

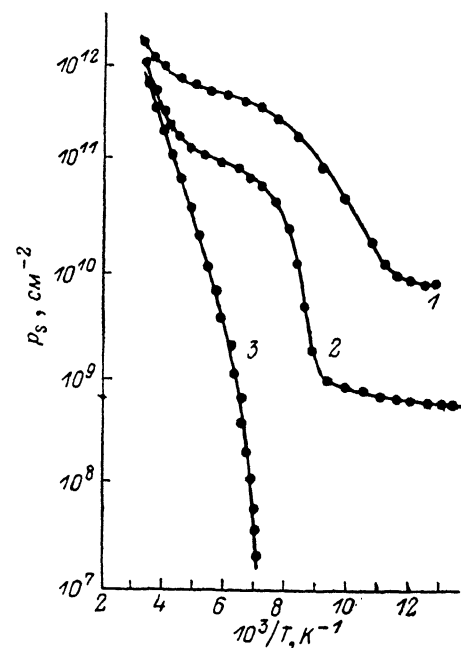
## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАЛЛИЯ С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В КРЕМНИИ

Стась В. Ф., Чистохин И. Б., Герасименко Н. Н.

Исследовано влияние электронного облучения с энергией  $E=3.5$  МэВ, дозой  $10^{15}$ – $2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  на электрофизические и фотоэлектрические свойства кремния, легированного таллием. Изохронный отжиг проводился в интервале температур  $100$ – $500$  °С. Обнаружена частичная компенсация легирующей примеси, стабильная до  $400$  °С. Обсуждены возможные механизмы компенсации, обусловленные активным взаимодействием атомов таллия с радиационными дефектами. Проведена оценка эффективности уменьшения концентрации электрически активных атомов таллия.

Подавляющая часть исследований облученного электронами кремния  $p$ -типа проводилась на материале, легированном «мелкой» примесью III группы таблицы Менделеева [1]. Однако исследование влияния радиационного облучения на свойства кремния, легированного примесями, образующими глубокие уровни в запрещенной зоне, представляет большой интерес ввиду возможности варьирования в широких пределах электрофизических и фотоэлектрических свойств материала.

Целью настоящей работы является исследование кремния, легированного глубокой примесью — таллием и облученного электронами. Исходные образцы были получены имплантацией ионов таллия с энергией  $100$  кэВ, дозой  $3 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  и последующей термообработкой при  $1200$  °С в течение  $10$  ч подложки кремния  $n$ -типа (КЭФ-15). Толщина легированного слоя  $p$ -типа проводимости составляла  $5$  мкм, а концентрация электрически активных атомов таллия —  $\sim 10\%$  от внедренных. Облучение электронами с энергией  $3.5$  МэВ



исследовано влияние электронного облучения с энергией  $E=3.5$  МэВ, дозой  $10^{15}$ – $2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  на электрофизические и фотоэлектрические свойства кремния, легированного таллием. Изохронный отжиг проводился в интервале температур  $100$ – $500$  °С. Обнаружена частичная компенсация легирующей примеси, стабильная до  $400$  °С. Обсуждены возможные механизмы компенсации, обусловленные активным взаимодействием атомов таллия с радиационными дефектами. Проведена оценка эффективности уменьшения концентрации электрически активных атомов таллия.

Рис. 1. Температурная зависимость концентрации дырок на разных стадиях облучения. Доза  $\Phi$ , см $^{-2}$ : 1 — 0, 2 —  $1 \cdot 10^{15}$ , 3 —  $3 \cdot 10^{16}$ . Энергия электронов  $3.5$  МэВ.

осуществлялось при комнатной температуре дозами в интервале  $1 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ . Для проведения холловских измерений использовались образцы со стандартной 6-точечной геометрией. Спектральные характеристики фотопроводимости измерялись на отдельной структуре, расположенной рядом с холловской. Измерения проводились до облучения электронами, после облучения и после каждого этапа изохронного 15-минутного отжига в интервале температур  $100$ – $500$  °С.

Анализ температурной зависимости концентрации дырок в исходных структурах показал, что помимо уровня  $E_v + 0.26$  эВ, вводимого атомами таллия в запрещенной зоне кремния [2-5], проявляется и более мелкий акцепторный уровень  $E_v + 0.1$  эВ (рис. 1). Сведений о природе центров, вносящих уровень  $E_v + 0.1$  эВ, нет. Вблизи комнатной температуры концентрация дырок определяется выражением [6]

$$p = \sqrt{\beta^{-1} N_v N_a \exp(-E_a/kT)} + N_m \quad (1)$$

где  $N_a$  — концентрация легирующей примеси (таллия) с уровнем  $E_a$  ( $E_v + 0.26$  эВ),  $N_m$  — суммарная концентрация центров с энергией ионизации

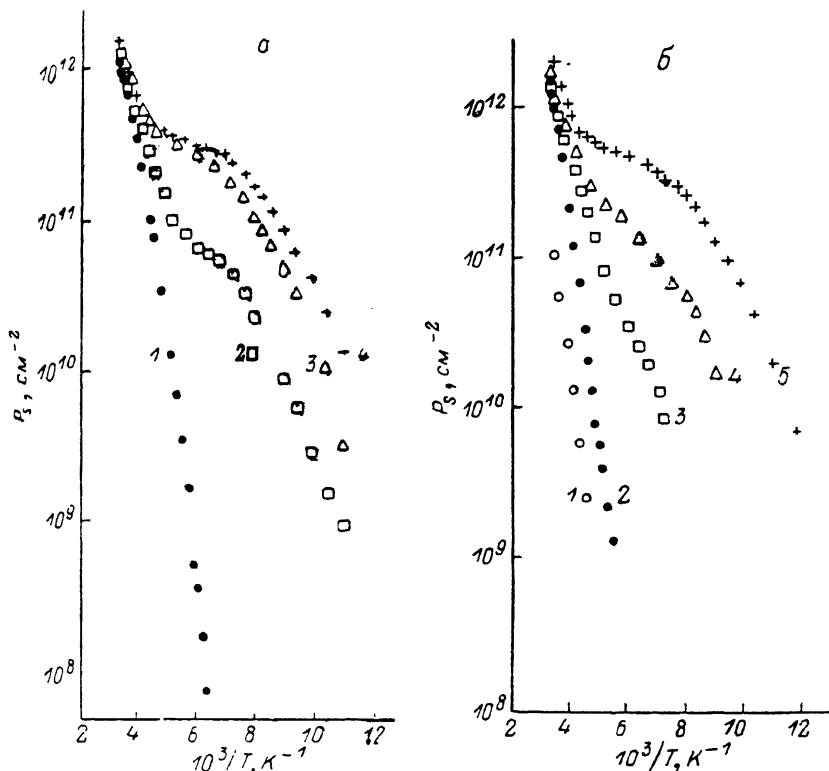


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации дырок на разных стадиях отжига.

Доза  $\Phi$ ,  $\text{см}^{-2}$ : а —  $5 \cdot 10^{15}$ , б —  $2 \cdot 10^{15}$ . 1 — после облучения. Температура отжига, °С: а) 2 — 400, 3 — 450; 4 — необлученный; б) 2 — 400, 3 — 450, 4 — 500; 5 — необлученный.

меньше, чем  $E_a$  ( $N_m = N_{am} - N_d$ ,  $N_{am} > N_d$ ),  $N_d$  — концентрация донорных центров исходной подложки, остальные обозначения общепринятые. Таким образом, при отсутствии компенсации в температурной зависимости концентрации дырок экспериментально проявляется наклон, соответствующий  $E_a/2$  [4]. В исследуемых исходных структурах  $N_a \gg N_m$ . Как видно из рис. 1, облучение электронами приводит к уменьшению концентрации мелкой примеси  $N_m$  и при дозах, больших  $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , проявляется лишь уровень  $E_a$ . Экспериментально в температурной зависимости концентрации дырок при дозах электронов  $\geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  определяются наклоны  $E_a/2$  (высокие температуры) и  $E_a$  (низкие температуры), т. е. происходит частичная компенсация легирующей примеси. При дальнейшем увеличении дозы облучения и, следовательно, возрастании степени компенсации проявляется лишь наклон, соответствующий  $E_a$  (рис. 2), и концентрация дырок определяется выражением [6]

$$p = \beta^{-1} N_v \frac{N_a - N}{N} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $N$  — концентрация компенсирующих центров.

На рис. 3 представлена зависимость доли неотожженных дефектов от температуры отжига. Величина

$$f = \frac{P_T - P_{вск}}{P_{обл} - P_{вск}},$$

где  $P_{вск}$ ,  $P_{обл}$  и  $P_T$  — концентрации дырок, измеренные при комнатной температуре, до облучения, после облучения и после отжига при температуре  $T$  соответственно. Эффект компенсации стабилен до  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Увеличение дозы электронов до  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  выявляет стадию отжига вблизи  $450 \div 475^\circ\text{C}$ . Отжиг компенсирующих дефектов становится заметным при температурах  $\geq 400^\circ\text{C}$  и проявляется в уменьшении степени компенсации и переходе температурных зависимостей концентрации дырок типа (2) к выражению (1) (рис. 2).

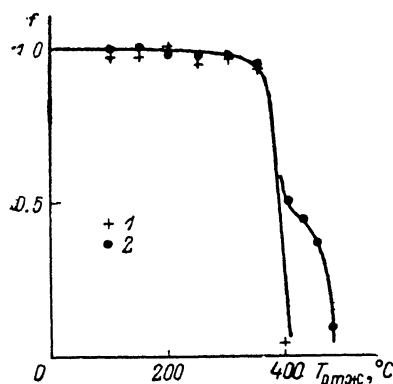


Рис. 3. Изохронный отжиг изменений концентрации дырок.

Доза  $\Phi$ ,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $5 \cdot 10^{15}$ , 2 —  $2 \cdot 10^{16}$ . Энергия электронов 3.5 МэВ, время отжига 15 мин.  $T_{изм} = 300 \text{ К}$ ;  $f = (P_T - P_{вск}) / (P_{обл} - P_{вск})$ .

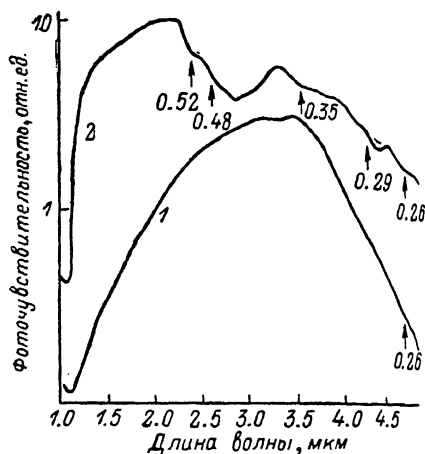


Рис. 4. Спектральная зависимость фотопроводимости необлученного (1) и облученного (2) образцов.

Доза электронов  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .  $T_{изм} = 78 \text{ К}$ . Стрелками обозначены энергии образующихся радиационных дефектов.

Подвижность дырок после облучения и последующего отжига существенно не менялась и составляла величину  $230 \div 250 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при комнатной температуре.

Дополнительную информацию о спектре радиационных дефектов дает изменение фотоэлектрических характеристик облученных кристаллов. На рис. 4 (для примера) представлены спектры фотопроводимости, измеренные при 78 К. исходной структуры и облученной электронами дозой  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Спектры смещены относительно друг друга произвольно. На спектральной характеристике облученного образца наблюдается ряд дополнительных перегибов при энергиях фотонов 0.52, 0.48, 0.35, 0.29 эВ. Поглощение фотонов при этих энергиях обусловлено введением радиационных дефектов. Сравнение наблюдаемого спектра радиационных дефектов с тем, что отмечается в кремнии  $p$ -типа, легированного «мелкой» примесью (бором) (например, [1, 7]), показывает, что в кристаллах кремния, легированных таллием, не отмечаются специфические дефекты, обусловленные наличием таллия.

По мере отжига интенсивность поглощения дефектообразующих центров уменьшается, и по достижении температуры  $400^\circ\text{C}$  спектр фотопроводимости трансформируется до исходного состояния.

### Обсуждение

Степень компенсации по определению есть величина  $k = N_d / N_a$  (для материала  $p$ -типа проводимости). Увеличение степени компенсации за счет облучения может быть вызвано повышением относительной концентрации доноров либо уменьшением концентрации электрически активной легирующей примеси.

либо действием этих двух факторов одновременно. Элементы III группы таблицы Менделеева (бор, алюминий, галлий) не образуют донорных центров с участием вакансий, стабильных до  $\sim 400^\circ\text{C}$ , но хорошо известно [8], что атомы бора, алюминия, галлия в междоузельном положении проявляют себя как донорные центры. Однако расчеты и данные по подвижности облученных образцов не дают достаточных аргументов в пользу предположения о переходе атомов таллия в междоузельное положение с образованием центров типа примеси внедрения  $\text{Tl}_i^{++}$  либо пары примесь замещения и примесь внедрения  $(\text{Tl}_i + \text{Tl}_s)^+$  в таких концентрациях, чтобы проявиться как доминирующие центры. По нашему мнению, наиболее вероятной причиной компенсации проводимости в облученных слоях кремния является образование компенсирующих радиационных дефектов донорного типа, не включающих легирующую примесь Tl, и как основной процесс — уменьшение концентрации электрически активного таллия в результате перехода части атомов таллия в электрически неактивное состояние.

Рассмотрим эту возможность подробнее. Следует заметить, что необходимо рассматривать радиационные дефекты, стабильные до  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  и проявляющие себя как доноры. Такими дефектами в кремнии *p*-типа проводимости являются центры, включающие углерод, а доминирующим — *K*-центр [8-12] [углерод + кислород + дивакансия [10] (вакансия [9])].

Нами проведены контрольные эксперименты по определению скорости введения доминирующих дефектов в кремний, легированный бором. (Проведение DLTS измерений на кремнии, легированном таллием, оказалось невозможным из-за сильной температурной зависимости концентрации дырок даже в необлученных кристаллах). Действительно, доминирующим дефектом является *K*-центр ( $E_c + 0.38$  эВ) и его скорость введения в наших условиях оказалась  $0.06\text{ см}^{-1}$  (КДБ-4.5, энергия электронов 3.5 МэВ,  $T_{\text{обл}} = 300\text{ К}$ ). Поскольку в этот центр не входит легирующая примесь, а концентрации кислорода и углерода в используемых подложках существенно не различаются, принимаем, что и в слоях, легированных таллием, скорость введения *K*-центров близка к величине  $0.06\text{ см}^{-1}$ . Дополнительным аргументом в пользу присутствия *K*-центров является факт наличия в спектрах фотопроводимости перегиба вблизи энергии фотонов 0.35 эВ. Далее, считаем, что доминирующим компенсирующим центром является *K*-центр, вводимый со скоростью  $0.06\text{ см}^{-1}$ . Оценки приведем для кристаллов, облученных потоком электронов  $2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$  и содержащих *K*-центры в концентрации  $(0.06 \cdot 2 \cdot 10^{16}) = 1.2 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ . Поскольку концентрация *K*-центров существенно не меняется при температурах термообработки менее  $400^\circ\text{C}$  [9], можно (в рамках указанных выше допущений) проследить за изменением электрически активных атомов таллия в процессе отжига. Из экспериментально измеренного при 300 К значения концентрации дырок и  $E_g = 0.26$  эВ из выражения (2) находим величину  $(N_a - N)/N$ , откуда при  $N = 1.2 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  находим  $N_a$ . Результаты оценок приведены в таблице. Начиная с температуры отжига  $425^\circ\text{C}$  температурная зависимость концентрации дырок описывается аппроксимацией (1), и концентрация акцепторных центров вычисляется с точностью до параметра  $\beta$  (в вычислениях полагаем  $\beta = 2$ ).

Оценки показывают (см. таблицу), что в результате облучения подавляющая часть таллия переходит в электрически неактивное состояние. Эффективность этого процесса велика:  $\Delta N_a / \Delta\Phi = (3.8 \cdot 10^{16} - 2.4 \cdot 10^{15}) / 2 \cdot 10^{16} = 1.8\text{ см}^{-1}$ .

По-видимому, в результате взаимодействия собственного междоузельного атома кремния и таллия происходит его вытеснение в междоузельное положение

$T_{\text{отж}},$ $^\circ\text{C}$	$p, \text{ см}^{-3}$ ( $T_{\text{изм}} = 300\text{ К}$ )	$N_a, \text{ см}^{-3}$	Примечание
—	$3.0 \cdot 10^{15}$	$3.8 \cdot 10^{16}$	Исходный
—	$2.2 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{15}$	После облучения (оценка)
200	$2.2 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{15}$	Оценка
300	$3.4 \cdot 10^{14}$	$2.9 \cdot 10^{15}$	»
350	$4.6 \cdot 10^{14}$	$3.5 \cdot 10^{15}$	»
400	$2.0 \cdot 10^{15}$	$11.3 \cdot 10^{15}$	»
425	$2.2 \cdot 10^{15}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	Вычисление
450	$2.9 \cdot 10^{15}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	»
475	$3.6 \cdot 10^{15}$	$5.4 \cdot 10^{16}$	»

Примечание. Оценки приведены в предположении, что концентрация компенсирующих донорных центров не меняется при температурах термообработки до  $400^\circ\text{C}$  включительно и равна  $1.2 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ . Образец облучен дозой электронов  $2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ .

ние и быстрое движение к стокам, где атом таллия является электрически неактивным. Восстановление электрической активности таллия происходит при его взаимодействии с вакансиями. Аргументом в пользу изложенной интерпретации является тот факт (см. таблицу), что, когда в объеме появляются вакансии (после отжига дивакансий — 300 °С и А-центров — 350 °С), степень компенсации уменьшается, а концентрация акцепторной примеси (а следовательно и концентрация дырок) растет. Поскольку в исходных образцах часть атомов таллия могла находиться в электрически неактивном состоянии, после процесса облучения и последующего отжига концентрация электрически активного таллия может превышать исходную (до облучения) концентрацию  $N_a$ .

Таким образом, из приведенного обсуждения следует, что при облучении электронами кремния, легированного таллием, наиболее вероятным процессом является вытеснение атомов таллия в междоузельное положение с последующим закреплением его, где он находится в электрически неактивном состоянии.

#### Список литературы

- [1] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова Новосибирск, 1980. 293 с.
- [2] Sherman R. G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 2. P. 115.
- [3] Brotherton S. D., Gill A. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 11. P. 953—955.
- [4] Астрова Е. В., Гонтарь В. М., Лебедев А. А. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 7. С. 1273—1276.
- [5] Peshe! W., Kuhnert R., Schulz M. // Appl. Phys. 1983. V. A30. P. 59—62.
- [6] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
- [7] Gross C., Mattauch R. J., Viola T. J. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 2. P. 735.
- [8] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М., 1985. 390 с.
- [9] Mooney P. M., Cheng L. J., Süli M., Gerson J. D., Corbett J. W. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 8. P. 3836—3843.
- [10] Lee J. H., Corbett J. W., Brower K. L. // Phys. St. Sol. (a). 1977. V. 41. P. 637—647.
- [11] Brower K. L. // Phys. Rev. 1975. V. B9. P. 2607.
- [12] Walker J. W., Sah C. T. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 10. P. 4587—4604.

Институт физики полупроводников  
СО АН СССР  
Новосибирск

Получена 13.10.1989  
Принята к печати 4.11.1989