

## ВПЛИВ ДОМІШКИ СВИНЦЮ НА РАДІАЦІЙНУ СТАБІЛЬНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

В. Б. Неймаш<sup>1</sup>, М. М. Красько<sup>1</sup>, А. М. Крайчинський<sup>1</sup>, В. В. Войтович<sup>1</sup>,  
В. М. Попов<sup>2</sup>, А. П. Поканевич<sup>2</sup>, М. І. Городиський<sup>2</sup>, О. М. Кабалдін<sup>3</sup>, В. М. Цмоць<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03022, Україна

<sup>2</sup>Центр “Мікроаналітика” Інституту мікроприладів, вул. Сирецька, 3, Київ, 03022, Україна

<sup>3</sup>Лабораторія матеріалів твердотільної мікроелектроніки НАН та МОН України  
при Дрогобицькому державному педагогічному університеті імені Івана Франка,  
вул. І. Франка, 24, Дрогобич, 82100, Україна

(Отримано 7 серпня 2002 р.; в остаточному вигляді — 19 грудня 2002 р.)

Показано, що легування монокристалів кремнію ізовалентною домішкою свинцю Pb, вирощених методом Чохральського в концентраціях  $(1 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , не робить істотного впливу на електричні та структурні характеристики вихідного матеріалу, але значно сповільнює деградацію його провідності при електронному опроміненні і трохи прискорює деградацію часу життя неосновних носіїв при  $\gamma$ -опроміненні. Отримані результати можна описати в межах відомих механізмів впливу інших ізовалентних домішок на поведінку кремнію під дією йонізуючого опромінення.

**Ключові слова:** монокристали кремнію легувані свинцем, ізовалентні домішки, радіаційна стабільність, деградація провідності й часу життя.

PACS number(s): 61.72.Cc, 61.82.Bg

Глибоке зацікавлення впливом ізовалентних домішок (ІВД) на поведінку електричних параметрів кремнію при йонізуючому опроміненні викликано здатністю цих домішок діяти на генерацію вторинних радіаційних дефектів, істотно не відбиваючись при цьому на параметрах вихідного матеріалу. Найбільш вивченими ізовалентними домішками в кремнії є вуглець, германій та олово. Вплив цих домішок на властивості кремнію зводиться, зокрема, і до виникнення локальних внутрішніх напружень у кристалі, які є наслідком невідповідності ковалентних радіусів домішки й атомів матриці.

Результати попередніх досліджень [1–4] свідчать, що корисні для радіаційної стабільності кремнію властивості ізовалентних домішок зростають зі збільшенням ковалентного радіуса їхніх атомів. Саме тому монокристали Si(Pb) мали б бути максимально радіаційно стабільними. Однак легування кремнію з розплаву домішкою свинцю, порівняно з іншими ізовалентними домішками (вуглецем, германієм, оловом), викликає певні технологічні труднощі. Це, очевидно, є причиною того, що на сьогодні дані про вплив атомів Pb на дефектоутворення у Si в науковій літературі відсутні. Проте віднедавна ці труднощі вдалося подолати.

У цій статті вперше досліджено вплив легування свинцем на структурну досконалість та радіаційну деградацію електричних і рекомбінаційних параметрів *n*-кремнію при опроміненні електронами з енергією 1 MeV та гамма-квантами кобальту-60. Легування кремнію домішкою свинцю проводили під час вирощування з розплаву за спеціальною технологією, що базується на методі Чохральського. Концентрацію атомів свинцю в кремнії вимірювали методом вторинної йонної маспектроскопії (SIMS) і зна-

ходили в інтервалі  $(1 \div 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Як контрольні використовували зразки *n*-кремнію, вирощеного з тої ж вихідної сировини в аналогічних умовах. Вихідні параметри досліджуваних кристалів наведено в таблиці, де  $n_0$  — концентрація вільних електронів при кімнатній температурі;  $N_O$ ,  $N_C$ ,  $N_{Pb}$  — концентрації домішок кисню, вуглецю та свинцю відповідно,  $\tau_0$  — вихідні значення часу життя нерівноважних дірок. Розміри досліджуваних зразків становлять  $10 \times 5 \times 2.5 \text{ мм}^3$ .

Концентрації кисню та вуглецю визначали зі спектрів ІЧ-поглинання, а концентрацію вільних електронів — із вимірювань питомого електроопору чотиризондовим методом при кімнатній температурі (рухливість електронів приймали незмінною). Час життя неосновних носіїв заряду визначали з кінетики спаду нестационарної фотопровідності в умовах малого рівня інжекції. Структурну досконалість кристалів контролювали за допомогою оптичного мікроскопа після появи ознак травлення поверхні в площині  $\langle 111 \rangle$ . На рис. 1 зображено характерні картини травлення для легуваного (а) й контрольного (б) зразків. Видно, що густина ростових мікророзривів у легуваному кристалі навіть дещо менша, ніж у контрольному.

Однорідність просторового розподілу домішки свинцю контролювали мікророзривом йонів кисню методом SIMS. При цьому було виявлено домішкові скупчення атомів свинцю розмірами близько 10 мкм з концентрацією порядку  $10^3 \text{ см}^{-3}$ . На рис. 2 зображено дві фотографії таких скупчень, отриманих на SIMS-аналізаторі (SIMS-4f, “Cameca”). Відсутність достатньо апробованих методів градування для свинцю пояснює наведену точність (див. таблицю 1) визначення концентрації атомів цієї домішки

в кремнії.

Леговані та контрольні зразки опромінювали електронами з енергією 1 MeV при температурі 25–30°C. На рис. 3 наведено дозові залежності концентрації вільних електронів, виміряні при кімнатній температурі після опромінення. Видно, що швидкість видалення носіїв струму  $\Delta n/\Phi$  (тангенс кута нахилу залежності) в легованому свинцем матеріалі в 5 разів менша, ніж у контрольному. Це свідчить про значне зменшення ефективності генерації вторинних радіаційних дефектів акцепторного типу в легованих свинцем кристалах порівняно з контрольними. Найпростіше пояснити це припущенням, що за цих умов у легованих оловом кристалах утворюються електрично неактивні комплекси VPb. Це зменшує ймо-

вірність того, що радіаційні вакансії утворюватимуть комплекси з атомами кисню та фосфору (А- та Е-центри), які компенсують провідність у контрольних кристалах. На користь такого припущення свідчить існування аналогічних комплексів з вакансіями інших ізовалентних домішок з ковалентним радіусом більшим, ніж у кремнії. На підставі отриманих експериментальних даних можна оцінити ефективність утворення комплексів VPb порівняно з іншими вакансійними дефектами в Si. Для аналізу кількісної зміни концентрації вільних електронів під дією опромінення виходимо з того, що зменшення концентрації вільних електронів зумовлене утворенням акцепторних А — (V+O<sub>i</sub>), Е — (V+P) і V<sub>2</sub> — (V+V) центрів та електронейтрального комплексу VPb.

Зразок	$n_0$ 10 <sup>15</sup> см <sup>-3</sup>	$N_O$ 10 <sup>17</sup> см <sup>-3</sup>	$N_C$ 10 <sup>16</sup> см <sup>-3</sup>	$N_{Pb}$ 10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup>	$\tau_0$ мкс	$\Delta n/\Phi$ см <sup>-1</sup>	$k_\tau$ см <sup>2</sup> /с.
n-Si<Pb>	1.8 ÷ 1.9	7.5 ÷ 8.0	7 ÷ 8	1 ÷ 5	90	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-11}$
n-Si	1.5 ÷ 1.65	8.0 ÷ 8.5	7 ÷ 8	< 0.1	55	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-11}$

Таблиця 1.

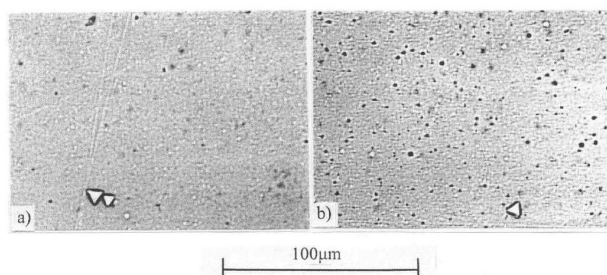


Рис. 1. Характерні картини травлення для легованого (а) і контрольного (б) зразків.

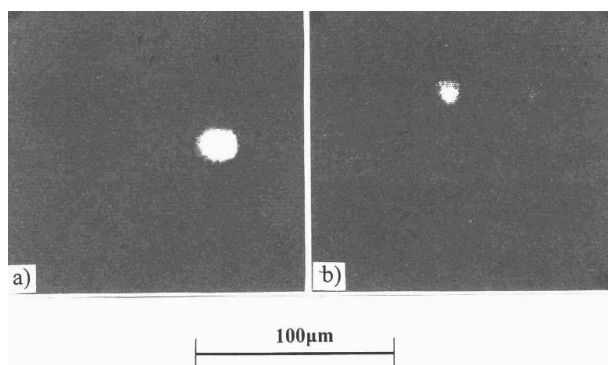


Рис. 2. Фотографії домішкових мікроскупчень атомів свинцю, отриманих на SIMS-аналізаторі (SIMS-4f, “Самеса”).

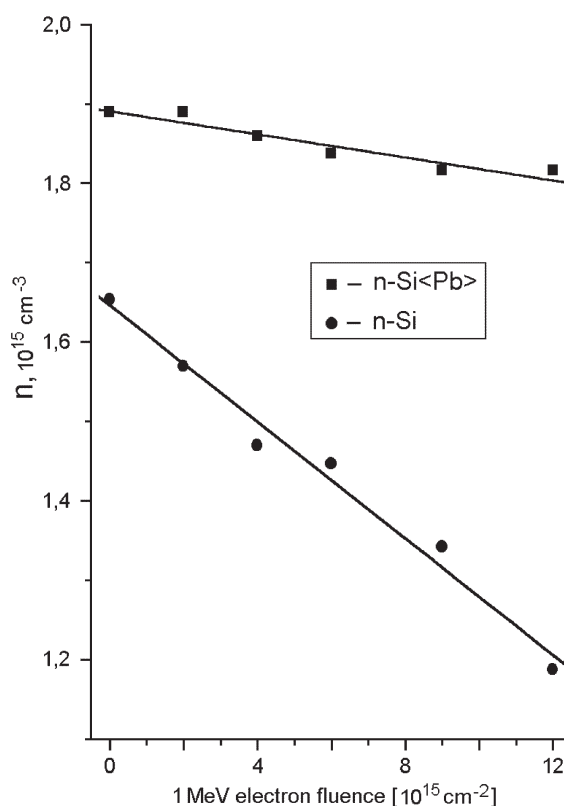


Рис. 3. Дозові залежності концентрації вільних електронів, виміряних при кімнатній температурі після опромінення в легованих та контрольних кристалах.

Кінетика зміни концентрації вакансій  $N_V$  при опроміненні визначається темпом генерації вільних вакансій  $\lambda_V$  та процесами їх захоплення атомами кисню, свинцю, фосфору та іншими вакансіями з утворенням відповідних вторинних радіаційних дефектів:

$$\frac{dN_V}{dt} = \lambda_V - \chi_{VO} N_V N_O - \chi_{VPb} N_V N_{Pb} - \chi_{VP} N_V N_P - \chi_{VV} N_V^2, \quad (1)$$

де  $\chi_{VO}$ ,  $\chi_{VPb}$ ,  $\chi_{VP}$ ,  $\chi_{VV}$  — константи реакцій утворення комплексів VO (А-центрів), VPb, VP (Е-центрів) та дивакансій відповідно,  $N_O$ ,  $N_{Pb}$ ,  $N_P$  — концентрації атомів кисню, свинцю та фосфору відповідно. У стаціонарному стані ( $dN_V/dt = 0$ ) концентрація вакансій визначатиметься, в основному, захопленням їх атомами кисню та свинцю, оскільки їхні концентрації набагато більші від концентрацій фосфору та стаціонарних вакансій. Ураховуючи це, одержимо:

$$N_V \approx \frac{\lambda_V}{\chi_{VO} N_O + \chi_{VPb} N_{Pb}}. \quad (2)$$

У зразках, що не містять свинцю (контрольних зразках), темпи генерації А- та Е-центрів дорівнюють

$$\frac{dN_A^{(K)}}{dt} \approx \lambda_V, \quad (3)$$

$$\frac{dN_E^{(K)}}{dt} \approx \lambda_V \frac{\chi_{VP} N_P^{(K)}}{\chi_{VO} N_O^{(K)}}, \quad (4)$$

де  $N_A^{(K)}$ ,  $N_E^{(K)}$ ,  $N_P^{(K)}$ ,  $N_O^{(K)}$  — концентрації А- та Е-центрів й атомів фосфору та кисню в контрольних зразках відповідно.

У зразках  $n\text{-Si(Pb)}$ , за аналогією з  $n\text{-Si(Sn)}$ , згідно з [5], отримаємо

$$\frac{\chi_{VO} N_O^{(Pb)}}{\chi_{VPb} N_{Pb}} \ll 1. \quad (5)$$

Звідси:

$$\frac{dN_A^{(Pb)}}{dt} \approx \lambda_V \frac{\chi_{VO} N_O^{(Pb)}}{\chi_{VPb} N_{Pb}}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_E^{(Pb)}}{dt} &\approx \lambda_V \frac{\chi_{VP} N_P^{(Pb)}}{\chi_{VPb} N_{Pb}} \\ &= \lambda_V \frac{\chi_{VP} N_P^{(Pb)}}{\chi_{VO} N_O^{(Pb)}} \frac{\chi_{VO} N_O^{(Pb)}}{\chi_{VPb} N_{Pb}}, \end{aligned} \quad (7)$$

де  $N_A^{(Pb)}$ ,  $N_E^{(Pb)}$ ,  $N_P^{(Pb)}$ ,  $N_O^{(Pb)}$  — концентрації А- та Е-центрів й атомів фосфору та кисню в зразках  $n\text{-Si(Pb)}$  відповідно.

Кінетика зміни концентрації носіїв заряду при опроміненні визначається утворенням акцепторних дефектів: Е-центрів, А-центрів та дивакансій. Впливом дивакансій можна знехтувати, взявши до уваги низьку ефективність їх утворення порівняно з іншими дефектами. Для А-центрів необхідно зважити на їхнє заповнення електронами, оскільки в досліджуваних зразках електронний рівень А-центра ( $E_C - 0.17$ ) eВ знаходиться вище від рівня Фермі. Далі, враховуючи (3), (4), (5), (7), запишемо відношення темпу зміни концентрації носіїв при опроміненні в  $n\text{-Si(Pb)}$  і контрольних зразках та порівняємо з експериментом (рис. 3).

$$\frac{\left[ \frac{dn^{(Pb)}}{dt} \right]}{\left[ \frac{dn^{(K)}}{dt} \right]} \approx \frac{\chi_{VO} N_O^{(Pb)}}{\chi_{VPb} N_{Pb}} \cdot \frac{f_{A-}^{(Pb)} + 2 \frac{\chi_{VP} N_P^{(Pb)}}{\chi_{VO} N_O^{(Pb)}}}{f_{A-}^{(K)} + 2 \frac{\chi_{VP} N_P^{(K)}}{\chi_{VO} N_O^{(K)}}}, \quad (8)$$

де  $f_{A-}$  — функція заповнення А-центрів електронами, а множник “2” враховує, що Е-центр видаляє із зони провідності 2 електрони. Знаючи концентрації домішок, знаходимо відношення  $\chi_{VP}/\chi_{VO} = 20$  [6]. Взявши до уваги, що  $dn/d\Phi = 1/J \cdot dn/dt$  ( $J$  — інтенсивність опромінення), визначаємо з рис. 3 експериментальне значення для співвідношення (8):

$$\frac{\chi_{VPb}}{\chi_{VO}} \approx 4,5. \quad (9)$$

Одержана величина не суперечить даним, які було одержано для кремнію з оловом. Ковалентний радіус олова менший, ніж свинцю, тому й відношення констант захоплення вакансій оловом і киснем отримано меншим ( $\chi_{VSn}/\chi_{VO} = 3$ ), ніж у (9). Зазначимо, що відношення деформаційних зарядів свинцю ( $12 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) й олова ( $8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) [1] дорівнює 1.5. Таку ж величину одержуємо і для відношення констант захоплення вакансій атомами свинцю й олова.

Результати дослідження впливу домішки свинцю на деградацію часу життя нерівноважних дірок при опроміненні  $n\text{-Si}$  гамма-квантами показано на рис. 4. Тут наведено дозові залежності величини  $\Delta(1/\tau) = 1/\tau_{\text{опр}} - 1/\tau_0$ , де  $\tau_0$  та  $\tau_{\text{опр}}$  — час життя дірок до і після опромінення в легованих та контрольних кристалах.

Видно, що в легованих зразках деградація часу життя відбувається дещо швидше, ніж у контрольних. Значення константи деградації часу життя  $k_\tau = \Delta(1/\tau)/\Phi$ , визначеної з експериментальних залежностей, що зображені на рис. 4 і наведені в таблиці, для легованих кристалів приблизно на 35% більше, ніж для контрольних. Це не суперечить указаним

вище результатам з деградації провідності й уявленням про атоми свинцю як конкурентний стік для радіаційних вакансій. Причиною відмінності впливу домішки свинцю на деградацію провідності й часу життя кремнію може бути значний внесок комплексів VPb в рекомбінацію нерівноважних носіїв завдяки їх високій концентрації, що характерно для нейтральних центрів, незважаючи на малий переріз рекомбінації. Таку ситуацію спостерігали в кристалах  $n\text{-Si}\langle\text{Sn}\rangle$  під дією опромінення, що пов'язувалося з наявністю комплексів VSn [7, 8]. Очевидно, що, як при легуванні оловом, залежність параметра  $k_\tau$  від концентрації іншої ізовалентної домішки свинцю може мати певний мінімум нижче від рівня  $k_\tau$  у контрольному матеріалі.

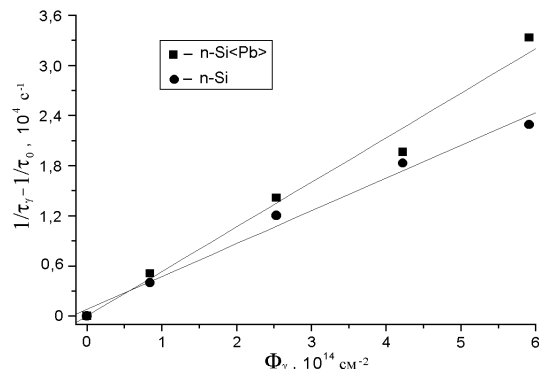


Рис. 4. Дозові залежності  $\Delta(1/\tau) = 1/\tau_{\text{опр}} - 1/\tau_0$ , де  $\tau_0$  та  $\tau_{\text{опр}}$  — час життя дірок до і після опромінення в легуваних та контрольних кристалах.

- [1] В. Е. Кустов, М. Г. Мильвидский, Ю. Г. Семенов, Б. М. Туровский, В. И. Шаховцов, В. Л. Шиндич, Физ. техн. полупр. **20**, 270 (1986).  
 [2] G. D. Watkins, K. L. Brower, Phys. Rev. Lett. **36**, 1329 (1976).  
 [3] G. D. Watkins, IEEE Trans. Nucl. Sci. **16**, 13 (1969).  
 [4] G. D. Watkins, Phys. Rev. B **12**, 4383 (1975).  
 [5] В. Б. Неймаш, М. Г. Соснин, Б. М. Туровский, В. И. Шаховцов, В. Л. Шиндич, Физ. техн. полупр. **16**, 901 (1982).  
 [6] Зубрилов А. С., Ковешников С. В., Физ. техн. полупр. **25**, 1332 (1991).  
 [7] C. Claeys, E. Simoen, V. B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Krasko, O. Puzenko, A. Blondeel, P. Clauws, J. Electrochem. Soc. **148**, 12 (2001).  
 [8] М. М. Красько, дисерт. канд. фіз.-мат. наук, Інститут фізики НАН України, Київ (2000).

THE INFLUENCE OF LEAD-IMPURITY ON RADIATION HARDNESS OF SILICON SINGLE CRYSTALS

V. B. Neimash<sup>1</sup>, M. M. Krasko<sup>1</sup>, A. M. Kraitchinskii<sup>1</sup>, V. V. Voitovych<sup>1</sup>, V. V. Popov<sup>2</sup>, A. P. Pokanevich<sup>2</sup>, M. I. Gorodyskii<sup>2</sup>, O. M. Kabaldin<sup>3</sup>, V. M. Tsmots<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics Nat. Acad. Sci. of Ukraine, Kyiv, 03022, Ukraine  
 e-mail: vova@neimash.kiev.ua,

<sup>2</sup>“Mikroanalytys” Center, Kyiv, 03022, Ukraine  
 e-mail: popovmc@i.kiev.ua,

<sup>3</sup>Joint Solid-State Microelectronics Laboratory of Nat. Acad. Sci. of Ukraine and the Ministry of Education and Science of Ukraine at Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University  
 24 Franko Str., Drohobych, 82100, Ukraine,  
 e-mail: administrator@drohobych.net

The analysis of the results obtained allows to make a conclusion that the isovalent Pb impurity doping of Cz-Si single crystals ( $N_{Pb} = (1 - 5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) does not effect essentially the electric and structural characteristics of the original material  $n\text{-Si(Pb)}$ , this process slowing down considerably its conductivity degradation under electron irradiation. At the same time, such a doping slightly accelerates the minority carriers lifetime degradation under  $\gamma$ -irradiation. These results support the well-known mechanisms of isovalent impurity effect on Si behaviour under ionizing irradiation.