

Влияние энергии фотовозбуждения в процессе электронного облучения на дефектообразование в кристаллах n -Si

© Т.А. Пагава[¶], Н.И. Майсурадзе

Грузинский технический университет, Республиканский центр структурных исследований (РЦСИ),
0175 Тбилиси, Грузия

(Получена 14 апреля 2008 г. Принята к печати 21 мая 2008 г.)

Исследовано влияние подсветки кристаллов n -Si в процессе облучения электронами на природу радиационных дефектов. Образцы, облученные электронами с энергией 2 МэВ, подвергались изохронному отжигу в интервале температур 200–600°C. После каждого цикла 20-минутного отжига методом Холла измерялась концентрация электронов в интервале температур 77–300 К. Показано, что при возбуждении в процессе облучения E -центров квантами с энергией $h\nu = 0.44$ эВ (длина волны $\lambda = 2.8$ мкм) в кристаллах n -Si образуются двухвакансионные фосфорсодержащие дефекты типа PV_2 , что приводит к увеличению радиационной стойкости исследуемых кристаллов. При возбуждении отрицательных вакансий V^- квантами с $h\nu = 0.28$ эВ ($\lambda = 4.4$ мкм) общее количество радиационных дефектов растет в 1.2 раза.

PACS: 61.72.Cc, 61.72.Ji, 61.80.Fe, 72.20.Fr, 72.20.Mu

1. Введение

При анализе работ по увеличению радиационной стойкости кристаллов кремния четко определяются три основных направления:

— очистка кристаллов Si от фоновых примесей (кислород O, углерод C), которые, вступая в квазихимическую реакцию с первичными радиационными дефектами (РД), образуют электрически и рекомбинационно активные вторичные радиационные дефекты;

— легирование кристаллов Si примесными атомами, которые с первичными РД образуют электрически и рекомбинационно неактивные вторичные РД;

— увеличение скорости собственной рекомбинации первичных РД.

В данной работе рассматривается возможность стимулирования образования мультывакансионных РД с целью повышения радиационной стойкости кристаллов n -Si.

Как известно [1,2], в кристаллах n -Si в процессе облучения при температуре $T_{\text{ит}} = 300$ К в основном образуются A -, E -, K -центры, дивакансии (V_2) и комплексы ($V_x + O_y$) ($x, y = 1, 2, 3$). Следует отметить, что K -центры образуются в кристаллах, полученных методом Чохральского (концентрация кислорода $N_O \gtrsim 10^{18}$ см⁻³). Уменьшение эффективности введения A - и K -центров можно обеспечить очисткой кристаллов кремния от фоновых примесей. Как известно, E -центр содержит атом легирующей примеси фосфора, концентрация которой должна оставаться постоянной. В этом случае увеличения радиационной стойкости кристаллов n -Si можно достигнуть только стимулированием образования мультывакансионных фосфорсодержащих дефектов типа PV_2 или PV_3 . Чем больше первичных РД (в частности вакансий) расходуется на образование одного сложного РД, тем больше радиационная стойкость кристалла. Если, например, вместо PV образуются комплексы типа PV_4 , то можно ожидать примерно

четырёхкратного увеличения радиационной стойкости кристаллов n -Si.

Авторы работы [3] показали, что понижение температуры при облучении кристаллов p -Si от 600 до 300 К приводит к уменьшению общей концентрации комплексов дефектов (в 1.2 раза) при одновременном изменении типа доминирующих комплексов. При повышенной температуре (600 К) в основном формируются одновакансионные комплексы $V + O + B$. При комнатной температуре более эффективно образуются двухвакансионные дефекты $V_2 + O + C$ (так называемые K -центры), что, по нашему мнению, приводит к уменьшению общей концентрации комплексов дефектов.

Примерно на такую же величину возрастает радиационная стойкость кристаллов n -Si при фотовозбуждении E -центров в процессе облучения инфракрасным (ИК) излучением (энергия квантов $h\nu = 0.44$ эВ, длина волны $\lambda = 2.8$ мкм). Авторы работы [4] наблюдаемый эффект объясняют образованием комплексов PV_2 на базе нейтральных E -центров. Авторы работы [5] показали, что акцепторный уровень $E_V + 0.34$ эВ в кристаллах n -Si принадлежит комплексу PV_2 . Они образуются при больших дозах облучения или в процессе изохронного отжига (ИО).

В процессе длительного облучения или ИО меняются зарядовые состояния E -центров и неравновесных вакансий, чем можно объяснить образование мультывакансионных фосфорсодержащих РД в кристаллах n -Si [6].

Известно [7], что при формировании центра, в состав которого входят две вакансии, должна наблюдаться квадратичная зависимость концентрации этих центров N_{RD} от дозы облучения Φ . Такая дозовая зависимость наблюдается в кристаллах p -Si. Поэтому коэффициент повреждения $k_n[\text{см}^{-1}] = dN/d\Phi$ (N — концентрация носителей) в p -Si меньше, чем в n -Si, в котором преимущественно образуются одновакансионные дефекты.

Из изложенного следует, что при изменении в процессе облучения зарядового состояния неравновесных

[¶] E-mail: tpagava@gtu.ge

вакансий и уже образовавшихся РД можно ожидать относительного увеличения концентрации кислород- или фосфорсодержащих мультивакансионных РД и, следовательно, уменьшения коэффициента повреждения k_n в кристаллах n -Si.

Для изучения влияния перезарядки глубоких центров на подвижность электронов в облученных кристаллах n -Si в работе [8] был использован метод фотохолл-эффекта; в процессе измерения при температурах от 77 до 300 К электроны с уровней данного типа возбуждались в зону проводимости с помощью ИК подсветки в интервале длин волн $\lambda = 6.2\text{--}2.48$ мкм ($h\nu = 0.2\text{--}0.5$ эВ). В этом спектральном интервале перезаряжаются все известные РД.

В данной работе изучено влияние ИК подсветки образцов в процессе облучения на кинетику дефектообразования в кристаллах n -Si.

2. Эксперимент

Исследовались образцы кремния n -типа проводимости с концентрацией фосфора $N_p = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, полученные методом зонной плавки. Концентрация кислорода составляла $N_o = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Плотность ростовых дислокаций не превышала $10^3\text{--}10^4 \text{ см}^{-2}$. Образцы размерами $1 \times 2.5 \times 10$ мм облучались электронами с энергией 2 МэВ при температуре $T_{\text{irr}} = 300$ К. Доза облучения подбиралась таким образом, что концентрация электронов, захваченных РД при 77 К, не превышала N_p и менялась в интервале $(1\text{--}5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Этому соответствует кривая 5 на рис. 1, на основании чего образцы облучались дозой $\Phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

С целью усиления влияния ИК подсветки на зарядовое состояние РД доза набиралась при низких потоках электронов: $\varphi = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. В процессе облучения электроны с уровней различных РД возбуждались в зону проводимости излучением в диапазоне энергий $h\nu = 0.2\text{--}0.5$ эВ с помощью монохроматора ИКС-21. При различных энергиях квантов ИК подсветки облучались идентичные новые кристаллы. Излучение от одного монохроматора падало только на определенную часть образца. Для усиления эффекта кристаллы освещались от двух источников таким образом, что освещаемые площади не перекрывали друг друга. Изотермический отжиг облученных кристаллов после облучения проводился при температурах $T_{\text{ann}} = 200, 300, 600^\circ\text{C}$. При этих температурах полностью отжигаются соответственно E -центры, V_2 и сложные дефекты с высокой термостабильностью — $PV_2, V_2O_2, V_3O, V_3O_2, V_3O_3$ [2]. Время выдержки при фиксированной температуре — 20 мин. После каждого цикла термообработки методом Холла измерялась концентрация электронов в интервале температур $T = 77\text{--}300$ К. Концентрации различных радиационных дефектов после каждого цикла ИО вычислялись по температурным зависимостям концентрации электронов $N = f(10^3/T)$ и $N = f(T_{\text{ann}})$ в интервалах $T = 77\text{--}300$ К и $T_{\text{ann}} = 200\text{--}600^\circ\text{C}$ соответственно.

Определялись концентрация E -центров $N_E = \Delta N/2$ при 300 К после ИО при 200°C , концентрация дивакансий $N_{V_2} = \Delta N$ при 300 К после ИО при 300°C , концентрация дефектов с высокой термостабильностью $N_{\text{TSC}} = \Delta N$ при 300 К после ИО при 600°C , концентрация A -центров $N_A = N_{300} - N_{77}$, где N_{300}, N_{77} — концентрация электронов при $T = 300$ и 77 К, ΔN — изменение концентрации электронов в результате отжига. Эффективность введения различных РД определялась по формуле $\eta = \partial N_{\text{RD}}/\partial \Phi$. Ошибка измерения этих величин не превышала 10%.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 температурные зависимости концентрации электронов N в образцах n -Si после облучения различными Φ соответствуют истощению A -центров, энергия $E_c - (0.17 \pm 0.01)$ эВ (кривые 4-6), E -центров или V_2 , энергия $E_c - (0.42 \pm 0.02)$ эВ (кривая 3) и неизвестных центров, энергия $E_c - (0.54 \pm 0.02)$ эВ (кривая 2). Кривая 6 на рис. 1 соответствует истощению A -центров в кристаллах n -Si, облученных электронами при ИК подсветке ($\lambda = 2.8$ мкм, $h\nu = 0.44$ эВ).

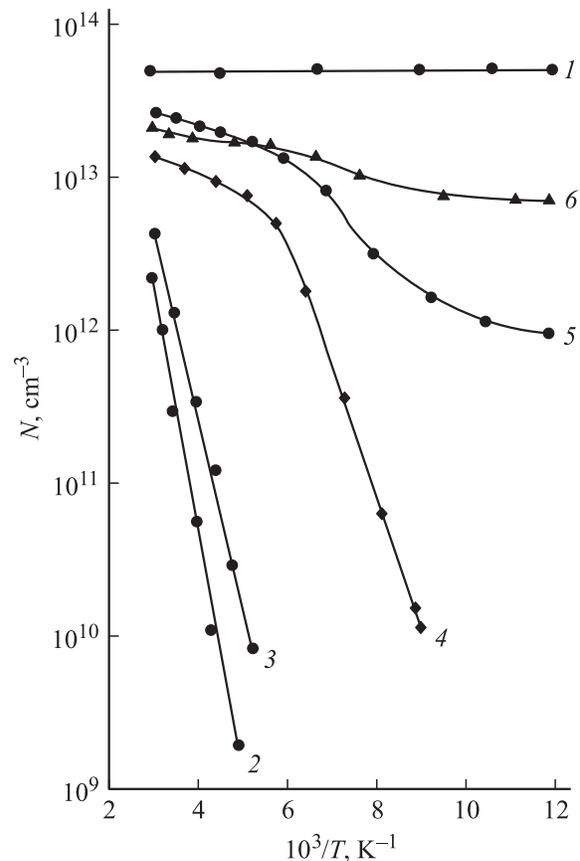


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации носителей тока в кристаллах n -Si, облученных различными дозами электронов $\Phi, 10^{14} \text{ см}^{-2}$: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 3.5, 4 — 1.5, 5 — 1 (без подсветки), 6 — 1.5 (с подсветкой).

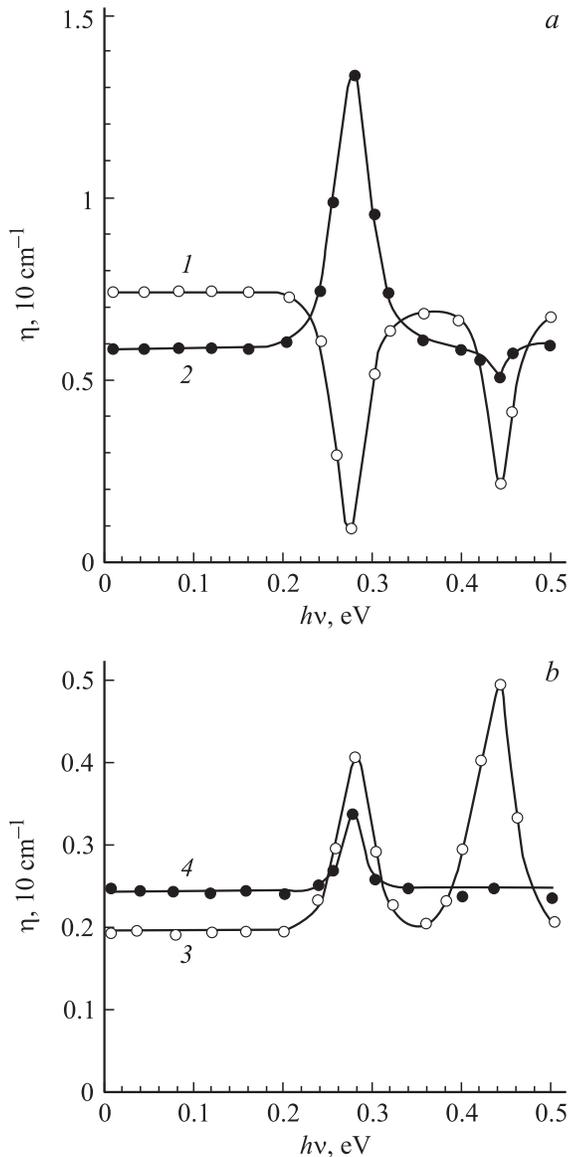


Рис. 2. Зависимости эффективности введения различных РД от энергии квантов ИК подсветки в процессе электронного облучения. *a*: 1 — E -центры (η_E), 2 — A -центры (η_A); *b*: 3 — дефекты с высокой термостабильностью (η_{TSC}), 4 — дивакансии (η_{V_2}).

Образование A -центра происходит по реакции $V^- + O^0 = A^0 + e$. При 300 К A -центры нейтральны и образование комплексов $(V_2 + O)^-$ происходит по реакции $(V^- + O)^0 + V^- \rightarrow (V_2 + O)^-$. В силу электростатического взаимодействия дальнейшее продолжение реакции с присоединением V^- мало вероятно. По этой же причине мало вероятно также вступление в квазихимическую реакцию V_2^- и E -центров с отрицательными вакансиями V^- [9].

Изменения эффективности введения различных РД η , (η_A , η_E , η_{V_2} и η_{TSC} — соответственно для A -центров, E -центров, дивакансий и комплексов с высокой термостабильностью — PV_2 , V_2O , V_3O , V_3O_2 и т.д.) в зави-

симости от энергии фотовозбуждения кристаллов n -Si в процессе облучения представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, *a*, зависимость $\eta_E(hv)$ имеет два минимума в областях $hv_1 \approx 0.28$ эВ и $hv_2 \approx 0.44$ эВ (кривая 1). Зависимость $\eta_A(hv)$ имеет резкий максимум при hv_1 , а в области hv_2 проходит через минимум (рис. 2, *a*, кривая 2). Зависимость $\eta_{TSC}(hv)$ имеет два максимума при hv_1 и hv_2 (рис. 2, *b*, кривая 3). Зависимость $\eta_{V_2}(hv)$ имеет единственный максимум при hv_1 (рис. 2, *b*, кривая 4).

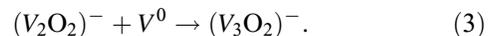
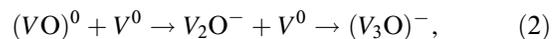
Как известно [10], моновакансиям в зарядовом состоянии V^- соответствует энергетический уровень $E_c - 0.28$ эВ. Первичные РД в кристаллах n -Si (вакансии V и межузельные атомы I) при 300 К заряжены разноименно (I^+ , V^-) [11,12]. Поэтому скорость собственной рекомбинации велика. При воздействии в процессе электронного облучения на кристалл n -Si квантами ИК излучения с энергией $hv_1 \approx 0.28$ эВ отрицательно заряженные вакансии переходят в нейтральное зарядовое состояние ($V^- \rightarrow V^0$). Соответственно уменьшается скорость собственной рекомбинации между положительно заряженными межузельными атомами I^+ и нейтральными вакансиями V^0 . Растет концентрация неравновесных нейтральных вакансий, что приводит к увеличению эффективности введения большинства вторичных РД, хотя в силу уменьшения электростатического притяжения между положительно заряженным атомом фосфора P^+ и нейтральной вакансией V^0 падает эффективность введения E -центров η_E . Определенная часть образовавшихся E -центров, вступая в квазихимическую реакцию с V^0 , перестраивается в двухвакансионные дефекты [6],



что приводит к дополнительному уменьшению η_E и появлению глубокого минимума на кривой зависимости $\eta_E(hv)$ (рис. 2, кривая 1).

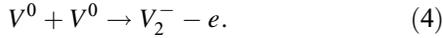
Неравновесные нейтральные вакансии, которые не были захвачены положительными атомами фосфора, захватываются нейтральными атомами кислорода, концентрация которых почти на 3 порядка больше, чем концентрация атомов фосфора. Соответственно на кривой зависимости $\eta_A(hv)$ наблюдается резкий максимум при $hv_1 = 0.28$ эВ.

Нейтральные вакансии взаимодействуют также с другими глубокими отрицательно заряженными при 300 К комплексами, что делает возможным конверсии [13]



Комплексы, которые образуются по реакциям (1)–(3), характеризуются высокой термостабильностью и приводят к увеличению η_{TSC} (рис. 2, *b*, кривая 3). Следует отметить, что комплексы V_2O и V_2O_2 имеют низкую концентрацию [13], поэтому невелика концентрация комплексов V_3O и V_3O_2 , которые образуются на базе этих дефектов по реакциям (2) и (3). Следовательно, величина η_{TSC} в области hv_1 в основном определяется концентрацией комплексов PV_2 .

Как известно [13], при образовании дивакансий каскадный механизм превалирует над диффузионным, т.е. они в основном образуются как первичные РД. Наблюдаемое небольшое увеличение η_{V_2} при $h\nu_1$ (рис. 2, *b*, кривая 4) можно объяснить увеличением вероятности образования V_2 из нейтральных вакансий диффузионным механизмом по реакции



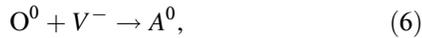
В результате процессов, происходящих в кристалле *n*-Si при облучении электронами с ИК подсветкой с энергией кванта $h\nu_1 = 0.28$ эВ, общее количество РД растет и эффективность введения дефектов увеличивается в 1.2 раза.

Доминирующими РД в *n*-Si, полученном зонной плавкой, являются *A*- и *E*-центры.

Часть неравновесных вакансий, которые образуются в процессе облучения кристаллов *n*-Si при $T_{ит} = 300$ К с общей концентрацией N_V , расходуется на образование *E*-центров,



определенная часть на образование *A*-центров,



при этом $\eta_E/\eta_A \approx 1.2$, несмотря на то что в исследуемых образцах концентрация кислорода N_O почти на 3 порядка превосходит концентрацию фосфора N_P [9].

При воздействии на облучаемый кристалл *n*-Si квантами с энергией $h\nu_2 = 0.44$ эВ отрицательные *E*-центры переходят в нейтральное зарядовое состояние. В силу уменьшения электростатического взаимодействия между нейтральным *E*-центром E^0 и отрицательной вакансией V^- растет вероятность образования комплексов PV_2 :



Когда при облучении образуются только одновакансионные дефекты, тогда $N_{RD} = N_V$. Если в процессе облучения параллельно с одновакансионными образуются двухвакансионные РД, тогда $N_{RD} < N_V$.

Этими процессами объясняются наблюдаемое уменьшение η_E и η_A (рис. 2, *a*, кривые 1, 2), появление положительного пика на кривой зависимости $\eta_{V_2}(h\nu)$ (рис. 2, *b*, кривая 3) и уменьшение общего количества РД в ~ 1.2 раза при облучении кристалла *n*-Si с ИК подсветкой при $h\nu_2 = 0.44$ эВ.

Следует отметить, что изменение эффективности введения η различных РД при ИК подсветке отражается в температурной зависимости холловской подвижности электронов $\mu_H(T)$. Как видно из рис. 3, при сравнительно высоких температурах, в области фононного рассеяния, кривые $\mu_H(T)$ для облученных и необлученных образцов совпадают. В области низких температур, когда начинает преобладать механизм рассеяния электронов на заряженных центрах, начинает проявляться зависимость μ_H от эффективности введения РД η . После облучения исследуемых образцов без ИК подсветки $\eta = 1.8 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ и μ_H при 77 К уменьшается по

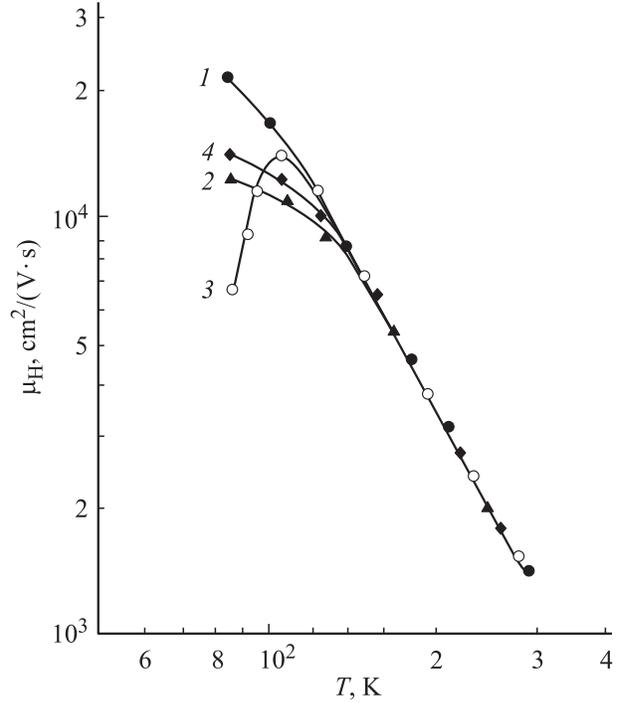


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности электронов в кристаллах *n*-Si до облучения (1), после облучения без подсветки (2), после облучения при подсветке с энергией кванта 0.28 (3) и 0.44 эВ (4). $\Phi = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

сравнению с исходным образцом, что связано с рассеянием электронов на заряженных РД акцепторного типа (*A*-, *E*-центры, V_2 и др.) (рис. 3, кривая 2). При облучении кристаллов с подсветкой ($h\nu_1 = 0.28$ эВ) $\eta = 2.3 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$. Особенно возрастает эффективность введения *A*-центров η_A (рис. 2, *a*, кривая 2), которые заряжаются при $T < 200$ К. Поэтому в интервале температур 200–77 К наблюдается резкое уменьшение μ_H (рис. 3, кривая 3). После облучения кристаллов при ИК подсветке с энергией кванта $h\nu_2 = 0.44$ эВ, $\eta = 1.2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^{-1}$, μ_H растет и зависимость $\mu_H(T)$ проходит между кривыми 1 и 2 (рис. 3, кривая 4).

4. Заключение

Проведенные исследования показали, что подсветка кристаллов *n*-Si при облучении с энергией квантов $h\nu_1 = 0.28$ эВ ($V \rightarrow V^0$) приводит к увеличению общего количества РД в 1.2 раза. Когда $h\nu_2 = 0.44$ эВ ($E^- \rightarrow E^0$), концентрация РД уменьшается в 1.2 раза, что связано с образованием большого количества комплексов PV_2 , на образование которых расходуется в 2 раза больше вакансий, чем при формировании *E*-центров. В обоих случаях меняется тип доминирующих радиационных дефектов (резко падает эффективность введения *E*-центров η_E по сравнению с η_A). Предположительно, увеличение интенсивности подсветки усилит наблюдаемый эффект, особенно в безкисло-

родных ($N_O \lesssim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) кристаллах. В таких образцах доминирующими РД будут E -центры, а эффективность введения кислородсодержащих РД V_nO_m ($n, m = 1, 2, 3$) $\eta = 0$ [14].

Список литературы

- [1] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукашевич. ФТП, **22**, 2071 (1988).
- [2] J. Bourgoin, M. Lannoo. *Point Defects in Semiconductors*, v. 2: *Experimental Aspects* (Springer, N.Y., 1983).
- [3] М.Ю. Барабаненков, А.В. Леонов, В.Н. Мордкович, Н.М. Омелянская. ФТП, **33**, 897 (1999).
- [4] T. Pagava, O. Kharashvili, N. Maisuradze, G. Mtskeradze, E. Kutelia. Bull. Georg. Acad. Sci., **170** (1), 57 (2004).
- [5] П.Ф. Лугаков, В.В. Лукьяница. ФТП, **20**, 742 (1986).
- [6] Т.А. Пагава. ФТП, **40**, 915 (2006).
- [7] В.И. Губская, П.В. Кучинский, В.М. Ломако. ФТП, **20**, 1055 (1986).
- [8] Л.С. Милевский, Т.М. Ткачева, Т.А. Пагава. ЖЭТФ, **69** [36(12)], 2132 (1975).
- [9] Т.А. Пагава. ФТП, **39**, 424 (2005).
- [10] В.В. Лукьяница. ФТП, **37**, 422 (2003).
- [11] Л.С. Милевский, В.С. Гарнык. ФТП, **13**, 1369 (1979).
- [12] З.В. Башелейшвили, Т.А. Пагава. ФТП, **33**, 924 (1999).
- [13] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990) гл. 3, с. 76.
- [14] И.И. Кольковский, В.В. Лукьяница. ФТП, **31**, 405 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of the light excitation during the electron irradiation on the defect formation in n -Si crystals

T.A. Pagava, N.I. Maisuradze

Georgian Technical University,
Republican Center for Structural Studies (RCSS),
0175 Tbilisi, Georgia

Abstract It was investigated how illumination during the electron irradiation affect the nature of radiation-induced defects in n -Si crystals. The specimens irradiated with 2 MeV electrons were isochronically annealed within the temperature interval 200–600°C. After the every 20 min annealing cycle the electron Hall concentration values were measured within the temperature interval 77–300 K. It was shown that excitation during the irradiation of E -centers in n -Si crystals by the quants with energy $h\nu = 0.44 \text{ eV}$ (wavelength $\lambda = 2.8 \mu\text{m}$) yielded formation of divacancy phosphorous-containing defects (PV_2) what in its turn increased the radiation resistance. The excitation of negative vacancies V^- by the quants with $h\nu = 0.28 \text{ eV}$ ($\lambda = 4.4 \mu\text{m}$), by the factor 1.2 increased total radiation defect concentration.