

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 1. С. 58–61.  
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609–3577–2015–1–58–61

УДК 621.315.592

## О ПРИРОДЕ ТЕРМОАКЦЕПТОРОВ В ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ ВЫСОКООМНОМ КРЕМНИИ

© 2015 г. С. П. Кобелева

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

Дан анализ возможности участия глубоких акцепторных центров в кремнии в формировании наблюдавшегося экспериментально в ряде работ термоакцепторного эффекта, который заключается в смене типа электропроводности с электронного на дырочный при отжигах после облучения электронами или нейтронами высокоомного кремния. На основе решения уравнения электронейтральности в компенсированном монокристаллическом кремнии проведена оценка концентрации глубоких акцепторных центров, необходимых для получения дырочного типа электропроводности в зависимости от энергии ионизации акцептора и концентрации мелкой донорной примеси. Показано, что в термоакцепторный эффект в высокоомном электронном кремнии, полученном методом бестигельной зонной плавки, существенный вклад могут вносить глубокие акцепторные центры (с энергией ионизации ниже 0,4 эВ). Концентрации глубоких акцепторов, необходимые для перекомпенсации образца с небольшой исходной концентрацией доноров ( $10^{12}$ – $10^{13}$  см<sup>-3</sup>), составляют порядка  $10^{12}$ – $10^{14}$  см<sup>-3</sup> и, по-видимому, вполне достижимы. Роль таких центров могут играть комплексы дивакансия—примесь (Fe, P) с энергией ионизации до 0,34 эВ. При этом термическая активация межузельного бора также не исключена.

**Ключевые слова:** БЗП–кремний, термоакцепторы, облучение электронами, радиационно–технологические процессы, глубокие акцепторные центры.

### Введение

Радиационные технологические процессы эффективно используют для улучшения характеристик полупроводниковых приборов и интегральных схем [1–4]. При облучении высокоэнергетичными электронами удельное электрическое сопротивление (**УЭС**) кремния стремится к собственному значению, т. е. резко растет, что способствует улучшению характеристик силовых полупроводниковых приборов. При этом рекомбинационное время жизни  $\tau$  свободных носителей заряда (**СНЗ**) уменьшается, что позволяет эффективно управлять высокочастотными характеристиками приборов на основе кремния. При отжигах после облучения радиационные дефекты (**РД**), закрепляющие уровень Ферми у середины запрещенной зоны, отжигаются при более низких температурах, чем РД, являющиеся эффективными рекомбинационными центрами СНЗ [5]. В работе [6] было обнаружено, что в высокоомном (200–800 Ом·см) кремнии *n*-типа

проводимости после облучения высокоэнергетичными электронами в интервале температур отжига 250–500 °С формируется достаточно большое число акцепторов (термоакцепторов — **ТА**), и материал становится дырочным. Максимальная концентрация дырок при комнатной температуре в наиболее высокоомном материале достигала значения  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Перекомпенсацию и смену типа проводимости после отжигов облученного кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки (**БЗП**), отмечали и авторы работы [5]. В работе [6] было высказано предположение, что наблюдаемые ТА — это атомы бора, которые из междоузлий переходят в имеющиеся в большом количестве вакансии и становятся электрически активными. Таким образом, было предположено, что в высокоомном БЗП–кремнии с эффективной концентрацией фосфора на уровне  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> имеется не активный (межузельный) бор в концентрации, превышающей  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Вместе с тем, имеется большое число работ, в которых в

Кобелева Светлана Петровна — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, доцент, e-mail: kob@misis.ru.

кремнии, отожженном после облучения электронами, наблюдается формирование вторичных акцепторных дефектов именно в интервале температур 200—400 °С [7—14]. К ним можно отнести акцепторные центры фосфор—дивакансия (PV<sub>2</sub>)<sup>-</sup> (E<sub>1</sub> = E<sub>v</sub> + 0,34 эВ), кислород—дивакансия (V<sub>2</sub>O)<sup>-</sup> (E<sub>2</sub> = E<sub>c</sub> - 0,5 эВ) [7—8], медьсодержащие центры [9], центры железо—дивакансия FeV<sub>2</sub> (E<sub>v</sub> + 0,184 эВ) [10]. Отмечена особая роль многозарядных мультивакансионных центров [11—15]. Если суммарно концентрация глубоких акцепторов превысит концентрацию доноров, что может иметь место в высокоомном исходном материале, то эти центры будут заполняться в том числе и электронами из валентной зоны, т. е. создавать достаточную для смены типа проводимости концентрацию дырок.

Цель работы — оценка концентрации глубоких акцепторных центров N<sub>A</sub>, необходимых для смены типа проводимости материала с электронного на дырочный, в зависимости от их энергии ионизации ΔE<sub>A</sub> и концентрации мелких доноров N<sub>D</sub>, для выяснения возможности наблюдения термоакцепторного эффекта с участием глубоких акцепторов, образующихся в результате радиационных технологических процессов.

**Расчет концентрации дырок для невырожденного монокристаллического кремния**

Расчеты концентрации электронов *n* и дырок *p* при комнатной температуре проводили на основе решения уравнения электронейтральности с учетом полностью ионизированных мелких доноров и одного заряженного акцептора в невырожденном полупроводнике. Уравнение электронейтральности (1) решали относительно полной концентрации акцепторов N<sub>A</sub>:

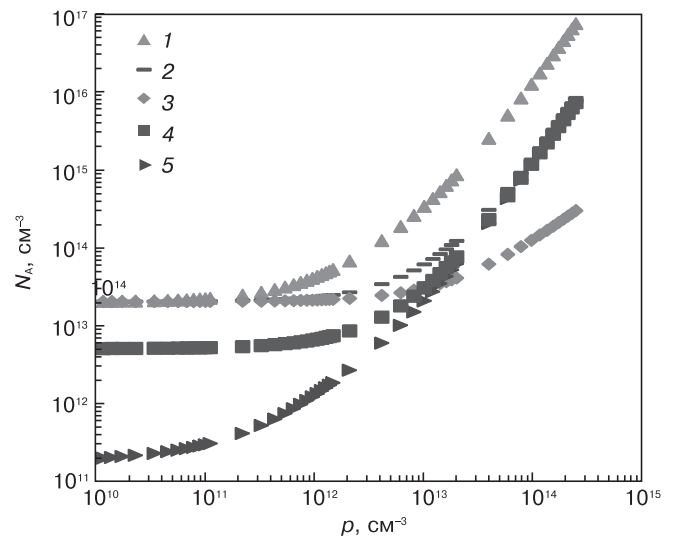
$$\frac{n_i^2}{p} + \frac{N_A}{2 \frac{p}{N_v} e^{\frac{\Delta E_A}{kT}} + 1} = p + N_D, \tag{1}$$

$$N_A = \left( p - \frac{n_i^2}{p} + N_D \right) \left( \frac{2p}{N_v} e^{\frac{\Delta E_A}{kT}} + 1 \right), \tag{2}$$

где *n<sub>i</sub>* — собственная концентрация носителей заряда; ΔE<sub>A</sub> = E<sub>A</sub> - E<sub>v</sub>; N<sub>v</sub> — плотность состояний на потолке валентной зоны; *k* — константа Больцмана; *T* — температура.

Концентрацию доноров в исходном материале изменяли от 2 · 10<sup>12</sup> до 5 · 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup> (УЭС — от 2000 до 80 Ом · см).

Типичные зависимости *p* от N<sub>A</sub> для N<sub>D</sub> = 2 × 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup> (значение концентрации электронов взято из работы [6]) представлены на рисунке (кривые 1—4). На рисунке также приведены результаты расчета для акцепторного центра PV<sub>2</sub> (ΔE<sub>A</sub> = 0,34 эВ)



Зависимости концентрации дырок от концентрации акцепторов для различных значений концентраций мелких доноров N<sub>D</sub>, см<sup>-3</sup>: 1, 2, 3 — 2 · 10<sup>13</sup>; 4 — 2 · 10<sup>12</sup>; 5 — 2 · 10<sup>11</sup> (ΔE<sub>A</sub>, эВ: 1 — 0,4; 2, 4, 5 — 0,34; 3 — 0,18)

Hole Concentration as a Function of Acceptor Concentration for Different Shallow Donor Concentrations N<sub>D</sub>, cm<sup>-3</sup>: (1, 2, 3) 2 · 10<sup>13</sup>; (4) 2 · 10<sup>12</sup>; (5) 2 · 10<sup>11</sup> (ΔE<sub>A</sub>, eV: (1) 0.4; (2, 4, 5) 0.34; (3) 0.18)

при концентрации доноров 2 · 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> (кривая 5). Для получения концентрации дырок порядка 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> достаточно такой же концентрации акцепторных центров с энергией ионизации 0,18 эВ, на порядок больше для центров с энергией ионизации 0,34 эВ и на два порядка больше для центров с энергией ионизации 0,4 эВ. Поэтому достаточно реалистичными кандидатами на роль термоакцепторов являются центры с участием дивакансий: фосфор—дивакансия (ΔE<sub>A</sub> = 0,34 эВ) или железо—дивакансия (ΔE<sub>A</sub> = 0,18 эВ). На этом участке зависимости концентрация доноров практически не влияет на результаты в силу ее сравнительной малости. Если в материале присутствуют также и мелкие акцепторы, в частности бор на месте кремния, необходимая для перекompенсации концентрация глубоких акцепторов уменьшается. Если одним из образующихся при отжиге акцепторных центров является комплекс фосфор—дивакансия, то эффективная концентрация доноров может заметно уменьшаться, что облегчает появление *p*-типа проводимости (см. рисунок, кривая 5).

Интересным представляется участок с концентрацией акцепторов от собственной до (3—5) × 10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> (см. рисунок). На нем вне зависимости от глубины расположения акцептора и концентрации мелкого донора концентрация дырок изменяется значительно при очень малых (единицы процентов) изменениях концентрации акцепторных центров. При этом колебания УЭС будут также значительны — от единиц до сотен кОм · см. Похожую ситуацию наблюдали в работе [5] на высокоомном (порядка 2 кОм · см) БЗП-кремнии, облученном электронами с энергией 6 МэВ и дозой 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>. На пластине диа-

метром 60 мм измеряли карты УЭС (49 точек). После радиационных технологических процессов и последовательных отжига при температурах 400—500 °С на пластине появились высокоомные области  $p$ -типа проводимости с большим разбросом УЭС.

### Заключение

На основе расчетов концентрации дырок при наличии в облученном кремнии мелкого донора (предположительно фосфора) и глубокого акцептора, в состав которого входят РД, показано, что в высокоомном кремнии в результате образования при отжигах вторичных акцепторных комплексов с участием РД может наблюдаться смена типа проводимости. При увеличении глубины залегания акцепторного центра от 0,2 до 0,4 эВ требуемая для этого концентрация  $10^{12}$ — $10^{14}$  см<sup>-3</sup> реально достижима, т. е. привлечение для объяснения смены типа проводимости только мелких акцепторов необязательно. В целом в ходе радиационных технологических процессов могут формироваться различные типы термоакцепторов: как комплексы дивакансия—примесь, так и термоактивированный из межузельного положения в узлы решетки бор. Поэтому итоговая концентрация дырок будет в значительной степени зависеть от примесного состава исходного материала.

### Библиографический список

1. Ладыгин, Е. А. Основы лучевой радиационной технологии микроэлектроники / Е. А. Ладыгин, А. В. Паничкин, А. М. Мусалитин, М. П. Коновалов. – М.: МИСиС, 2003.
2. Ладыгин, Е. А. Повышение быстродействия и радиационной стойкости силовых кремниевых диодов с применением радиационного технологического процесса / Е. А. Ладыгин, М. П. Коновалов, М. Н. Орлова, М. В. Ручкин, П. Б. Лагов, А. М. Сурма // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. – 2006. – № 1/2. – С. 29—37.
3. Абдуллаев, О. Р. Влияние радиационной обработки быстрыми электронами на кремниевые высокочастотные  $p$ - $i$ - $n$ -диоды с барьерами Шоттки / О. Р. Абдуллаев, А. С. Дремин, П. Б. Лагов, М. Ю. Филатов // Наукоемкие технологии. – 2013. – Т. 14, № 11. – С. 51—56.
4. Ali, A. Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study / A. Ali, T. Gouveas, M. A. Hasan, H. S. Zaidi, M. Asghar // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2011. – V. 95, N 10. – P. 2805—2810.
5. Анфимов, И. М. Пространственная неоднородность энергии активации отжига радиационных дефектов в БЗП кремнии / И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, Ю. В. Осипов, О. В. Торопова, В. Е. Хабазин, В. В. Калинин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2009. – № 3. – С. 20—22.
6. Стась, В. Ф. Термоакцепторы в облученном кремнии / В. Ф. Стась, И. В. Антонова, Е. П. Неустроев, В. П. Попов, Л. С. Смирнов // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 162—167.
7. Пагава, Т. А. Влияние зарядового состояния неравновесных вакансий на природу радиационных дефектов в кристаллах  $n$ -Si / Т. А. Пагава // ФТП. – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 919—921.
8. Пагава, Т. А. Влияние температуры облучения на эффективность введения мультивакансионных дефектов в кристаллах  $n$ -Si / Т. А. Пагава // ФТП. – 2005. – Т. 39, № 4. – С. 424—425.
9. Yarykin, N. Copper-related deep-level centers in irradiated  $p$ -type silicon / N. Yarykin, J. Weber // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83, N 12. – P. 125207.
10. Комаров, Б. А. Особенности отжига радиационных дефектов в кремниевых  $p$ - $n$ -структурах: роль примесных атомов железа / Б. А. Комаров // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 9. – С. 1079—1083.
11. Markevich, V. P. Donor levels of the divacancy-oxygen defect in silicon / V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 115, iss. 1. – P. 012004.
12. Coutinho, J. Electronic and dynamical properties of the silicon trivacancy / J. Coutinho, V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, B. G. Svensson, M. J. Rayson, P. R. Briddon // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86, iss. 17. – P. 174101.
13. Markevich, V. P. Trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Experiments and *ab initio* modeling / V. P. Markevich, A. R. Peaker, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, P. R. Briddon, L. Dobaczewski, E. V. Monakhov, B. G. Svensson // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80, iss. 23. – P. 235207.
14. Markevich, V. P. Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon / V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, L. Dobaczewski, B. G. Svensson // Phys. status solidi. A. – 2011. – V. 208, iss. 3. – P. 568—571.
15. Ganagone, N. Formation of donor and acceptor states of the divacancy-oxygen centre in  $p$ -type Cz-silicon / N. Ganagone, B. Raieisi, L. Vines, E. V. Monakhov, B. G. Svensson // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – V. 24, N 43. – P. 435801.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013—2020 г.г. (№ К2–2014–055).*

*Статья поступила в редакцию 30 января 2015 г.*

### The Nature of Thermal Acceptors in Electron Irradiated High Resistivity Silicon

**Svetlana Petrovna Kobleva** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Associate Professor (kob@misis.ru).

**National University of Science and Technology «MISIS»**,  
4 Leninskiy prospekt, Moscow 119049, Russia

**Abstract.** This work is an analysis of the possible role of deep acceptor centers in silicon in the formation of the experimentally observed thermal acceptor effect consisting in the change from  $n$  to  $p$  conductivity type after annealing of electron or neutron irradiated high resistivity silicon. Based on the solution of the electrical negativity equation

for compensated silicon we have estimated the dependence of the concentration of deep acceptor centers that is required for changing to  $p$ -type conductivity on acceptor energy level and shallow donor concentration.

We show that deep acceptor centers can make a significant contribution to the thermal acceptor effect in high resistivity silicon (energy levels of up to 0.4 eV). The concentrations of deep acceptor centers required for changing the conductivity type are of the order of  $10^{12}$ — $10^{14}$  cm<sup>-3</sup>. These concentrations seem to be achievable in samples containing low shallow donor concentrations ( $10^{12}$ — $10^{13}$  cm<sup>-3</sup>). Such centers can be divacancy–impurity complexes (Fe, P) with ionization

energies of up to 0.34 eV. The thermal activation of interstitial boron is not excluded either.

**Key words:** FZ silicon, thermal acceptors, electron irradiation, irradiation processes, deep acceptor centers

### References

- Ladigin E. A., Panichkin A. V., Musalitin A. M., Konovalov M. P. *Osnovi luchevoiy radiatsionnoy tekhnologii mikroelektroniki* [Radiation technologies in microelectronics]. Moscow: MISiS, 2003. (In Russ.)
- Ladigin E. A., Konovalov M. P., Orlova M. N., Ruchkin M. V., Lagov P. B., Surma A. M. Power silicon diodes speed and radiation stability increasing on the base of radiation technology. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnogo vozdeistviya na radioelektronnyy apparaturu = Questions of atomic science and technics. Series: Physics of radiation effects on radio-electronic equipment*. 2006, no. 1–2, pp. 29–37. (In Russ.)
- Abdullaev O. R., Drenin A. S., Lagov P. B., Filatov M. Y. The Effects of Exposure to Fast Electron Radiation on High-Frequency Si PIN diodes and Schottky Barrier Diodes. *Naukoemkie tekhnologii = Science Intensive Technologies*. 2013, vol. 14, no. 11, pp. 51–56. (In Russ.)
- Ali A., Gouveas T., Hasan M. A., Zaidi H. S., Asghar M. Influence of deep level defects on the performance of crystalline silicon solar cells: Experimental and simulation study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, vol. 95, no. 10, pp. 2805–2810. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.05.032
- Anfimov I. M., Kobeleva S. P., Osipov Y. V., Toropova O. V., Khabazin V. E., Kalinin V. V. Spatial inhomogeneity of radiation defect annealing activation energy in FZ silicon. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2009, no. 3, pp. 20–22. (In Russ.)
- Stas' V. F., Antonova I. V., Neustroev E. P., Popov V. P., Smirnov L. S. Thermal acceptors in irradiated silicon. *Semiconductors*. 2000, vol. 34, no. 2, pp. 155–160. DOI: 10.1134/1.1187925
- Pagava T. A. Effect of irradiation temperature on the efficiency of introduction of multivacancy defects into *n*-Si crystals. *Semiconductors*. 2006, vol. 40, no. 8, pp. 919–921. DOI: 10.1134/S1063782606080057
- Pagava T. A. The effect of the charge state of nonequilibrium vacancies on the nature of radiation defects in *n*-Si crystal. *Semiconductors*. 2005, vol. 39, no. 4, pp. 400–401. DOI: 10.1134/1.1900251
- Yarykin N., Weber J. Copper-related deep-level centers in irradiated *p*-type silicon. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 83, no. 12, p. 125207. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.125207
- Komarov B. A. Special features of radiation-defect annealing in silicon *p*-*n*-structures: The role of Fe impurity atoms. *Semiconductors*. 2004, vol. 38, no. 9, pp. 1041–1046. DOI: 10.1134/1.1797482
- Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B., Lastovskii S. B., Murin L. I. Donor levels of the divacancy-oxygen defect in silicon. *J. Appl. Phys.* 2014, vol. 115, iss. 1, p. 012004. DOI: 10.1063/1.4837995
- Coutinho J., Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B., Lastovskii S. B., Murin L. I., Svensson B. G., Rayson M. J., Briddon P. R. Electronic and dynamical properties of the silicon trivacancy. *Phys. Rev. B*. 2012, vol. 86, iss. 17, p. 174101. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174101
- Markevich V. P., Peaker A. R., Lastovskii S. B., Murin L. I., Coutinho J., Torres V. J. B., Briddon P. R., Dobaczewski L., Monakhov E. V., Svensson B. G. Trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Experiments and *ab initio* modeling. *Phys. Rev. B*. 2009, vol. 80, iss. 23, p. 235207. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.235207
- Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B., Lastovskii S. B., Murin L. I., Coutinho J., Torres V. J. B., Dobaczewski L., Svensson B. G. Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon. *Phys. status solidi. A*. 2011, vol. 208, iss. 3, pp. 568–571. DOI: 10.1002/pssa.201000265
- Ganagona N., Raeissi B., Vines L., Monakhov E. V., Svensson B. G. Formation of donor and acceptor states of the divacancy-oxygen centre in *p*-type Cz-silicon. *J. Phys.: Condensed Matter*. 2012, vol. 24, no. 43, p. 435801. DOI: 10.1088/0953-8984/24/43/435801

**Acknowledgements.** This work was performed with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the Program for the development of National Research and Technical University MISiS competitiveness among leading international research and education centers for 2013–2020 (No. K2–2014–055).

Received January 30, 2015