

ПАССИВАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ СЛОЯХ КРЕМНИЯ ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Болотов В. В., Плотников Г. Л., Эмексузян В. М., Шмальц К.

Измерениями ВФХ, ВАХ спектров НЕСГУ на диодах Шоттки определялись профили концентраций центров с мелкими и глубокими уровнями и распределение генерационных времен после облучения быстрыми нейтронами кремния *n*- и *p*-типа, гидрогенизированного в водородной плазме ВЧ разряда и в кипящей дистиллированной воде. Установлены эффекты пассивации как одиночных радиационных дефектов, так и радиационных дефектов в РО за счет образования атомарного водорода из связанных форм под действием факторов нейтронного облучения. Обнаружено уменьшение скорости деградации генерационных времен в гидрогенизированных слоях кремния при облучении. Установлена большая эффективность пассивации радиационных дефектов в *n*-Si, чем в *p*-Si.

Введение. Процессы пассивации примесей и дефектов (подавление их электрической активности) имеют большую практическую значимость, и их изучению, особенно в последние годы, уделяется большое внимание. Как известно, водород — элемент, обладающий простейшей электронной структурой, — может встраиваться в кристаллическую решетку в окрестности замещающих и междоузельных примесей, разлагая комплексы дефектов, а также радиационных дефектов и изменять их электрическую активность [1–13]. Так, в работах [1–4] введение атомарного водорода в полупроводники (протонное облучение) приводило к изменению электрофизических и оптических свойств материала. В работе [11] показана пассивация обработкой в водородной плазме радиационных дефектов, введенных γ -облучением, а в работе [12] наблюдалось уменьшение концентрации вакантных дефектов в γ -облученном кремнии *n*-типа, содержащем водород. В работе [13] исследовано влияние обработки в водородной плазме на электрофизические свойства кристаллов кремния *p*-типа, облученных протонами с энергией 30 МэВ, обнаружены уменьшение концентрации радиационных дефектов, введенных облучением, и увеличение длины диффузии неосновных носителей заряда.

Целью данной работы было изучение влияния предварительной гидрогенизации и термических обработок на процессы дефектообразования в кремнии *n*- и *p*-типа при облучении быстрыми нейтронами.

Методика экспериментов

Исследования проводились на пластинах кремния *n*- и *p*-типа, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением $\rho = 7.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и толщиной $d = 380 \text{ мкм}$. Гидрогенизация проводилась двумя способами: из плазмы водорода и в кипящей дистиллированной воде. Обработка в водородной плазме (ВЧ разряд с мощностью накачки $0.06 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) проводилась при температурах 100 и 150 °С в течение 1 ч. При этом плазма зажигалась периодически в течение $t_1 = 45 \text{ мс}$, после чего камера с пластинами откачивалась до высокого вакуума в течение времени $t_2 = 250 \text{ мс}$, а затем опять напускался водород и зажигалась плазма. Эффективное время действия плазмы водорода $t_{\text{эфф}} = 0.15 \text{ ч}$. Обработка

кипящей дистиллированной воде проводилась в течение времени $t = 3.10$ и 30 ч. После гидрогенизации часть образцов подверглась отжигу в печи при 240°C в течение $t = 2$ ч в атмосфере сухого азота.

Гидрогенизированные и контрольные образцы облучались быстрыми нейтронами дозами 3, 9 и $12 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$. На образцах создавались барьеры Шоттки напылением золота и алюминия на кремний n - и p -типа соответственно.

Концентрационные профили ионизованной примеси определены по измерениям вольт-фарадных ($C-V$) характеристик (ВФХ) диодов Шоттки, профили концентрации глубоких уровней определялись методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ). Поскольку после гидрогенизации кремния p -типа наблюдалось неоднородное распределение концентрации мелкой (ионизованной) примеси по глубине, расчет спектров НЕСГУ, получаемых при переключении обратного смещения на диоде Шоттки с V_1 на V_2 (где $|V_1| < |V_2|$), проводился по формуле

$$N_r = \frac{2N_m(h_2)h_2^2}{(h_2 - \lambda_2)^2 - (h_1 - \lambda_1)^2} \frac{\Delta C}{C_2}, \quad (1)$$

где N_r — средняя концентрация глубокого уровня в слое $(h_2 - \lambda_2) - (h_1 - \lambda_1)$; $N_m(h_2)$ — концентрация мелкой примеси на глубине h_2 (определялась из ВФХ диодов Шоттки); h_1, h_2 — толщина слоя объемного заряда при V_1 и V_2 соответственно; λ_1, λ_2 — разность между толщиной слоя объемного заряда и глубиной, на которой уровень Ферми пересекается с уровнем глубокого центра при V_1 и V_2 соответственно; ΔC — величина сигнала НЕСГУ в максимуме; C_2 — емкость слоя объемного заряда при V_2 [14].

Зависимости генерационных времен от глубины определялись из измеренных ВАХ и ВФХ диодов Шоттки [15]:

$$\tau_r(h) = \frac{\epsilon_{Si} q n_i S^2}{C^2} \frac{dC/dV}{dI/dV}, \quad (2)$$

где ϵ_{Si} — абсолютная диэлектрическая проницаемость кремния, q — заряд электрона, S — площадь структуры, n_i — концентрация носителей в собственном кремнии, C — емкость диода Шоттки при напряжении V на структуре, I — ток через структуру.

Экспериментальные результаты

p -Si. Гидрогенизация кремния p -типа приводит к уменьшению концентрации ионизованной примеси бора, что связывается с образованием нейтральных пар $(B^- - H^+)^0$ [5]. В случае обработки в плазме водорода пассивация атомов бора наблюдается на глубинах до ~ 5 мкм (рис. 1, кривая 1); облучение нейтронами приводит к дальнейшему уменьшению концентрации бора, которое наблюдается уже на глубинах до ~ 7 мкм (рис. 1, кривые 2, 3).

При дальнейшем увеличении дозы, по-видимому, происходят частичный распад комплексов $(B^- - H^+)^0$ и повышение концентрации электрически активной примеси (кривая 4).

Отжиг при $T_{отж} = 240^\circ\text{C}$ приводит к распаду комплексов $(B-H)$, исчезновению эффекта пассивации (кривая 1') и переходу водорода в молекулярную и другие связанные формы [5-9]. Облучение отожженных кристаллов вызывает слабое уменьшение концентрации ионизованной примеси (кривая 2'), что указывает на регенерацию водорода в атомарную форму при облучении.

Подобные эффекты наблюдаются в измерениях профилей концентрации радиационных дефектов, в частности, дивакансии в кремнии p -типа (рис. 2). В негидрогенизированных структурах обнаруживается уменьшение концентрации

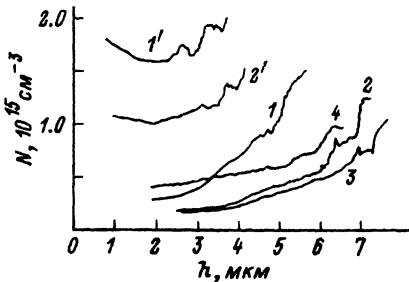


Рис. 1. Профили концентрации ионизированной примеси бора в p -Si после гидрогенизации в плазме при 100°C .

1 — после гидрогенизации, 1' — после гидрогенизации и отжига при 240°C ($t = 2$ ч), 2 — 4 — после гидрогенизации и облучения нейтронами, 2' — облучение нейтронами после гидрогенизации и отжига (240°C , $t = 2$ ч). Доза нейтронов, см^{-2} : 2, 2' — $3 \cdot 10^{12}$, 3 — $9 \cdot 10^{12}$, 4 — $1.2 \cdot 10^{13}$.

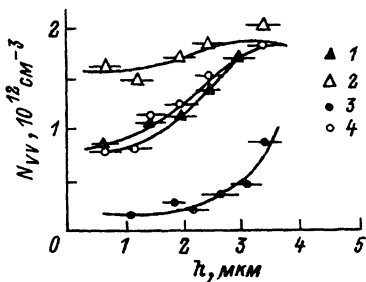


Рис. 2. Профили концентрации дивакансий ($E_V + 0.21$ эВ) в p -Si после облучения нейтронами.

1 — исходный, 2 — отожженный (240°C , $t = 2$ ч), 3 — гидрогенизированный в плазме при 150°C , 4 — гидрогенизированный в плазме при 150°C и отожженный (240°C , $t = 2$ ч). Доза облучения $\Phi_n = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

дивакансий к поверхности начиная с глубин ~ 3 мкм, которое практически исчезает, если образцы прошли предварительный (до облучения) отжиг при 240°C (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2). Отсюда можно заключить, что неоднородное распределение концентрации дивакансий на исходных кристаллах, по-видимому, связано также с эффектом пассивации дефектов атомарным водородом [16].

Гидрогенизация в плазме резко снижает эффективность введения дивакансий (рис. 2, кривая 3), при этом формируется распределение концентрации дивакансий, которое задается распределением продиффундировавшего атомарного водорода.

Отжиг гидрогенизированных структур перед облучением нейтронами снижает эффективность пассивации, однако и здесь наблюдается переход водорода в атомарную форму при облучении, что следует из неоднородного распределения дивакансий (рис. 2, кривая 4). Аналогичные данные получены и для K -центров.

Подводя итог по результатам на p -кремнии, следует заключить, что атомы бора и радиационные дефекты выступают в роли конкурирующих каналов для атомарного водорода.

n -Si. На кремнии n -типа исследовалась пассивация A -центров ($E_c - 0.17$ эВ) и дивакансий ($E_c - 0.23$ эВ). Основное отличие от случая кремния p -типа состоит в том, что предварительный (до облучения нейтронами) отжиг при 240°C дает резкое увеличение эффекта пассивации (ср. кривые 4, 5 на рис. 3). Из данных рис. 4 следует, что с ростом дозы облучения нейтронами происходит снижение эффективности пассивации A -центров водородом. Аналогичные данные получены и для дивакансии (уровень $E_c - 0.23$ эВ).

Как известно, при облучении нейтронами в кремнии образуются скопления дефектов [области разупорядочения (РО)], которые являются основными генерационно-рекомбинационными центрами [17]. Для изучения влияния предварительной гидрогенизации на свойства дефектов в РО были определены профили генерационных времен в гидрогенизированных областях кристал-

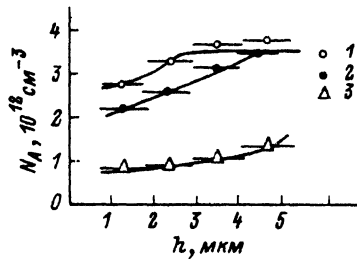


Рис. 3. Профили концентраций A -центров в n -Si исходном (1), гидрогенизированном в воде за $t = 30$ ч (2) и подвергнутом после гидрогенизации отжигу (240°C , $t = 2$ ч) (3) после облучения нейтронами.

Доза облучения $\Phi_n = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

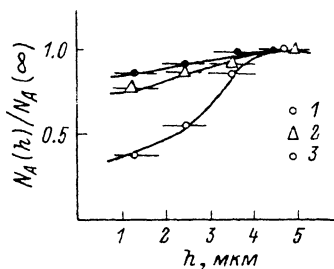


Рис. 4 Профили концентрации А-центров, нормированные на концентрацию в объеме кристалла в зависимости от дозы облучения нейтронами в *n*-Si, гидрогенизированном из плазмы при 100 °С ($t = 1$ ч). Φ_n , см⁻²: 1 — $3 \cdot 10^{12}$, 2 — $9 \cdot 10^{12}$, 3 — $1.2 \cdot 10^{13}$

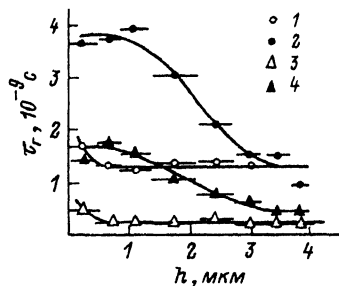


Рис. 5. Зависимости генерационных времен от глубины в *n*-Si, гидрогенизированном из водного раствора (100 °С, $t = 30$ ч) (1 и 3) и гидрогенизированном и отожженом (240 °С, $t = 2$ ч) (2 и 4), после облучения нейтронами. Φ_n , см⁻²: 1, 2 — $3 \cdot 10^{12}$, 3, 4 — $9 \cdot 10^{12}$.

лов кремния ($\tau_{ген}$) (рис. 5). Видно, что перевод водорода в молекулярную и другие связанные формы (предварительный отжиг) повышает эффективность пассивации радиационных дефектов.

Обсуждение результатов

Как видно из представленных результатов (рис. 1—5), основными экспериментальными фактами для обсуждения являются: 1) пассивация атомарным водородом РД как в объеме кремния, так и в РО, причем профиль дефектов задается профилем атомарного водорода; 2) образование атомарного водорода под действием факторов облучения (ионизация, точечные дефекты) после перевода его в неактивную форму отжигом при 240 °С. Температура 240 °С взята из соображений того, чтобы как можно большее количество атомарного водорода освободить из ловушек (пары водород—дефект) при отжиге [5], но в то же время, чтобы атомы водорода не диффундировали на большие расстояния и не покидали приповерхностные слои кремния [8,9].

Расчетная глубина проникновения водорода, исходя из величины коэффициента диффузии водорода в Si $D = D_0 \exp(-E_0/kT) = 9 \cdot 10^{-7} \exp \times (-0.45/kT)$ см²·с⁻¹ [18], хорошо согласуется с глубиной, начиная с которой концентрация дефектов постоянна. Так, для диффузии при 100 °С, $D = 7.5 \cdot 10^{-13}$ см²/с за $t = 30$ ч глубина проникновения $L = \sqrt{Dt} \approx 3$ мкм, а при 150 °С, $D = 3.9 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $t = 1$ ч $L \sim 1.5$ мкм (ср. с кривой 1 на рис. 1).

Исходя из данных рис. 1 и рис. 5, следует заключить, что атомарный водород приобретает подвижность при облучении, что способствует его диффузии как к одиночным РД, так и к РД в РО и их последующей пассивации. Это делает гидрогенизацию универсальным методом снижения эффективности введения РД как для случая электронного облучения, так и для случая облучения нейтронами и другими более тяжелыми частицами.

Анализируя эффективность пассивации в экспериментах с дополнительным отжигом и без него, можно заключить, что введение водорода в кристаллы кремния сопровождается его распределением по многочисленным стокам, к числу которых относится и акцепторная примесь бора [5–8], и только некоторая небольшая часть его активна в смысле пассивации РД, вводимых облучением. Отсюда представляется целесообразным создавать подвижные атомы водорода в момент облучения, когда вводимые РД будут являться одними из доминирующих каналов для пассивации. Такую возможность мы попытались реализовать, переводя водород в молекулярную форму предварительными (до облучения) высокотемпературными

прогромами. При этом предполагалось на основе данных рис. 1, что факторы облучения способны регенерировать атомарный водород из неактивных форм. Действительно, данные рис. 1—3, 5 подтверждают возможность регенерации атомарного водорода и показывают, что в тех случаях, когда РД являются одним из доминирующих акцепторных дефектов (случай n -Si), эффективность пассивации после предварительных отжигов превышает эффективность сразу после гидрогенизации (рис. 3, 5). В то же время в случае кремния p -типа, где имеются эффективные ловушки для атомарного водорода — атомы бора, регенерированный атомарный водород перераспределяется между РД и легирующей примесью.

Наблюдаемый эффект образования атомарного водорода под действием факторов облучения важен с точки зрения стабильности эффектов пассивации РД в приборных структурах.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что при облучении нейтронами предварительно гидрогенизированных структур на кремнии происходит пассивация как одиночных радиационных дефектов, так и радиационных дефектов в разупорядоченных областях. Обнаружено уменьшение скорости деградации генерационных времен в гидрогенизированных слоях кремния при облучении.

2. Обнаружен эффект образования атомарного водорода из связанных форм под действием факторов нейтронного облучения (ионизация, точечные подвижные дефекты).

3. Установлена большая эффективность пассивации РД в n -Si, чем в p -Si, что объясняется конкуренцией по захвату атомарного водорода РД и акцепторной примесью в последнем случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Качурин А. Г., Придачин Н. Б., Смирнов Л. С. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 9. С. 1834—1835.
- [2] Маркович М. И., Вологдин Э. Н. // Электронная техника. Сер. 2. 1978. В. 5(123), 6(124). С. 136—150.
- [3] Вихрев Б. И., Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Смирнов Л. С. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 7. С. 1345—1348.
- [4] Герасименко Н. Н., Тныштыкбаев К. Б. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 9. С. 1673—1676.
- [5] Pearton S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // Appl. Phys. 1987. V. A43. P. 153—195.
- [6] Cappizzi M., Mittiga A. // Physica. 1987. V. 146B. N 1. P. 19—29.
- [7] Pearton S. J., Stavola M., Corbett J. W. // Rad. Eff. Def. Sol. 1989. V. 111-112. N 1-2. P. 323—344.
- [8] Johnson N. M., Doland C., Ponce F., Walker J., Anderson G. // Physica. B. 1991. V. 170. N 1. P. 3—20.
- [9] Johnson N. M., Herring C. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 17. P. 14297—14300.
- [10] Tavendale A. J., Alexiev D., Williams A. A. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 3. P. 316—318.
- [11] Pearton S. J. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 72. N 1. P. K73—K75.
- [12] Pearton S. J., Tavendale A. J. // Rad. Eff. Lett. 1982. V. 68. N 1. P. 25—27.
- [13] Мухашев Б. Н., Тамендаров М. Ф., Колодин Л. Г., Смирнов В. В., Токмолдин С. Ж. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 773—775.
- [14] Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 176 с.
- [15] Chen H. S., Brady F. T., Li S. S., Krull W. A. // IEEE Electron. Dev. Lett. 1989. V. 10. N 11. P. 496—499.
- [16] Keller R., Deicher M., Pfeiffer W., Skudlik H., Steiner D., Wichert Th // Def. Control Semicond. / Ed. by K. Sumino. 1990. P. 377—382.
- [17] Curtis O. L. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1966. VNS-13. N 6. P. 33—40.
- [18] Mogro-Campero A., Zove R. P., Schubert R. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N 8. P. 2006—2009.