

УДК 621.315.592

С. Б. ЛАСТОВСКИЙ<sup>1</sup>, В. П. МАРКЕВИЧ<sup>2</sup>, член-корреспондент Ф. П. КОРШУНОВ<sup>1</sup>,  
А. С. ЯКУШЕВИЧ<sup>1</sup>, Л. И. МУРИН<sup>1</sup>, Л. Ф. МАКАРЕНКО<sup>3</sup>

### БИСТАБИЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ С ГЛУБОКИМИ УРОВНЯМИ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ *p*-ТИПА

<sup>1</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь  
lastov@ifftp.bas-net.by; korshun@ifftp.bas-net.by; yakushevich@ifftp.bas-net.by; murin@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Университет г. Манчестер, Англия  
V.Markevich@manchester.ac.uk

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
makleo@mail.ru

Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) исследованы электрически активные дефекты в кристаллах кремния *p*-типа, облученных быстрыми электронами и  $\alpha$ -частицами. Обнаружен новый бистабильный радиационно-индуцированный центр с глубокими уровнями вблизи середины запрещенной зоны Si. Определены основные характеристики данного центра и высказаны предположения о его возможной природе.

*Ключевые слова:* кремний, быстрые электроны, DLTS, радиационно-индуцированные дефекты, глубокие уровни, бистабильность.

S. B. LASTOVSKII, V. P. MARKEVICH, F. P. KORSHUNOV, H. S. YAKUSHEVICH, L. I. MURIN, L. F. MAKARENKO

### BISTABLE DEEP LEVEL CENTERS IN IRRADIATED *p*-TYPE SILICON CRYSTALS

<sup>1</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
lastov@ifftp.bas-net.by; korshun@ifftp.bas-net.by; yakushevich@ifftp.bas-net.by; murin@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>University of Manchester, Manchester, United Kingdom  
V.Markevich@manchester.ac.uk

<sup>3</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus  
makleo@mail.ru

Deep level transient spectroscopy (DLTS) has been used for studying the electrically active defects in *p*-type silicon crystals irradiated with fast electrons and  $\alpha$ -particles. A new bistable radiation-induced center with deep levels around the mid-gap of silicon is revealed. The main characteristics of this center are determined and some suggestions on its origin are given.

*Keywords:* silicon, fast electrons, DLTS, radiation-induced defects, deep levels, bistability.

**Введение.** Бистабильными принято считать дефекты, для которых существует две устойчивые конфигурации в решетке полупроводника. Как правило, в равновесных условиях в зависимости от положения уровня Ферми одна из конфигураций является энергетически более выгодной и является основной [1–3]. При изменении зарядового состояния центра вследствие захвата неравновесных (неосновных) носителей заряда возможен переход во вторую (метастабильную) конфигурацию [4; 5]. Обычно конфигурации разделены энергетическим барьером, что позволяет создавать и сохранять в течение длительного времени неравновесную заселенность метастабильного состояния даже в области комнатных температур. С повышением температуры, как правило, имеет место термически активируемый обратный переход из метастабильной в основную конфигурацию. При этом в области термической стабильности дефекта возможны многократные обратимые конфигурационные трансформации [1–5]. Так как электронные свойства дефекта в различных конфигурациях могут быть существенно различными, то, изменяя заселен-

ность состояний, можно влиять на электрические и оптические свойства полупроводника. Очевидно, что при изменении конфигурации дефекта в решетке в результате инжекции неосновных носителей заряда могут существенно измениться и параметры полупроводниковых приборов. В связи с этим возникает необходимость проведения детальных исследований природы и электронных свойств бистабильных дефектов в кремнии, который продолжает оставаться базовым материалом современной микроэлектроники. Поскольку в технологии изготовления быстродействующих кремниевых приборов широко используются радиационные методы [6], то значительный интерес представляет и исследование бистабильных радиационно-индуцированных центров в  $p$ - $n$ -структурах на основе кремния.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по свойствам радиационно-индуцированных центров (РИЦ) в кремнии, для ряда РИЦ определены параметры, выяснены механизмы образования и отжига некоторых центров. В то же время имеющаяся информация о бистабильных РИЦ в Si весьма ограничена. Достаточно хорошо изучены электронные свойства только таких центров, как вакансии, междоузельный атом бора и комплекс междоузельный углерод–узловой углерод [1–3]. Недавно была обнаружена бистабильность такого технологически важного дефекта, как тривакансия и определены ее электронные характеристики в различных конфигурациях [7; 8]. В настоящем сообщении дается информация об обнаружении в кремнии еще одного бистабильного радиационно-индуцированного центра (БРИЦ) с глубокими уровнями вблизи середины запрещенной зоны.

**Материалы и методы исследования.** Исследуемые образцы изготавливались на эпитаксиальном кремнии  $p$ -типа (легирующая примесь – бор с концентрацией  $N_B = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), выращенном на подложке КДБ-0,005. Толщина эпитаксиального слоя составляла около 33 мкм.  $P$ - $n$ -переход формировался имплантацией фосфора в  $p$ -базу с последующим отжигом при 1420 К в атмосфере азота и кислорода. Глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода составляла 8–9 мкм, площадь –  $6,25 \times 10^{-2} \text{ см}^2$ . В качестве омических контактов напылялся слой алюминия толщиной 4,5 мкм.

Облучение  $n^+$ - $p$ -структур осуществлялось альфа-частицами с помощью источника с изотопами  $\text{Pu}^{239}$  (энергия альфа-частиц соответствовала 5,144 и 5,157 МэВ) в течение 300 мин. Поверхностная активность источника была около  $2 \cdot 10^8 \text{ Бк/см}^2$ . Температура образцов в процессе облучения не превышала 290 К. Часть образцов облучалась также гамма-квантами  $^{60}\text{Co}$  и быстрыми электронами с энергией 4–6 МэВ при комнатной температуре и при  $T = 80 \text{ К}$ . Отжиг облученных образцов в интервале температур 273–398 К проводился в криостате DLTS спектрометра, а при более высоких температурах отжига – в печи в атмосфере азота либо на воздухе.

Определение концентрации и электронных характеристик РИЦ (энергии активации эмиссии и сечения захвата носителей заряда) в базовой области  $n^+$ - $p$ -структур осуществлялось методами нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и Лаплас-DLTS спектроскопии с высоким разрешением (LDLTS) [9]. Спектры измерялись в диапазонах температур 77–400 (DLTS) и 40–300 (LDLTS) К в режимах заполнения ловушек как основными, так и неосновными носителями заряда.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показаны типичные DLTS спектры для  $n^+$ - $p$ -диодов, которые были облучены альфа-частицами в течение 300 мин и отожжены при 100 °С в течение 30 мин. Термообработка при 100 °С использовалась для удаления из спектров нескольких незначительных по амплитуде DLTS-пигов, связанных с дырочными ловушками, которые нестабильны при температурах, незначительно превышающих 300 К, и их исследование не относится к цели данной работы. Спектры 1 и 2 на рис. 1, измеренные в режимах заполнения ловушек основными и неосновными носителями заряда после отжига, характерны для DLTS-спектров кристаллов Cz-Si:B, облученных как быстрыми электронами, так и альфа-частицами (см., напр., [7; 8; 10]). Для всех ловушек были определены электронные характеристики (энергия активации эмиссии для дырок (электронов) ( $E_{h(e)}$ ) и предэкспоненциальный фактор ( $\alpha$ ) из зависимостей Аррениуса скоростей эмиссии дырок (электронов), измеренных с использованием LDLTS. Сравнение полученных значений для дырочных ловушек, ответственных на спектре 1 за доминирующие пики

с максимумами при 125 К ( $E_h = 0,192$  эВ,  $\alpha = 7,4 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-2}$ ) и 201 К ( $E_h = 0,360$  эВ,  $\alpha = 4,0 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-2}$ ), с известными литературными данными для радиационных дефектов в кристаллах Cz-Si:В позволяет соотнести их с эмиссией дырок из однократно положительно заряженных состояний дивакансии ( $V_2$ ) и комплекса междуузельный углерод–междуузельный кислород ( $C_iO_i$ ) соответственно [7; 8; 10]. Спектр 2 получен в режиме перезарядки ловушек неосновными носителями заряда. На нем наблюдается только один пик с минимумом при 130 К. Электронные характеристики соответствующей ему ловушки равны  $E_e = 0,24$  эВ и  $\alpha = 1 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Данная ловушка может быть связана с донорным уровнем комплекса междуузельный бор–междуузельный кислород ( $B_iO_i$ ) [7; 8; 10].

DLTS-спектр 3 на рис. 1 записан после пропускания через диодную  $n^+p$ -структуру прямого тока плотностью  $4,8 \text{ A/cm}^2$  в течение 1 мин при 300 К. Как видно из представленных данных, инжекция неосновных носителей заряда в базовую  $p$ -область приводит к изменению вида DLTS спектра: увеличению амплитуды пика при 125 К и появлению двух дополнительных пиков с максимумами амплитуд при 229 и 255 К. Наблюдаемое изменение спектра в области низких температур вероятнее всего связано с трансформацией тривакансии  $V_3$  из четырехкратно скоординированной конфигурации в метастабильную планарную (110) [7; 8]. В связи с этим увеличение амплитуды пика при 125 К вызвано наложением амплитуд пиков  $V_3(+/0)$  и  $V_2(+/0)$ , что хорошо видно из спектра 4, полученного вычитанием спектра 1 из 3. Появление на спектрах пиков  $H_{229}$  и  $H_{255}$  обусловлено эмиссией дырок с уровней ранее не наблюдававшихся РИЦ. Поскольку оба пика ведут себя совершенно идентично в процессе как инжекционных, так и термических обработок, то очевидно, что они оба обусловлены эмиссией дырок с уровней одного и того же метастабильного дефекта. Уровни данного дефекта в электрически активной конфигурации являются более глубокими, чем уровень комплекса  $C_iO_i$  и расположены вблизи середины запрещенной зоны у  $E_V + 0,45$  эВ и  $E_V + 0,54$  эВ (рис. 2). Проведенные изохронный и изотермические отжиги показали, что трансформация из электрически активной конфигурации в нейтральную имеет место в области температур 50–100 °С и характеризуется энергией активации  $\sim 1,25$  эВ и частотным фактором  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$  (рис. 3). Последующая инжекция неосновных носителей заряда в области комнатных температур переводит дефект опять в электрически активное состояние. Такие трансформации в результате термических и инжекционных обработок могут проводиться многократно без изменения концентрации дефекта, т. е. данный дефект является бистабильным центром. Обнаруженный БРИЦ от-

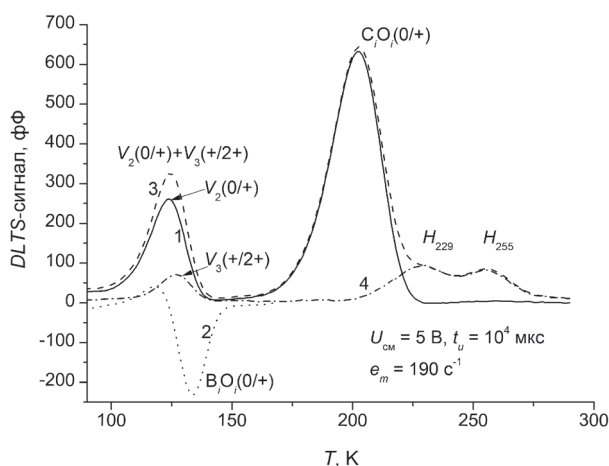


Рис. 1. Спектры DLTS эпитаксиальной  $n^+p$ -структуры, облученной альфа-частицами при  $T = 290$  К и отожженной при  $100$  °С в течение 30 мин (спектры 1 и 2). Спектр 3 измерен после последующего пропускания прямого тока плотностью  $4,8 \text{ A/cm}^2$  в течение 1 мин при 300 К. Спектр 4 соответствует разности спектров 1 и 3

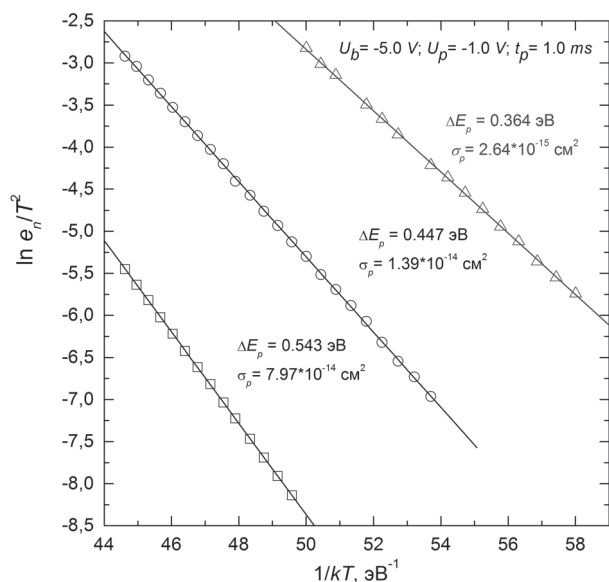


Рис. 2. Зависимости Аррениуса для скорости эмиссии дырок с донорного уровня комплекса  $C_iO_i$  и глубоких уровней метастабильного дефекта в кремнии  $p$ -типа

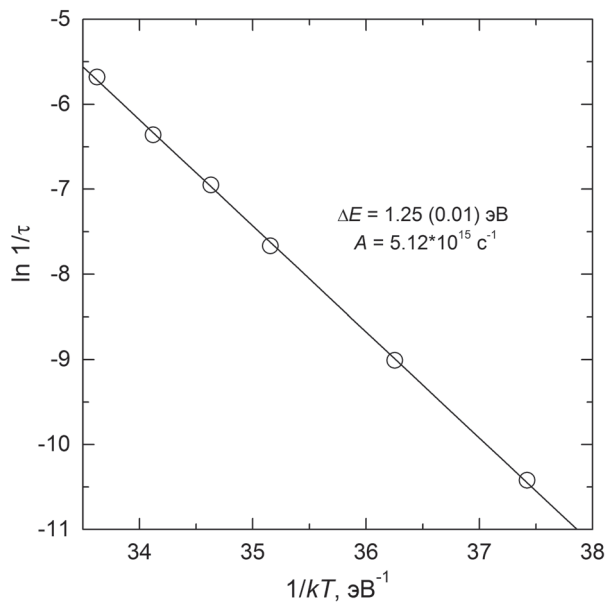


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины характеристического времени трансформации метастабильного дефекта в электрически неактивное состояние

жигается в области температур 170–230 °С, т. е. обладает довольно высокой термической стабильностью.

Некоторые характеристики обнаруженного нами бистабильного центра близки к таковым тривакансии [7; 8]. Оба дефекта могут находиться по крайней мере в двух конфигурациях, характеризующихся различным спектром энергетических уровней. При этом для перехода из одной конфигурации в другую достаточно провести инжекцию неосновных носителей заряда в базовую  $p$ -область  $n^+p$ -структур. Обратный переход (из метастабильной в основную конфигурацию) имеет место в процессе термического отжига в области температур 320–370 К и характеризуется энергией активации ~1,2–1,3 эВ и значением частотного фактора  $\sim 10^{14}$ – $10^{15}$  с<sup>-1</sup> (рис. 3). Отжигаются оба центра в области температур 450–530 К.

В то же время имеется ряд существенных отличий как по конкретным характеристикам обоих центров (например, положение уровней в запрещенной зоне), так и по условиям их формирования и отжига, а также проявления электрической активности в той или иной конфигурации. Очевидно, что природа этих центров различна. Идентифицировать обнаруженный бистабильный дефект на основании полученных экспериментальных данных пока достаточно сложно. Однако совокупность уже имеющихся результатов и их сопоставление с литературными данными позволяют высказать предположения о возможной природе данного дефекта.

Наиболее вероятно, что этот радиационно-индуцированный центр является дефектом междоузельного типа. Об этом свидетельствует заметное дообразование данного центра в области температур 350–370 К, в которой имеет место отжиг (диссоциация) комплексов  $I_2O$  [11]. Кроме того, в области температур отжига БРИЦ (при  $T \geq 480$  К) имеет место некоторое дообразование междоузельных комплексов  $C_iO_i$ , при этом увеличения концентрации вакансионно-кислородных комплексов не наблюдается.

Эффективность образования БРИЦ существенно зависит от энергии бомбардирующих частиц: при облучении гамма-квантами  $^{60}Co$  концентрация БРИЦ не превышает 1–2 % от концентрации комплексов  $C_iO_i$  и сравнима с концентрацией дивакансий (в пределах погрешности эксперимента). При облучении быстрыми электронами ( $E = 4$ – $6$  МэВ) и альфа-частицами относительная эффективность образования обнаруженного бистабильного центра по сравнению с  $C_iO_i$  резко возрастает, особенно при  $T_{обл} = 80$  К. Это свидетельствует о том, что в формировании БРИЦ принимает участие не одиночный собственный междоузельный атом кремния  $I$ , а более сложный собственный дефект. Поскольку значения концентрации БРИЦ (амплитуды соответствующих пиков в спектрах DLTS) обычно находятся между таковыми для тривакансии и дивакансии, то логично предположить, что таким дефектом могут быть собственные ди-междоузлия Si ( $I_2$ ), эффективность образования которых как первичных дефектов, согласно экспериментальным данным и расчетам [12], находятся именно в данной области. Согласно литературным данным [12–14], собственные ди-междоузлия кремния обладают высокой миграционной способностью как единое целое и могут взаимодействовать с другими дефектами и примесями даже при температурах существенно ниже комнатной. Следует ожидать, что основными стоками для подвижных  $I_2$  в кремнии  $p$ -типа, как и для собственных междоузельных атомов Si, являются примесные узловые атомы кислорода,

углерода ( $C_s$ ) и бора ( $B_s$ ). Как уже отмечалось выше, комплекс  $I_2O$  обладает относительно невысокой термической стабильностью и отжигается при  $T \sim 350$  К. При взаимодействии собственных междоузельных димеров Si с атомами  $C_s$  и  $B_s$  будут идти реакции  $I_2 + C_s \rightarrow IC_i$  и  $I_2 + B_s \rightarrow IB_i$ . Достоверных данных об электронных свойствах и термической стабильности комплекса собственный междоузельный атом Si–междоузельный атом бора  $IB_i$  в литературе нет. Вероятнее всего, обнаруженный нами в кремнии  $p$ -типа метастабильный дефект с уровнями у  $E_V + 0,45$  эВ и  $E_V + 0,54$  эВ является комплексом собственный междоузельный атом Si–междоузельный атом углерода  $IC_i$ .

Во-первых, примесные атомы углерода присутствуют в значительных концентрациях практически во всех кристаллах кремния и вероятность образования этого комплекса очень высока (как и вероятность образования междоузельных атомов углерода  $C_i$ ), во-вторых, термическая стабильность БРИЦ и комплекса  $IC_i$  [15] совпадают.

Для окончательной идентификации обнаруженного БРИЦ требуется проведение ряда дополнительных исследований, в том числе на кристаллах с различным относительным содержанием примесных атомов бора и углерода, облученных различными дозами быстрых электронов и/или альфа-частиц при различных температурах и т. д. Если высказанная нами гипотеза о природе данного центра подтвердится, то в результате проведенных исследований будет получена важная информация о природе такого фундаментального дефекта в кремнии, как собственный междоузельный димер.

**Заключение.** Таким образом, методом DLTS-спектроскопии в базовой  $p$ -области кремниевых диодных  $n^+p$ -структур, облученных высокоэнергетическими частицами, обнаружен новый радиационно-индуцированный дефект, обладающий свойствами бистабильных центров. После длительного хранения облученных образцов при комнатной температуре либо их кратковременного отжига при  $T \sim 370$  К дефект не проявляет электрической активности в кремнии  $p$ -типа. В результате инжекции неосновных носителей заряда данный центр переходит в метастабильную конфигурацию с глубокими уровнями у  $E_V + 0,45$  эВ и  $E_V + 0,54$  эВ. Обратный переход в основную конфигурацию имеет место в области температур 50–100 °С и характеризуется энергией активации  $\sim 1,25$  эВ и частотным фактором  $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Предполагается, что данный дефект является комплексом собственный междоузельный атом кремния–междоузельный атом углерода  $IC_i$ .

### Список использованной литературы

1. Chantre, A. Introduction to defect bistability / A. Chantre // Appl. Phys. A. – 1989. – Vol. 48. – P. 3–9.
2. Watkins, G. D. Defect metastability and bistability / G. D. Watkins // Material Science Forum. – 1989. – Vol. 38–41. – P. 39–50.
3. Мукашев, Б. Н. Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии / Б. Н. Мукашев, Х. А. Абдуллин, Ю. В. Горелкинский // УФН. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 143–155.
4. Makarenko, L. F. Trapping of minority carriers in thermal  $U^-$ -donors in  $n$ -Si / L. F. Makarenko, L. I. Murin // Phys. stat. sol. (b). – 1988. – Vol. B145, N 1. – P. 241–253.
5. Watkins, G. D. Modification of defect structures by electronic excitation / G. D. Watkins // Reviews of Solid State Science. – 1990. – Vol. 4, N 3–4. – P. 279–296.
6. Коршунов, Ф. П. Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов / Ф. П. Коршунов, Ю. В. Богатырев // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2008. – № 4. – С. 106–114.
7. Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon / V. P. Markevich [et al.] // Phys. stat. sol. (a). – 2011. – Vol. 208, N 3. – P. 568–571.
8. The trivacancy and trivacancy-oxygen family of defects in silicon / V. P. Markevich [et al.] // Solid State Phenomena. – 2014. – Vol. 205–206. – P. 181–190.
9. Dobaczewski, L. Laplace-transform deep-level spectroscopy: The technique and its applications to the study of point defects in semiconductors / L. Dobaczewski, A. R. Peaker, B. K. Nielsen // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96, N 9. – P. 4689–4728.
10. Forward current enhanced elimination of the radiation induced boron-oxygen complex in  $n^+p$  diodes / L. F. Makarenko [et al.] // Phys. stat. sol. (a). – 2014. – Vol. 211, N 11. – P. 2558–2562.
11. Complexes of the self-interstitial with oxygen in irradiated silicon: a new assignment of the 936  $\text{cm}^{-1}$  band / J. Hermansson [et al.] // Physica B: Condensed Matter. – 2001. – Vol. 302–303. – P. 188–192.

12. Radiation damage in silicon exposed to high-energy protons / G. Davies [et al.] // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, N 16. – P. 165202 (1–10).
13. Self-interstitial clusters in silicon / R. Jones [et al.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2002. – Vol. 186. – P. 10–18.
14. *Posselt, M.* Atomistic study of the migration of di- and tri-interstitials in silicon / M. Posselt, F. Gao, D. Zwicker // Phys Rev. B. – 2005. – Vol. 71, N 24. – P. 245202 (1–12).
15. Evolution of radiation-induced carbon-oxygen-related defects in silicon upon annealing: LVM studies / L. I. Murin [et al.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2006. – Vol. 253. – P. 210–213.

*Поступило в редакцию 20.05.2015*