

# Регистрация парамагнитных центров рекомбинации в облученном протонами кремнии

© Л.С. Власенко, М.П. Власенко, В.А. Козлов, В.В. Козловский\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 декабря 1998 г. Принята к печати 30 декабря 1998 г.)

Методами спин-зависимой рекомбинации зарегистрированы спектры электронного парамагнитного резонанса центров рекомбинации в тонком ( $\sim 1$  мкм) приповерхностном слое кремния  $p$ -типа, выращенного методом Чохральского и облученного протонами с энергией  $\sim 100$  кэВ. Обнаружены спектры возбужденных триплетных состояний комплексов кислород + вакансия (А-центры) и комплексов, состоящих из двух атомов углерода и межузельного атома кремния (комплексы  $C_S-Si_i-C_S$ ). Максимальная интенсивность спектров электронного парамагнитного резонанса этих радиационных дефектов наблюдается при дозах облучения  $\sim 10^{13}$  см $^{-2}$  и уменьшается с увеличением дозы, что связано, по-видимому, с пассивацией радиационных дефектов водородом.

Облучение кремния протонами приводит к возникновению точечных дефектов, аналогичных дефектам, возникающим при облучении кремния электронами,  $\gamma$ -квантами, нейтронами [1–6]. Благодаря высокой подвижности водорода и его химической активности атомы водорода могут входить в состав радиационных дефектов (РД), а также компенсировать неспаренные электроны на оборванных связях дефектов. Присутствие атомов водорода в составе РД было установлено методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) по сверхтонкой структуре спектров от ядер водорода [6]. Дефекты, в которых атомы водорода компенсируют неспаренные электроны, являются непарамагнитными и не могут наблюдаться методом электронного парамагнитного резонанса.

ЭПР исследования РД в облученном протонами кремнии проводились в основном с использованием протонов высоких энергий 3–30 МэВ и токов ионов, соответствующих дозам облучения  $10^{14}$ – $10^{16}$  см $^{-2}$ . При таких энергиях протонов и дозах облучения РД распределены в слое кремния толщиной от 100 мкм до нескольких мм и количество введенных РД достаточно для регистрации их методом ЭПР [4–6].

В настоящее время в полупроводниковой электронике широко используется имплантация протонов низких энергий, менее 150 кэВ, и небольшими дозами, порядка  $10^{12}$ – $10^{14}$  см $^{-2}$ . В связи с этим представляет интерес исследование состава и микроструктуры дефектов, образующихся в тонком приповерхностном слое кремния при таком облучении. Однако, ввиду малого количества парамагнитных центров, чувствительности обычного метода ЭПР оказывается недостаточно для регистрации их спектров. Для этих целей представляется возможным использовать методы регистрации спектров ЭПР на основе эффектов спин-зависимой рекомбинации (СЗР) [7–9], которые имеют чувствительность на 4 порядка более высокую, чем традиционный метод ЭПР. Возможность применения этих методов для регистрации

спектров ЭПР поверхностных центров рекомбинации и дефектов, образующихся на поверхности кремния при рентгеновском облучении, была продемонстрирована в работе [6].

В настоящей работе изложены результаты экспериментов по регистрации методом спин-зависимой рекомбинации спектров ЭПР радиационных дефектов в кремнии, возникающих в тонком слое вблизи поверхности, облученной протонами с энергией  $\sim 100$  кэВ.

## 1. Методика экспериментов

Эксперименты проводились с кремнием  $p$ -типа, легированным бором, с удельным сопротивлением  $\rho \cong 40$  Ом·см и выращенным методом Чохральского. Образцы в виде пластинок размерами  $10 \times 3 \times 3$  мм $^3$  облучались при комнатной температуре протонами с энергией  $\sim 100$  кэВ и дозами от  $10^{12}$  до  $10^{17}$  см $^{-2}$ . Поверхность образцов перед облучением обрабатывалась в полирующем травителе.

Спектры ЭПР парамагнитных центров регистрировались с помощью ЭПР спектрометра 3-сантиметрового диапазона при температурах 4–80 К с использованием эффектов спин-зависимой рекомбинации [7–9]. Освещение образцов осуществлялось через окно в резонаторе спектрометра лампой накаливания 100 Вт. Изменение фотопроводимости образцов при насыщении переходов между магнитными подуровнями центров рекомбинации регистрировалось по изменению добротности резонатора ЭПР спектрометра, обусловленному поглощением электрической компоненты СВЧ поля фотовозбужденными носителями. В экспериментах использовалось СВЧ поле мощностью до 400 мВт.

При записи сигналов применялась двойная модуляция магнитного поля на частотах 100 кГц и 100 Гц и синхронное детектирование, что позволяло регистрировать сигналы в виде второй производной поглощения

по магнитному полю и существенно ослабить широкие линии циклотронного резонанса и изменение нулевого уровня выходного напряжения синхронного детектора, связанного с изменением сопротивления образца при сканировании магнитного поля в широких пределах.

## 2. Результаты и их обсуждение

Спектр СЗР-ЭПР дефектов, зарегистрированные в образцах облученного протонами кремния, показан на рис. 1. Исследование угловых зависимостей положения линий в спектрах показало, что две группы линий при значениях магнитного поля  $B \cong 305$  и  $340$  мТл соответствует спектру Si-SL1 [10], возникающему от возбужденного триплетного состояния нейтрального А-центра (комплекс кислород + вакансия). Две линии при  $B \cong 278$  и  $364$  мТл принадлежат спектру Si-PT1 [7,8], возникающему от возбужденного триплетного состояния комплекса, состоящего из двух атомов углерода, расположенных в соседних узлах решетки кремния, и межузельного атома кремния, образующего связи с этими атомами углерода. На рис. 1 показаны также линии спектра при  $B \cong 323$  мТл, возникающего от центров со спином  $S = 1/2$  и  $g$ -фактором, близким к  $g \approx 2$ . Этот спектр состоит из плохо разрешенных линий и не был идентифицирован. Парамагнитных центров рекомбинации, в состав которых входили бы атомы водорода, приводящие к сверхтонкому расщеплению линий, обусловленному сверхтонким взаимодействием с ядрами водорода, обнаружено не было.

Все наблюдаемые спектры в облученном протонами кремнии исчезают при удалении путем травления поверхностного слоя толщиной  $\sim 1.5$  мкм. Это свидетельствует о том, что рассматриваемые парамагнитные центры рекомбинации локализованы в тонком слое вблизи облученной поверхности.

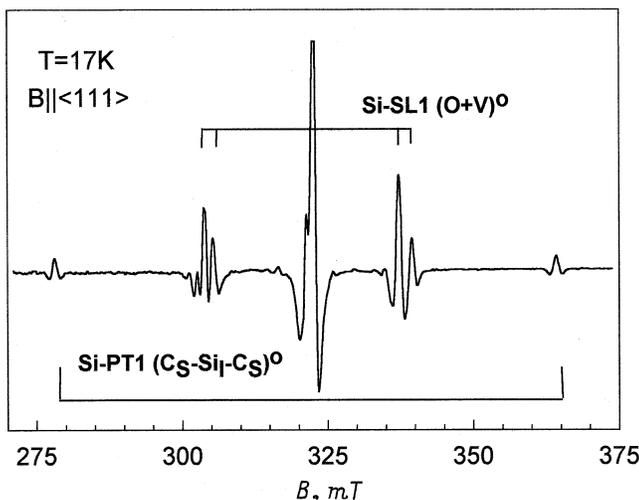


Рис. 1. Спектр СЗР-ЭПР, зарегистрированный при  $T = 17$  К в кремнии, облученном протонами с энергией 100 кэВ и дозой  $10^{13}$  см $^{-2}$ .

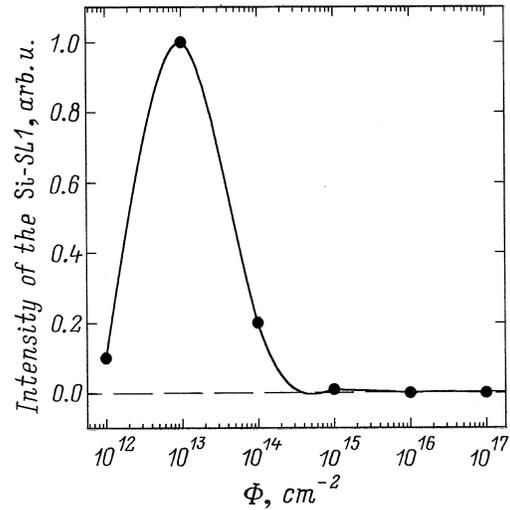


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектра Si-SL1 от дозы облучения протонами  $\Phi$ .

Обнаружено, что максимальная интенсивность всех спектров наблюдается в образцах, облученных протонами с дозой  $\Phi \sim 10^{13}$  см $^{-2}$ . В качестве примера на рис. 2 показана зависимость интенсивности спектра Si-SL1 от дозы облучения. Интенсивность спектров Si-SL1 и Si-PT1 при дозе облучения протонами  $\Phi \sim 10^{13}$  см $^{-2}$  соответствовала интенсивности этих спектров в таких же образцах кремния, облученных  $\gamma$ -квантами дозой  $\Phi_\gamma \sim 10^{14}$  см $^{-2}$ . Это позволяет оценить по порядку величины количество дефектов, ответственных за возникновение спектров Si-SL1 и Si-PT1. Скорость введения радиационных дефектов,  $k$ , при  $\gamma$ -облучении не превышает  $10^{-3}$  см $^{-1}$  [1], тогда количество дефектов в образце объемом  $V \sim 10^{-2}$  см $^{-3}$  будет  $N = k\Phi V \sim 10^8$ . Спектры ЭПР от такого числа дефектов легко регистрируются методом спин-зависимой рекомбинации. При увеличении дозы облучения  $\gamma$ -квантами до  $10^{17}-10^{18}$  см $^{-2}$ , когда число дефектов растет, интенсивность СЗР-ЭПР спектров уменьшается и возникают обычные спектры ЭПР [7,8].

В облученном протонами кремнии наблюдается более резкое уменьшение интенсивности СЗР-ЭПР спектров с увеличением дозы облучения, чем в  $\gamma$ -облученном кремнии, и обычные спектры ЭПР А-центров и углеродных комплексов  $C_S-Si-C_S$  не наблюдаются. В образцах, облученных дозами протонов порядка  $10^{17}$  см $^{-2}$ , возникает изотропная линия ЭПР с  $g$ -фактором 2.0055, соответствующая неупорядоченным областям и оборванным связям на поверхности кремния. При этом изменение состояния облученной поверхности наблюдается визуально по эффекту блистеринга поверхности, т.е. отслаиванию чешуек кремния после высокодозной имплантации.

При облучении кремния протонами с энергией  $\sim 100$  кэВ РД образуются в тонком слое вблизи облучаемой поверхности  $\sim 1$  мкм, что для образцов, ис-

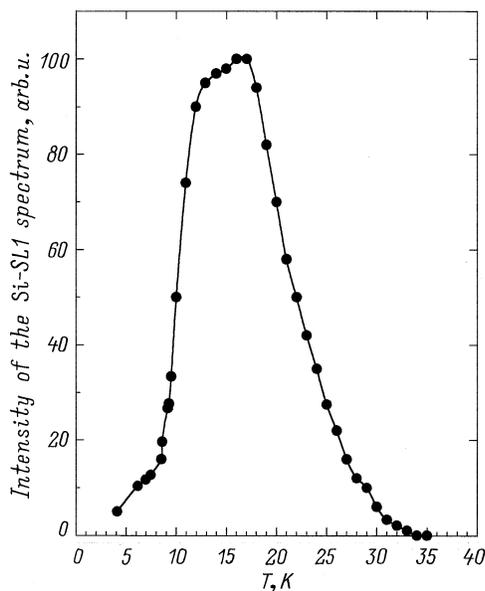


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектра Si-SL1 от температуры  $T$ .

пользованных в экспериментах, соответствует объему  $V \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ . Количество парамагнитных центров рекомбинации в образце, облученном дозой  $\Phi \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , оцененное выше путем сравнения интенсивности спектров в образцах, облученных протонами и  $\gamma$ -квантами, оказалось порядка  $\sim 10^8$ , что существенно меньше числа имплантированных атомов водорода  $N(\text{H} = \Phi S \sim 3 \cdot 10^{12})$  (здесь  $S \approx 0.3 \text{ см}^2$  — площадь облученной поверхности образца). Это позволяет предположить, что основная часть РД пассивирована водородом и они не являются парамагнитными. с увеличением дозы облучения рост числа дефектов, содержащих кислород и углерод, ограничен двумя причинами. Во-первых, количество таких дефектов не может превосходить количество примесных атомов кислорода и углерода, концентрация которых в кремнии, выращенном методом Чохральского, порядка  $10^{18}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Число таких атомов в облученном протонами слое будет  $\sim 3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{11}$ , что сравнимо с числом имплантированных атомов водорода при дозах облучения порядка  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Второй причиной ограничения роста количества, например, А-центров или углеродных комплексов  $\text{C}_5\text{-Si}_l\text{-C}_5$  является преобразование их в более сложные дефекты [1]. Таким образом, максимальное количество А-центров и комплексов  $\text{C}_5\text{-Si}_l\text{-C}_5$  в облученном протонами слое не будет превосходить величину  $\sim 10^{12}$ . Количество же атомов водорода увеличивается пропорционально дозе облучения  $\Phi$  и при  $\Phi \sim 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$  на несколько порядков будет превосходить количество А-центров и комплексов  $\text{C}_5\text{-Si}_l\text{-C}_5$ . Из этого можно сделать вывод, что резкое уменьшение интенсивности спектра Si-SL1 (см. рис. 2) и такое же уменьшение интенсивности спектра Si-PT1 с ростом дозы облучения при

$\Phi > 10^{13} \text{ см}^{-2}$  связано с захватом А-центрами и комплексами  $\text{C}_5\text{-Si}_l\text{-C}_5$  атомов водорода, что приводит к пассивации и исчезновению парамагнетизма этих дефектов.

В облученном протонами кремнии СЗР-ЭПР спектры наблюдаются в интервале температур  $4 \div 35 \text{ К}$  и имеют одинаковую температурную зависимость интенсивности линий. Температурная зависимость интенсивности спектра Si-SL1 показана на рис. 3. Максимальная интенсивность спектров достигается при температурах  $12 - 18 \text{ К}$ . Такое поведение спектров при изменении температуры существенно отличается от температурных зависимостей спектров Si-SL1 и Si-PT1, детектируемых с помощью спин-зависимой рекомбинации, в таком же кремнии, облученном электронами с энергией 1 МэВ или  $\gamma$ -квантами, когда радиационные дефекты образуются во всем объеме кристалла. В этом случае спектры Si-SL1 и Si-PT1 наблюдаются в диапазоне температур  $4 - 140 \text{ К}$ , причем уменьшение интенсивности спектра Si-PT1 при увеличении температуры от 30 до 140 К носит немонокотный характер и имеет несколько максимумов. Такое различие температурных зависимостей интенсивности спектров ЭПР может быть связано с различными условиями спин-зависимой рекомбинации фотовозбужденных носителей, генерируемых светом в объеме кристалла, через дефекты, равномерно распределенные по объему, и через дефекты, локализованные вблизи облученной протонами поверхности. В последнем случае существенную роль в процессах спин-зависимой рекомбинации, по-видимому, должна играть температурная зависимость диффузионной длины фотовозбужденных носителей и разность в положении уровней Ферми в объеме кристалла и в приповерхностном слое, содержащем радиационные дефекты. Эти вопросы будут исследованы в отдельной работе.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые методом спин-зависимой рекомбинации зарегистрированы спектры ЭПР возбужденных триплетных состояний А-центров и углеродных комплексов в тонком приповерхностном слое кремния, облученного протонами с энергией  $\sim 100 \text{ кэВ}$ . Установлены оптимальные условия регистрации спектров СЗР-ЭПР в кремнии  $p$ -типа, выращенном методом Чохральского, соответствующие дозам облучения  $\Phi \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и температурам наблюдения  $T \sim 12 - 18 \text{ К}$ . Обнаруженное резкое уменьшение интенсивности спектров при увеличении дозы облучения протонами выше  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  может быть обусловлено пассивацией А-центров и углеродных комплексов водородом.

Авторы выражают благодарность Б.П. Захарчене и Р. Лайхо за полезные обсуждения результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 97-02-18062 и при частичной поддержке целевой Научно-технической программы "Перспективные технологии и устройства микро- и наноэлектроники" Министерства науки и технологий РФ, проект № 02.04.330.89.1.2.

## Список литературы

- [1] *Вопросы радиационной технологии полупроводников.* Под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, СО АН СССР, 1980).
- [2] V.V. Kozlovski, V.N. Lomasov, L.S. Vlasenko. *Rad. Eff.*, **106**, 37 (1988).
- [3] *Радиационные процессы в технологии материалов и изделий электронной техники*, под ред. В.В. Козловского и В.С. Иванова (М., Энергоатомиздат, 1997).
- [4] H. Lütgemeier, K. Schnitzke. *Phys. Lett., A*, **25**, 232 (1967).
- [5] В.А. Ботвин, Ю.В. Горелкинский, В.О. Сигле, М.А. Чуби-сов. *ФТП*, **6**, 1683 (1972).
- [6] Ю.В. Горелкинский, Н.Н. Невинный. *Письма ЖТФ*, **13**, 105 (1987).
- [7] Л.С. Власенко, М.П. Власенко, В.А. Храпцов, В.Н. Лома-сов. *ЖЭТФ*, **91**, 1037 (1986).
- [8] Л.С. Власенко, В.А. Храпцов. *Письма ЖТФ*, **11**, 909 (1985).
- [9] L.S. Vlasenko. *Proc. 20th Int. Conf. Phys. Semicond.*, ed. by E.V. Anastassakis and J.D Joannopoulos (Thessaloniki, Greece, 1990) p. 714.
- [10] K.L. Brower. *Phys. Rev. B*, **4**, 1968 (1971).

Редактор В.В. Чалдышев

## Detection of paramagnetic recombination centers in silicon irradiated by protons

L.S. Vlasenko, M.P. Vlasenko, V.A. Kozlov,  
V.V. Kozlovskii\*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia  
\* State Technical University,  
195251 St.Petersburg, Russia

**Abstract** The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of recombination centers localized at thin ( $\sim 1$  mkm) layer near the surface of *p*-type Czochralski grown silicon single crystals irradiated by 100 keV protons were detected by a spin dependent recombination technique. EPR spectra of the excited triplet states of the oxygen + vacancy complexes (*A*-centers) and complexes containing two substitution carbon atoms and one interstitial silicon atom ( $C_S-Si_I-C_S$ ) were found. The dependence of the intensity of these EPR spectra on the dose of proton irradiation shows a maximum at the dose about  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  followed by fast drop of the intensity when the dose of irradiation is increased. It can be explained by hydrogen passivation of dangling bonds of the radiation defects.