ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 2 (2003) с. 184–187

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 2 (2003) p. 184–187

ВПЛИВ ДОМІШКИ СВИНЦЮ НА РАДІЯЦІЙНУ СТАБІЛЬНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

В. Б. Неймаш[1], М. М. Красько[1], А. М. Крайчинський[1], В. В. Войтович[1],
В. М. Попов[2], А. П. Поканевич[2], М. І. Городиський[2], О. М. Кабалдін[3], В. М. Цмоць[3]
[1]*Інститут фізики НАН України, просп. Науки, 46, Київ, 03022, Україна*
[2]*Центр "Мікроаналітика" Інституту мікроприладів, вул. Сирецька, 3, Київ, 03022, Україна*
[3]*Лабораторія матеріялів 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 леґування 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 матеріялу, але значно сповільнює деґрадацію його провідности при електронному опроміненні і трохи прискорює деґрадацію часу життя неосновних носіїв при γ-опроміненні. Отримані результати можна описати в межах відомих механізмів впливу інших ізовалентних домішок на поведінку кремнію під дією йонізуючого опромінення.

Ключові слова: монокристали кремнію леґовані свинцем, ізовалентні домішки, радіяційна стабільність, деґрадація провідности 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 викликане здатністю цих домішок діяти на ґенерацію вторинних радіяційних дефектів, істотно не відбиваючись при цьому на параметрах вихідного матеріялу. Найбільш вивченими ізовалентними домішками в кремнії є вуглець, ґерманій та олово. Вплив цих домішок на властивості кремнію зводиться, зокрема, і до виникнення локальних внутрішніх напружень у кристалі, які є наслідком невідповідности ковалентних радіусів домішки й атомів матриці.

Результати попередніх досліджень [1–4] свідчать, що корисні для радіяційної стабільности кремнію властивості ізовалентних домішок зростають зі збільшенням ковалентного радіуса їхніх атомів. Саме тому монокристали Si⟨Pb⟩ мали б бути максимально радіяційно стабільними. Однак леґування кремнію з розплаву домішкою свинцю, порівняно з іншими ізовалентними домішками (вуглецем, ґерманієм, 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 леґування свинцем на структурну досконалість та радіяційну деґрадацію електричних і рекомбінаційних параметрів n-кремнію при опроміненні електронами з енерґією 1 МеВ та гамма-квантами кобальту-60. Леґування кремнію домішкою свинцю проводили під час вирощування з розплаву за спеціяльною технологією, що базується на методі Чохральського. Концентрацію атомів свинцю в кремнії вимірювали методом вторинної йонної масспектроскопії (SIMS) і знаходили в інтервалі $(1 \div 5) \cdot 10^{18}$ 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, τ_0 — вихідні значення часу життя нерівноважних дірок. Розміри досліджуваних зразків становлять $10 \times 5 \times 2.5$ 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 нестаціонарної фотопровідности в умовах малого рівня інжекції. Структурну досконалість кристалів контролювали за допомогою оптичного мікроскопа після появи ознак травлення поверхні в площині ⟨111⟩. На рис. 1 зображено характерні картини травлення для леґованого (a) й контрольного (b) зразків. Видно, що густина ростових мікродефектів у леґованому кристалі навіть дещо менша, ніж у контрольному.

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

Леґовані та контрольні зразки опромінювали електронами з енерґією 1 МеВ при температурі 25–30°С. На рис. 3 наведено дозові залежності концентрації вільних електронів, виміряні при кімнатній температурі після опромінення. Видно, що швидкість видалення носіїв струму $\Delta n/\Phi$ (танґенс кута нахилу залежности) в леґованому свинцем матеріялі в 5 разів менша, ніж у контрольному. Це свідчить про значне зменшення ефективности ґенерації вторинних радіяційних дефектів акцепторного типу в леґованих свинцем кристалах порівняно з контрольними. Найпростіше пояснити це припущенням, що за цих умов у леґованих оловом кристалах утворюються електрично неактивні комплекси VPb. Це зменшує ймовірність того, що радіяційні вакансії утворюватимуть комплекси з атомами кисню та фосфору (A- та E-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 кремнію. 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 A — $(V{+}O_i)$, E — (V+P) і V_2 — (V+V) центрів та електронейтрального комплексу VPb.

Зразок	n_0 10^{15} см$^{-3}$	N_O 10^{17} см$^{-3}$	N_C 10^{16} см$^{-3}$	N_{Pb} 10^{18} см$^{-3}$	τ_0 мкс	$\Delta n/\Phi$ см$^{-1}$	k_τ см^2/с.
n-Si$\langle$Pb$\rangle$	$1.8 \div 1.9$	$7.5 \div 8.0$	$7 \div 8$	$1 \div 5$	90	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-11}$
n-Si	$1.5 \div 1.65$	$8.0 \div 8.5$	$7 \div 8$	< 0.1	55	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-11}$

Таблиця 1.

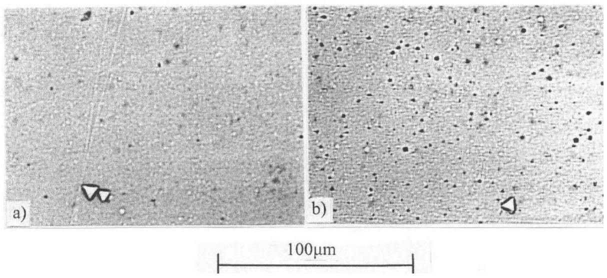

Рис. 1. Характерні картини травлення для леґованого (a) і контрольного (b) зразків.

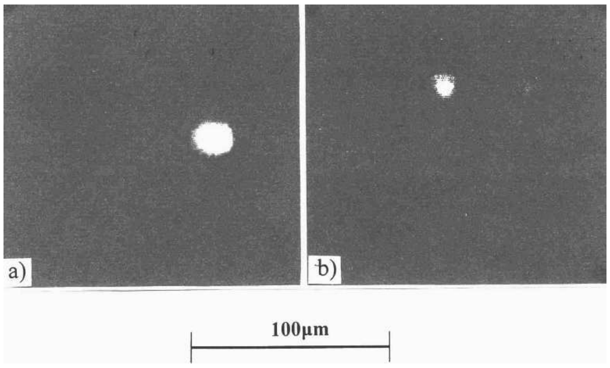

Рис. 2. Фотографії домішкових мікроскупчень атомів свинцю, отриманих на SIMS-аналізаторі (SIMS–4f, “Cameca”).

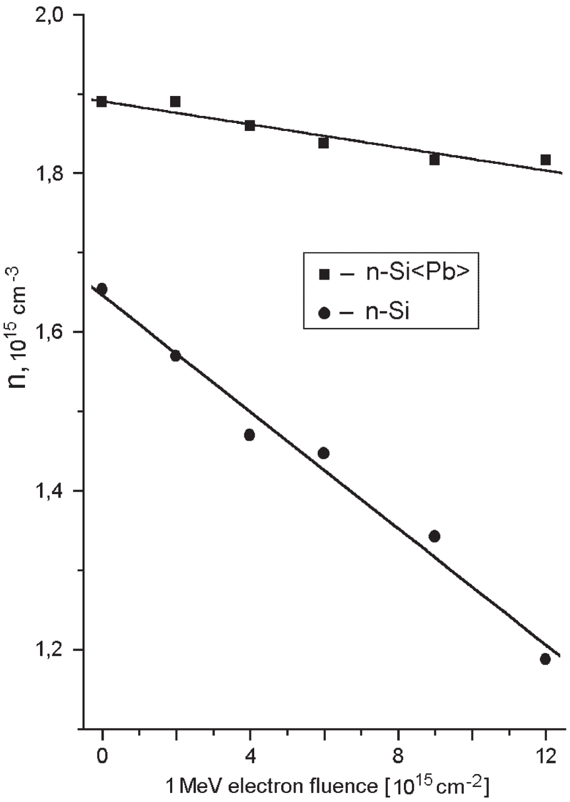

Рис. 3. Дозові залежності концентрації вільних електронів, виміряних при кімнатній температурі після опромінення в леґованих та контрольних кристалах.

Кінетика зміни концентрації вакансій N_V при опроміненні визначається темпом ґенерації вільних вакансій λ_V та процесами їх захоплення атомами кисню, свинцю, фосфору та іншими вакансіями з утворенням відповідних вторинних радіяційних дефектів:

$$\frac{dN_V}{dt} = \lambda_V - \chi_{V\mathrm{O}} N_V N_{\mathrm{O}} - \chi_{V\mathrm{Pb}} N_V N_{\mathrm{Pb}} - \chi_{V\mathrm{P}} N_V N_{\mathrm{P}} - \chi_{VV} N_V^2 \,, \tag{1}$$

де $\chi_{V\mathrm{O}}$, $\chi_{V\mathrm{Pb}}$, $\chi_{V\mathrm{P}}$, χ_{VV} — константи реакцій утворення комплексів VO (A-центрів), VPb, VP (E-центрів) та дивакансій відповідно, $N_{\mathrm{O}}, N_{\mathrm{Pb}}, N_{\mathrm{P}}$ — 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:

$$N_V \approx \frac{\lambda_V}{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}} + \chi_{V\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{Pb}}} \,. \tag{2}$$

У зразках, що не містять свинцю (контрольних зразках), темпи ґенерації A- та E-центрів дорівнюють

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

$$\frac{dN_E^{(K)}}{dt} \approx \lambda_V \frac{\chi_{V\mathrm{P}} N_{\mathrm{P}}^{(K)}}{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(K)}} \,, \tag{4}$$

де $N_A^{(K)}$, $N_E^{(K)}$, $N_{\mathrm{P}}^{(K)}$, $N_{\mathrm{O}}^{(K)}$ — концентрації A- та E-центрів й атомів фосфору та кисню в контрольних зразках відповідно.

У зразках n-Si$\langle$Pb$\rangle$, за аналогією з n-Si$\langle$Sn$\rangle$, згідно з [5], отримаємо

$$\frac{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{Pb}}} \ll 1 \,. \tag{5}$$

Звідси:

$$\frac{dN_A^{(\mathrm{Pb})}}{dt} \approx \lambda_V \frac{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{Pb}}} \,, \tag{6}$$

$$\frac{dN_E^{(\mathrm{Pb})}}{dt} \approx \lambda_V \frac{\chi_{V\mathrm{P}} N_{\mathrm{P}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{Pb}}} = \lambda_V \frac{\chi_{V\mathrm{P}} N_{\mathrm{P}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}} \frac{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{Pb}}} \,, \tag{7}$$

де $N_A^{(\mathrm{Pb})}$, $N_E^{(\mathrm{Pb})}$, $N_{\mathrm{P}}^{(\mathrm{Pb})}$, $N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}$ — концентрації A- та E-центрів й атомів фосфору та кисню в зразках n-Si$\langle$Pb$\rangle$ відповідно.

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

$$\frac{\left[dn^{(\mathrm{Pb})}/dt\right]}{\left[dn^{(K)}/dt\right]} \approx \frac{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{Pb}} N_{\mathrm{Pb}}} \cdot \frac{f_{A^-}^{(\mathrm{Pb})} + 2\dfrac{\chi_{V\mathrm{P}} N_{\mathrm{P}}^{(\mathrm{Pb})}}{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(\mathrm{Pb})}}}{f_{A^-}^{(K)} + 2\dfrac{\chi_{V\mathrm{P}} N_{\mathrm{P}}^{(K)}}{\chi_{V\mathrm{O}} N_{\mathrm{O}}^{(K)}}}, \tag{8}$$

де f_{A^-} — функція заповнення A-центрів електронами, а множник “2” враховує, що E-центр видаляє із зони провідности 2 електрони. Знаючи концентрації домішок, знаходимо відношення $\chi_{V\mathrm{P}}/\chi_{V\mathrm{O}} = 20$ [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):

$$\frac{\chi_{V\mathrm{Pb}}}{\chi_{V\mathrm{O}}} \approx 4,5 \,. \tag{9}$$

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 $(\chi_{V\mathrm{Sn}}/\chi_{V\mathrm{O}} = 3)$, ніж у (9). Зазначимо, що відношення деформаційних зарядів свинцю $(12 \cdot 10^{-24}$ см$^3)$ й олова $(8 \cdot 10^{-24}$ 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 деґрадацію часу життя нерівноважних дірок при опроміненні n-Si гамма-квантами показано на рис. 4. Тут наведено дозові залежності величини $\Delta\,(1/\tau) = 1/\tau_{\text{опр}} - 1/\tau_0$, де τ_0 та $\tau_{\text{опр}}$ — час життя дірок до і після опромінення в леґованих та контрольних кристалах.

Видно, що в леґованих зразках деґрадація часу життя відбувається дещо швидше, ніж у контрольних. Значення константи деґрадації часу життя $k_\tau = \Delta\,(1/\tau)\,/\Phi$, визначеної з експериментальних залежностей, що зображені на рис. 4 і наведені в таблиці, для леґованих кристалів приблизно на 35% більше, ніж для контрольних. Це не суперечить указаним вище результатам з деґрадації провідности й уявленням про атоми свинцю як конкурентний стік для радіяційних вакансій. Причиною відмінности впливу домішки свинцю на деґрадацію провідности 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-Si $\langle$Sn$\rangle$ під дією опромінення, що пов'язувалося з наявністю комплексів VSn [7, 8]. Очевидно, що, як при леґуванні оловом, залежність параметра k_τ від концентрації іншої ізовалентної домішки свинцю може мати певний мінімум нижче від рівня k_τ у контрольному матеріялі.

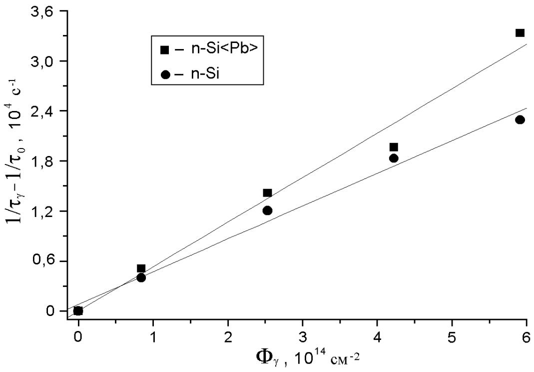

Рис. 4. Дозові залежності $\Delta(1/\tau) = 1/\tau_{\text{опр}} - 1/\tau_0$, де τ_0 та $\tau_{\text{опр}}$ — час життя дірок до і після опромінення в леґованих та контрольних кристалах.

[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[1], M. M. Krasko[1], A. M. Kraitchinskii[1], V. V. Voitovych[1], V. V. Popov[2], A. P. Pokanevich[2], M. I. Gorodyskii[2], O. M. Kabaldin[3], V. M. Tsmots'[3]
[1] *Institute of Physics Nat. Acad. Sci. of Ukraine, Kyiv, 03022, Ukraine*
e-mail: vova@neimash.kiev.ua,
[2] *"Mikroanalitycs" Center, Kyiv, 03022, Ukraine*
e-mail: popovmc@i.kiev.ua,
[3] *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 ($N_{\text{Pb}} = (1-5)\cdot 10^{18}\text{cm}^{-3}$) does not effect essentially the electric and structural characteristics of the original material n-Si$\langle$Pb$\rangle$, 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 γ-irradiation. These results support the well-known mechanisms of isovalent impurity effect on Si behaviour under ionizing irradiation.