах наблюдаются две ловушки  $H1$  (уровень  $E_v + 0.30$  эВ) и  $H2$  (уровень  $E_v + 0.36$  эВ). После отжига при  $150^\circ\text{C}$  ловушка  $H1$  исчезла, а концентрация центра  $H2$  существенно увеличилась. При более высоких температурах появляется новая ловушка  $H3$  (с энергией  $E_v + 0.29$  эВ), концентрация которой увеличивается при повышении температуры отжига до  $250^\circ\text{C}$ . Амплитуды пиков, свя-

занных с наблюдаемыми ловушками, в зависимости от температуры отжига представлены на рис. 3.

Полученные нами данные могут быть интерпретированы следующим образом. По своему энергетическому положению и температурной устойчивости ловушка  $H1$



**Рис. 2.** Спектры DLTS, показывающие уровни энергии ловушек неосновных носителей заряда в детекторах после облучения электронами с энергией  $E = 2.5$  МэВ и изохронного отжига (30 мин) при различных температурах  $T_{\text{ann}}$ , указанных на рисунке.



**Рис. 3.** Изменение амплитуды пиков сигнала DLTS, связанных с радиационными дефектами  $\text{VO} + \text{C}_i\text{C}_s$  ( $E1$ ),  $\text{VOH}$  ( $E5$ ,  $H3?$ ),  $\text{VV}$  ( $E2$ ,  $E4$ ),  $\text{C}_i$  ( $H1$ ) и  $\text{C}_i\text{O}_i$  ( $H2$ ) в результате изохронного отжига (30 мин) в зависимости от температуры отжига  $T_{\text{ann}}$ .

может быть связана с межузельным атомом углерода ( $C_i$ ) [9]. При  $T \approx 50\text{--}100^\circ\text{C}$  он становится подвижным и мигрирует по кристаллу до захвата либо межузельным атомом кислорода ( $O_i$ ), либо атомом углерода в узле ( $C_s$ ) [9,10]. При этом образуются либо комплекс  $\langle$ межузельный углерод $\rangle$ - $\langle$ межузельный кислород $\rangle$  ( $C_i-O_i$ ) с донорным уровнем  $\sim E_v + 0.35$  эВ, либо комплекс  $\langle$ межузельный углерод $\rangle$ - $\langle$ углерод в узле $\rangle$  ( $C_i-C_s$ ) с акцепторным уровнем  $\sim E_c - 0.17$  эВ [9,10]. В наших кристаллах основная доля дефектов ( $C_i$ ) уходит на образование комплексов  $C_i-O_i$ , что свидетельствует об относительно большой концентрации примеси кислорода.

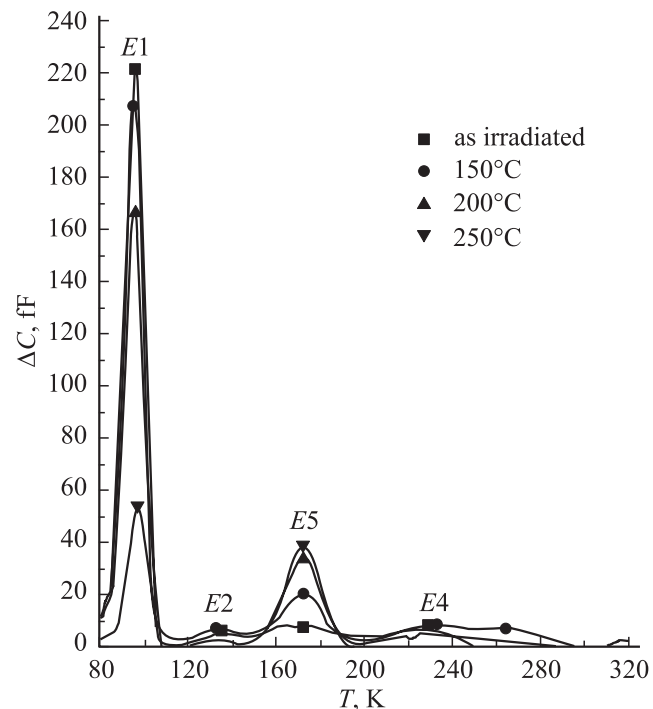
Центры с уровнями  $E_c - 0.32$  эВ ( $E5$ ),  $E_v + 0.29$  эВ ( $H3$ ) связаны с комплексами, в состав которых входит водород [3–6,8]. В работе [8] было высказано предположение, что эти два уровня представляют акцепторный и донорный уровни комплекса  $\langle$ вакансия кислорода $\rangle$ -водород ( $VOH$ ). Это предположение подтверждается нашими данными. Концентрации  $E5$  и  $H3$  близки друг к другу и оба они исчезают одновременно после отжига при  $300^\circ\text{C}$  (рис. 3). Таким образом, совокупность полученных нами данных позволяет сделать вывод о наличии в исследованных детекторных структурах примеси водорода.

По-видимому, водород проник в структуры при одной из технологических операций. Как показали проведенные нами эксперименты, относительная концентрация комплексов  $VN$  и  $VOH$  практически не изменяется по глубине на расстоянии 30–90 мкм от  $p$ - $n$ -перехода. Отсюда можно сделать вывод, что водород попал в структуру либо при одной из высокотемпературных операций (например, окисление), либо структура была подвергнута термообработке после попадания водорода.

Ранее о наличии водорода в детекторных структурах сообщалось в работе [11], в которой наблюдали появление уровня  $E_v - 0.32$  эВ после  $\gamma$ -облучения при  $350^\circ\text{C}$ . Однако из литературных данных [12,13] известно, что эта ловушка отжигается при  $300^\circ\text{C}$  так же, как и в наших структурах. Поэтому необходимо отметить, что данные [11] не могут быть однозначно интерпретированы и, следовательно, не могут служить доказательством наличия водорода в кремниевых детекторах.

### 3.2. Поведение дивакансии в детекторных структурах с водородом

Одним из основных дефектов, определяющих деградацию детекторов, используемых в рамках проектов по физике высоких энергий, является дивакансия [1,2]. Поэтому представляет интерес прежде всего исследование возможности пассивации именно этого дефекта. Как следует из данных [3], дивакансия достаточно эффективно пассивируется при легировании водородом приповерхностных слоев в процессе жидкостного травления кремния. Однако в наших структурах не наблюдалось полной пассивации дивакансии. Хотя наши данные не могут быть интерпретированы также однозначно, как



**Рис. 4.** Спектры DLTS, показывающие уровни энергии ловушек основных носителей заряда в детекторах после облучения  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  и изохронного отжига (30 мин) при различных температурах  $T_{\text{анн}}$ , указанных на рисунке.

и данные по образованию комплекса  $VOH$ , тем не менее можно сделать вывод о взаимодействии водорода с дивакансией.

Как известно, дивакансия в кремнии имеет в верхней половине запрещенной зоны кремния два акцепторных уровня  $E \approx E_c - 0.24$  эВ и  $E \approx E_c - 0.42$  эВ [14], которым в наших детекторах соответствуют ловушки  $E2$  и  $E4$ . Однако их концентрации не одинаковы. Максимальное значение сигнала, связанного с более глубокой ловушкой  $E4$ , выше, чем  $E2$ . Это позволяет сделать вывод, что пик  $E4$  связан по крайней мере с двумя центрами. Как правило, предполагается, что кроме дивакансии в амплитуду пика  $E4$  дает вклад комплекс фосфор-вакансия ( $E$ -центр). Для проверки этого предположения нами было проведено облучение  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  другой детекторной структуры из этой же серии. Спектр DLTS этой структуры представлен на рис. 4, из которого следует, что в наших структурах при  $\gamma$ -облучении  $E$ -центр практически не образуется. Этот факт свидетельствует, что концентрация кислорода в исследуемых кристаллах больше  $10^{15}$  см $^{-3}$ ,  $[O]/[P] > 10^3$ . Таким образом, природа центра, дающего дополнительный вклад в амплитуду пика  $E4$  сразу после облучения электронами, неясна.

Процессы отжига ловушек  $E2$  и  $E4$  также несколько различны (рис. 3). Концентрация центров  $E2$  монотонно уменьшается с температурой отжига и при  $250^\circ\text{C}$  практически полностью исчезает. Ловушки  $E4$  более термически устойчивы. Такое поведение при отжиге также можно объяснить наличием водорода в исследу-

емых кристаллах. Частичное исчезновение дивакансии при  $T_{\text{ann}} < 250^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствует уменьшение концентрации ловушек  $E2$ , можно объяснить их взаимодействием с водородом с образованием комплекса дивакансия–водород. Согласно [13], этот комплекс имеет акцепторный уровень  $\sim E_c - 0.43$  эВ, близкий к уровню дивакансии  $E(0/-)$ . Поэтому пики в спектрах DLTS, связанные с уровнем дивакансии  $E(-/0)$  и комплексом дивакансия–водород, практически неразличимы.

Следовательно, практическую неизменность высоты пика  $E4$  при уменьшении высоты пика  $E2$  после отжига при  $T = 200^\circ\text{C}$  можно объяснить именно взаимодействием дивакансии с водородом:  $V_2 + \text{H} \rightarrow V_2\text{H}$ . Концентрация дивакансий уменьшается, что вызывает падение амплитуды пика  $E2$ . Но концентрация комплекса  $V_2\text{H}$  увеличивается, и при этом суммарная концентрация  $[V_2] + [V_2\text{H}]$  остается неизменной (амплитуда пика  $E4$  остается практически постоянной). Согласно [13], комплекс  $V_2\text{H}$  так же, как и дивакансия, устойчив до  $250^\circ\text{C}$ , что согласуется с нашими данными. Таким образом, в исследуемых структурах результатом взаимодействия атомов водорода с дивакансиями является образование электрически активных комплексов дивакансия–водород. С этим комплексом связана ловушка  $E4$ , которая в наших структурах так же стабильна, как и в кристаллах без водорода.

Для практики важно оценить влияние наблюдаемых трансформаций дефектов комплексов на характеристики детекторов. Полная пассивация комплексов  $VO$  и  $C_iO_i$ , очевидно, должна привести к уменьшению напряжения полного обеднения ( $V_{\text{FD}}$ ) в облученных детекторах. При неполной пассивации возможно ухудшение характеристик, связанное с увеличением  $V_{\text{FD}}$ . Согласно [15], чем ближе уровень дефекта к середине запрещенной зоны, тем большее влияние он оказывает на величину  $V_{\text{FD}}$  в сильно облученных детекторах. Следовательно, если основная доля  $A$ -центра (с уровнем  $E_c - 0.17$  эВ) не пассивируется полностью, а переходит в комплекс  $VOH$  (с более глубоким акцепторным уровнем  $E_c - 0.32$  эВ), то это может приводить к увеличению  $V_{\text{FD}}$ . Если при взаимодействии с дивакансией образуется только комплекс  $V_2\text{H}$ , то водород также не будет оказывать положительного влияния на характеристики детекторов, в частности на величину  $V_{\text{FD}}$ .

В исследованные в настоящей работе структуры водород не вводился преднамеренно. Поэтому его концентрация, по-видимому, не очень велика, и наблюдается лишь частичная пассивация радиационных дефектов. Можно ожидать, что с увеличением содержания водорода будет пассивироваться более высокая доля радиационных дефектов и это будет происходить при более низких температурах, чем это наблюдалось в настоящей работе. Однако необходимы дополнительные исследования, чтобы ответить на вопрос — может ли водород обеспечить увеличение радиационной стойкости детекторов излучений, работающих при температурах, близких к комнатной.

## 4. Заключение

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют, что водород присутствует в кремниевых детекторах и активно взаимодействует с первичными радиационными дефектами. Результатом наличия водорода в кристалле явилось понижение температуры отжига комплекса  $VO$  и  $C_iO_i$ , которые в обычных условиях устойчивы до  $300^\circ\text{C}$ . Понижение температуры отжига объясняется взаимодействием этих центров с водородом, с образованием электрически активного центра  $VOH$  на одной из промежуточных стадий этого процесса. Взаимодействие радиационных дефектов с водородом должно приниматься во внимание при разработке оптимальной технологии создания радиационно-стойких кремниевых детекторов излучений.

Авторы выражают благодарность В.П. Маркевичу и Л.И. Мурину за многочисленные полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф-00-226).

## Список литературы

- [1] CERN LHCC 2000-009 *LEB Status Report/RD48*, December 31, 1999 on <http://rd48.web.cern.ch/RD48/>.
- [2] B.C. MacEvoy, A. Santocchia, G. Hall. *Physica B*, **273–274**, 1045 (1999).
- [3] O.V. Feklisova, N. Yarykin. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 742 (1997).
- [4] O.V. Feklisova, N. Yarykin, E.B. Yakimov, J. Weber. *Physica B*, **273–274**, 235 (1999).
- [5] Y. Tokuda. *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**, 1815 (1998).
- [6] Y. Tokuda, T. Seki. *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, 126 (2000).
- [7] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. *Appl. Phys. A*, **43**, 153 (1987).
- [8] O.V. Feklisova, N. Yarykin, E.B. Yakimov, J. Weber. *Physica B*, **308–310**, 210 (2001).
- [9] L.W. Song, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **42**, 5759 (1990).
- [10] L.W. Song, X.D. Zhan, B.W. Benson, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **42**, 5765 (1990).
- [11] C. Da Via, S.J. Watts. *Nucl. Instr. Meth. B*, **186**, 111 (2002).
- [12] K. Irmscher, H. Klose, K.J. Mass. *J. Phys. C*, **17**, 6317 (1984).
- [13] K. Bonde Nielsen et al. *Physica B*, **273–274**, 167 (1999).
- [14] S.D. Brotherton, P.J. Bradley. *J. Appl. Phys.*, **53**, 5720 (1982).
- [15] V. Eremin, E. Verbitskaya, Z. Li. *Nucl. Instr. Meth. A*, **476**, 537 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

## Finding of hydrogen impurity in silicon detectors of radiation

*L.F. Makarenko, F.P. Korshunov\*, S.B. Lastovskiy\*,  
N.I. Zamiatin†*

Belarus State University,  
220050 Minsk, Belorussia

\* Institute of Solid State and Semiconductor Physics,  
Belorussian Academy of Sciences,  
220072 Minsk, Belorussia

† Joint Institute for Nuclear Research,  
141980 Dubna, Russia

**Abstract** Annealing behaviour of silicon particle detectors irradiated by electrons with the energy 2.5 MeV has been studied. It has been found that the annealing at 100–250°C results in the appearing of two traps with the energy levels of  $E_c - 0.32$  eV and  $E_v + 0.29$  eV. As the annealing temperature rises up to 300°C both of the traps diminish. On the basis of data obtained a conclusion has been drawn that the traps appeared relate to hydrogen containing complexes. Hydrogen availability in the detector structures caused the decrease of the annealing temperature for vacancy–oxygen (VO) and (interstitial carbon)–(substitutional oxygen) ( $C_iO_i$ ) complexes. The decrease takes place due to passivation of these centers by hydrogen, with the appearance of electrically active centers VOH (with the acceptor level  $E_c - 0.32$  eV) at one of intermediate stages of the passivation process. It is assumed that hydrogen has penetrated into the detector structures during their manufacturing.