

М.М. КРАСЬКО

Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03650; e-mail: krasko@iop.kiev.ua)

**ВПЛИВ ДОМІШКИ ОЛОВА
НА ДЕГРАДАЦІЮ ПРОВІДНОСТІ В *n*-КРЕМНІЇ
ПРИ ЕЛЕКТРОННОМУ ОПРОМІНЕННІ**

УДК 621.315.592

*Експериментально досліджено та проаналізовано вплив ізовалентної домішки олова на зміну концентрації вільних електронів у *n*-Si, вирощеному за методом Чохральського (Cz), опроміненому електронами з енергією 1 МеВ. Встановлено, що домішка олова прискорює деградацію провідності в опроміненому *n*-Si. Показано, що це прискорення є значним у більш високоомних зразках, а у низькоомних зразках швидкості видалення вільних електронів в обох матеріалах майже зрівнюються. Цей факт пояснюється відмінністю у ефективностях утворення основних компенсуючих радіаційних дефектів у *n*-Si з Sn (комплексів SnV і VP) та *n*-Si без Sn (головним чином комплексів VP) залежно від концентрації фосфору в зразках.*

Ключові слова: кремній, електронне опромінення, ізовалентна домішка олова

1. Вступ

Дана робота є продовженням досліджень, які розпочато нами в [1], по впливу ізовалентної домішки олова на зміну інтегральних параметрів опроміненого *n*-Si. Це питання залишилось практично поза увагою на фоні інтенсивних досліджень власне радіаційного дефектоутворення в *n*-Si з Sn (див. літературу в [1]). Найбільш чутливими параметрами в кремнії до дії опромінення є час життя нерівноважних та концентрація основних носіїв заряду. В попередній нашій роботі [1] наведено результати досліджень по впливу Sn на зміну часу життя нерівноважних носіїв заряду в опроміненому γ -квантами ^{60}Co *n*-Si. Метою даної роботи було дослідити вплив Sn на радіаційну деградацію провідності (зміну концентрації вільних електронів) *n*-кремнію при опроміненні електронами з енергією 1 МеВ. Така інформація є важливою як для пошуку методу підвищення радіаційної стійкості кремнієвих приладів, так і для вдосконалення радіаційної технології у їх виробництві.

2. Експеримент

В експерименті було використано зразки *n*-кремнію, леговані оловом у процесі вирощування із розплаву (Cz *n*-Si(Sn)), а також контрольні до них зразки Cz *n*-Si з подібними концентраціями кисню [O], вуглецю [C] та фосфору [P] (див. табл. 1).

Зразки опромінювали електронами з енергією 1 МеВ при кімнатній температурі на імпульсно-прискорювачі електронів (тривалість імпульсу $t_p = 3,3$ мкс, шпаруватість $s = 10^3$, середня інтенсивність потоку електронів $J_e \approx 3 \cdot 10^{12}$ електрон/(см²с)).

Із початкових (лінійних) ділянок залежностей зміни концентрації вільних електронів від дози електронного опромінення визначали константу деградації провідності k_n :

$$n = n_0 - k_n \Phi, \quad (1)$$

де n_0 , n – концентрація вільних електронів до і після опромінення відповідно; Φ – доза опромінення. Значення k_n використовувались для порівня-

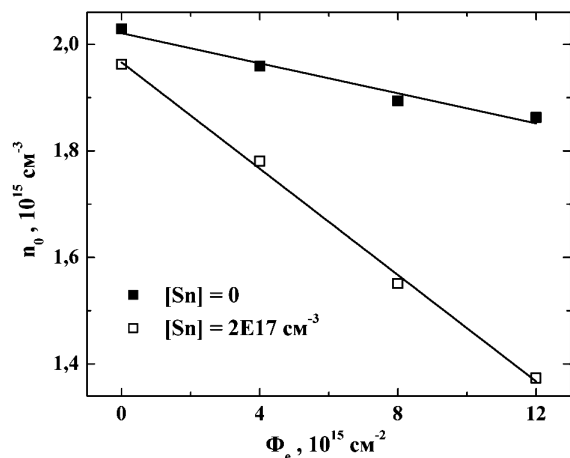


Рис. 1. Залежності концентрації вільних електронів у зразках *n*-Si від дози опромінення 1 МеВ електронами

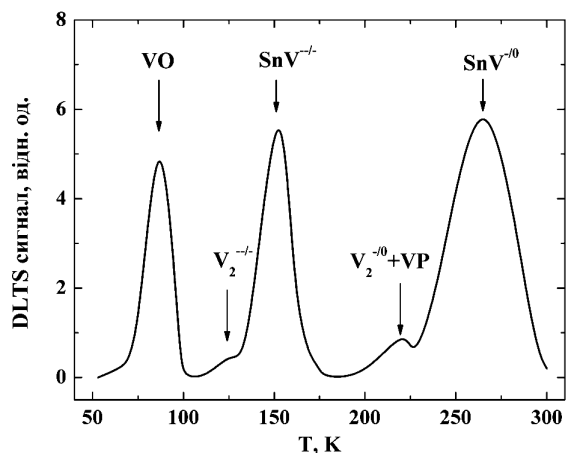


Рис. 2. Спектр DLTS для опроміненого 1 МеВ електронами *n*-Si(Sn) ($\Phi_e = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)

ння та аналізу впливу Sn на ефективність видалення вільних електронів в опроміненому *n*-Si. Концентрацію вільних електронів у зразках визначали за допомогою ефекту Холла до і після кожного кроку опромінення. Спектр та ефективність утворення радіаційних дефектів, відповідальних за де-

Таблиця 1

Зразок	[Sn], 10^{17} cm^{-3}	[O], 10^{17} cm^{-3}	[C], 10^{16} cm^{-3}	[P], 10^{15} cm^{-3}
<i>n</i> -Si(Sn)	2	~6	~7	~2
<i>n</i> -Si	0	~7	<7	~2

градацію провідності, було визначено за допомогою методу DLTS.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Експериментальні результати

На рис. 1 наведено залежності зміни концентрації вільних електронів при кімнатній температурі в *n*-Si(Sn) і контрольному до нього *n*-Si від дози опромінення електронами. Бачимо, що в опроміненому *n*-Si(Sn) видалення носіїв відбувається набагато швидше, ніж у контрольному *n*-Si. Експериментальне значення константи деградації концентрації вільних електронів $k_n = \Delta n / \Phi$, визначене із залежностей на рис. 1, для *n*-Si(Sn) становить $(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ і для для *n*-Si без Sn $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Така суттєва відмінність у значеннях k_n для обох матеріалів має бути зумовлена відмінністю у складі і (або) ефективностях утворення радіаційних дефектів, відповідальних за деградацію провідності. На рис. 2 наведено спектр DLTS для опроміненого 1 МеВ електронами *n*-Si(Sn). Позначення дефектів, відповідальних за піки на рис. 2, їх енергії активації перезарядки (E_a) і ефективності утворення (η) наведено в табл. 2. Цей спектр є типовим для опромінених зразків *n*-Si, які леговані Sn [2–4]. По-перше, на спектрі спостерігаються піки добре відомих акцепторних радіаційних дефектів, які наявні в *n*-Si без Sn: VO центрів, двозарядного $V_2^{-/-}$ і однозарядного $V_2^{-/0}$ (плюс VP центри) станів дивакансій. По-друге, що важливо, спектр опроміненого *n*-Si(Sn) містить два додаткові рівні, які належать подвійному акцепторному центру SnV. Для захоплення електронів на ці рівні в *n*-Si існують енергетичні бар'єри $\sim 0,08 \text{ eV}$, і тому SnV має електронні рівні з енергіями $E_c - 0,214 \text{ eV}$ для $\text{SnV}^{-/-}$ і $E_c - 0,501 \text{ eV}$ для $\text{SnV}^{-/0}$ [2, 3]. Крім того, як видно з табл. 2, наявність в кремнії олова з концентрацією $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ зменшує вдвоє ефективність утворення основних вакансійних дефектів VO і VP центрів порівняно з контрольним матеріалом за рахунок утворення SnV.

Отже, зменшення концентрації вільних електронів у *n*-Si(Sn) при електронному опроміненні (рис. 1) відбувається внаслідок їх захоплення на акцепторні VO, VP, V_2 та SnV центри. Тоді вивраз для оцінки константи деградації концентрації

Таблиця 2

Зразок	Дефект	E_a , eВ	η , 10^{-2} см $^{-1}$	k_n , 10^{-2} см $^{-1}$ (розрахунок)	k_n , 10^{-2} см $^{-1}$ (розрахунок)	k_n , 10^{-2} см $^{-1}$ (експеримент)
<i>n</i> -Si	VO	0,17	8	0,2	~1,2	1,3±0,2
	V ₂ ^{---/-}	0,23	0,1	0,02		
	V ₂ ^{-/0}	0,42	0,1	0,1		
	VP	0,42	0,43	0,86		
<i>n</i> -Si(Sn)	VO	0,17	4,1	0,1	~5,4	5,3±0,5
	V ₂ ^{---/-}	0,23	0,1	0,02		
	SnV ^{---/-}	0,29	4,1	0,5		
	V ₂ ^{-/0}	0,42	0,1	0,1		
	VP	0,42	0,27	0,55		
	SnV ^{-/0}	0,58	4,1	4,1		

вільних електронів буде мати такий вигляд:

$$k_n = \frac{\Delta n}{\Phi} = \frac{d[\text{VO}]}{d\Phi} f_{\text{VO}^{-/0}} + \frac{d[\text{SnV}]}{d\Phi} (f_{\text{SnV}^{-/0}} + f_{\text{SnV}^{---/-}}) + \frac{d[\text{V}_2]}{d\Phi} (f_{\text{V}_2^{-/0}} + f_{\text{V}_2^{---/-}}) + 2 \frac{d[\text{VP}]}{d\Phi} f_{\text{VP}^{-/0}}, \quad (2)$$

де f – функція заповнення центрів електронами, а множник 2 враховує, що VP центр видаляє із зони провідності два електрони. В *n*-Si з $n_0 = 2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ рівень Фермі при кімнатній температурі має положення $E_c - 0,25$ eВ. Тому, по суті, тільки для VO, двозарядних станів V₂ та SnV треба врахувати заповнення електронами.

За допомогою виразу (2) та експериментальних даних із табл. 2 було визначено константу деградації вільних електронів окремо для кожного дефекту та їх сумарний внесок як для *n*-Si(Sn), так і для контрольного *n*-Si. Результати наведено також в табл. 2. Бачимо, що:

– експериментально отримані значення k_n задовільно збігаються з розрахунковими; в *n*-Si без Sn основними компенсуючими радіаційними дефектами виступають комплекси VP;

– в *n*-Si(Sn) основні компенсуючі радіаційні дефекти – це комплекси SnV. При цьому основний внесок (близько 80–90%) в зміну концентрації електронів в *n*-Si(Sn) вносить SnV^{-/0} за рахунок глибокого розташування в забороненій зоні кремнію;

– домішка Sn прискорює деградацію провідності в опромінену *n*-Si, оскільки ефективність утворення основних компенсуючих радіаційних дефектів в *n*-Si(Sn) (комплексів SnV) є на порядок більшою, ніж в *n*-Si без Sn (комплексів VP).

3.2. Аналіз впливу Sn на швидкість видалення рівноважних носіїв заряду в опромінену *n*-Si(Sn)

У нашій роботі [1] було показано, що в залежності від значення n_0 деградація часу життя в γ -опромінену *n*-Si(Sn) може відбуватися як швидше, так і повільніше по відношенню до контрольного *n*-Si. Проаналізуємо і порівняємо поведінку k_n в *n*-Si з і без Sn в тому самому інтервалі концентрацій вільних електронів $n_0 \sim 10^{13}$ – 10^{16} см $^{-3}$, що і в роботі [1]. Змінюючи n_0 ми змінюємо заповнення електронами рівнів радіаційних дефектів та, відповідно, їх відносний внесок у процес видалення носіїв. Значення n_0 визначається рівнем легування фосфором, тому зміна концентрації фосфору впливає також на процеси захоплення вакансій атомами кисню, фосфору та олова. Вирази для кінетики утворення комплексів VO, VP та SnV в опромінену Cz *n*-Si(Sn) нами було отримано в [1]. Тепер, для коректності у розрахунках врахуємо, що стаціонарна концентрація вакансій визначається також фосфором, а не тільки реакціями вакансій з атомами кисню та олова, концентрації яких більші. Тоді вирази для кінетики утворення комплексів VO, VP

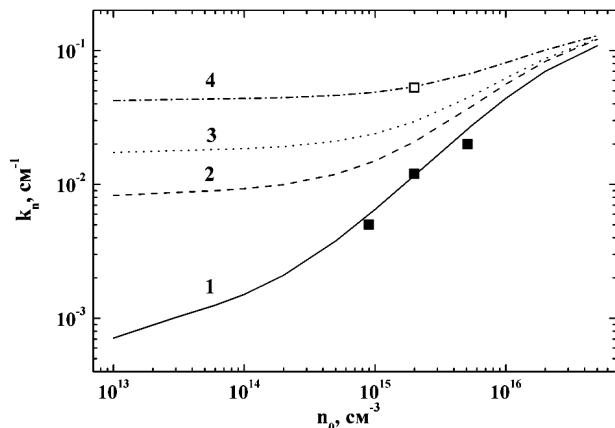


Рис. 3. Залежності k_n від n_0 для опроміненого 1 MeV електронами n -Si з різною концентрацією Sn: 1 – 0; 2 – $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 3 – $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 4 – $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Суцільні криві – розрахунок, точки – експеримент

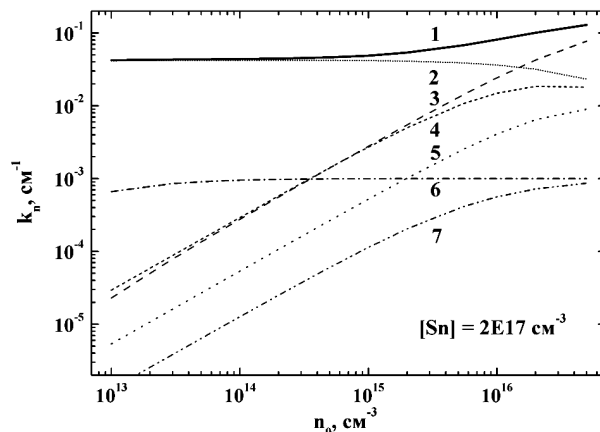


Рис. 5. Розрахункові залежності k_n від n_0 для опроміненого 1 MeV електронами n -Si(Sn). Залежність (1) – сумарний внесок складових: 2 – $\text{SnV}^{-/0}$; 3 – VP; 4 – $\text{SnV}^{- - / -}$; 5 – VO; 6 – $\text{V}_2^{-/0}$; 7 – $\text{V}_2^{- - / -}$

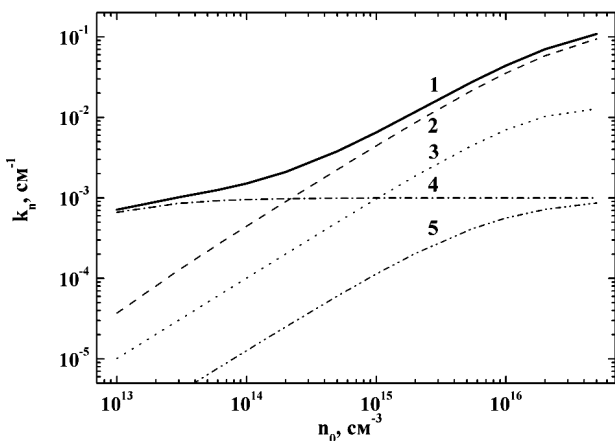


Рис. 4. Розрахункові залежності k_n від n_0 для опроміненого 1 MeV електронами n -Si. Залежність (1) – сумарний внесок складових: 2 – VP; 3 – VO; 4 – $\text{V}_2^{-/0}$; 5 – $\text{V}_2^{- - / -}$

та SnV в опроміненому Cz n -Si(Sn) будуть мати такий вигляд:

$$\frac{d[\text{VO}]}{dt} = \lambda_V \left(1 + \frac{\chi_{\text{SnV}}[\text{Sn}]}{\chi_{\text{VO}}[\text{O}]} + \frac{\chi_{\text{VP}}[\text{P}]}{\chi_{\text{VO}}[\text{O}]} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{VP}]}{dt} = \lambda_V \left(1 + \frac{\chi_{\text{VO}}[\text{O}]}{\chi_{\text{VP}}[\text{P}]} + \frac{\chi_{\text{SnV}}[\text{Sn}]}{\chi_{\text{VP}}[\text{P}]} \right)^{-1}, \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{SnV}]}{dt} = \lambda_V \left(1 + \frac{\chi_{\text{VO}}[\text{O}]}{\chi_{\text{SnV}}[\text{Sn}]} + \frac{\chi_{\text{VP}}[\text{P}]}{\chi_{\text{SnV}}[\text{Sn}]} \right)^{-1}, \quad (5)$$

де λ_V – швидкість генерації вакансій при опромінуванні, χ_{VO} , χ_{VP} , χ_{SnV} – константи реакцій утворення комплексів VO, VP та SnV відповідно.

Залежності $k_n(n_0)$ для опроміненних n -Si та n -Si(Sn) наведено на рис. 3, а на рис. 4 і 5 показано окремо внесок кожного дефекту в деградацію провідності для цих матеріалів. Розрахункові залежності на рис. 3–5 було отримано за допомогою виразу (2), де ефективності утворення конкретних типів дефектів визначалися із виразів (3)–(5). При цьому параметри: співвідношення констант реакцій утворення дефектів $\chi_{\text{SnV}}/\chi_{\text{VO}} \approx 3$, $\chi_{\text{VP}}/\chi_{\text{VO}} \approx 20$, ефективність генерації вільних вакансій $\lambda_V \approx (8-8,5) \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, було визначено із експерименту (табл. 2).

З рис. 3 бачимо, що:

1) в досліджуваному діапазоні n_0 константа деградації провідності k_n змінюється набагато сильніше в n -Si без Sn (більш ніж два порядки, крива 1) порівняно з n -Si(Sn) (приблизно в два рази в n -Si з $[\text{Sn}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, крива 4). При цьому на залежностях для n -Si(Sn) присутні ділянки, де k_n практично не залежить від n_0 ($k_n \approx \text{const}$). Діапазон цих ділянок визначається концентрацією олова. Наприклад, $k_n \approx \text{const}$ для n -Si з $[\text{Sn}] = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (крива 4) при $n_0 < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а для n -Si з $[\text{Sn}] = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (крива 1) при $n_0 < 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$;

2) в n -Si(Sn) деградація провідності при електронному опроміненні відбувається швидше, ніж в n -Si без Sn. Ця відмінність є значною у висо-

коомних зразках. Коли концентрація вільних електронів $n_0 > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, то швидкості видалення вільних електронів в обох матеріалах стають близькими, і це відбувається раніше в зразках з меншою концентрацією олова.

Наведені вище особливості деградації провідності в нелегованому і легovanому оловом *n*-Si можна пояснити, якщо проаналізувати відносний внесок кожного радіаційного дефекту, який компенсує провідність цих матеріалів (рис. 4 і 5). З рис. 4 видно, що в *n*-Si без Sn майже в усьому інтервалі зміни n_0 основними компенсуючими радіаційними дефектами є комплекси VP (за винятком значень $n_0 < 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, де домінуючим є внесок однозарядного стану дивакансій $V_2^{-/0}$). Із (2) отримуюмо, що в опромінену 1 MeV електронами *n*-Si з концентрацією фосфору більшою за $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ швидкість видалення вільних електронів буде визначатись таким чином:

$$k_n \approx 2 \frac{d[VP]}{d\Phi}. \quad (6)$$

В *n*-Si(Sn) основними компенсуючи радіаційними дефектами є комплекси SnV (рис. 5). При цьому в *n*-Si([Sn] = $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (коли $n_0 < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) внесок SnV $^{-/0}$ в зміну концентрації електронів становить не менше 90 % (крива 2). Це відбувається тому, що рівень SnV $^{-/0}$ розміщений практично посередині забороненої зони кремнію і повністю заповнений електронами. Для цього випадку із виразу (2) отримуюмо, що

$$k_n \approx \frac{d[SnV]}{d\Phi}. \quad (7)$$

Коли $n_0 > 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, то відносний внесок SnV $^{-/0}$ зменшується на фоні збільшення внесків VP (крива 3) і SnV $^{--/-}$ (крива 4).

Іншими словами (див. вирази (6) і (7)), насамперед ефективності утворення відповідних радіаційних дефектів визначають поведінку залежностей $k_n(n_0)$ для опромінених *n*-Si та *n*-Si(Sn). На рис. 6 показано як змінюються ефективності утворення η основних компенсуючих радіаційних дефектів в опромінених *n*-Si([Sn] = $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (крива 1 – SnV, крива 3 – VP) і *n*-Si (крива 2 – VP) з різною концентрацією вільних електронів n_0 . Порівнюючи рис. 6 з рис. 4 і 5 бачимо, що у більш високоомній області ($n_0 < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) $(\eta_{SnV} + \eta_{VP})_{Sn} \gg (\eta_{VP})_{Sn=0}$ і $(\eta_{SnV})_{Sn} \gg (\eta_{VP})_{Sn}$, тому деграда-

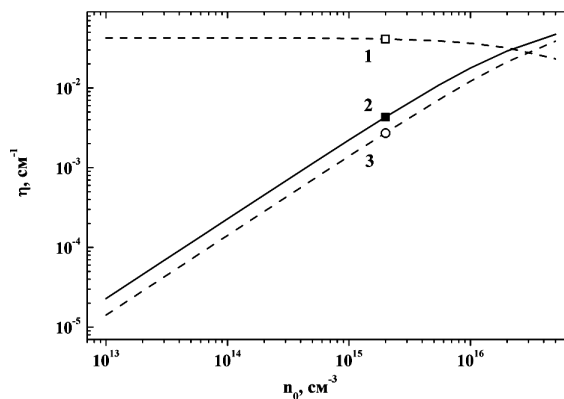


Рис. 6. Ефективності утворення основних компенсуючих радіаційних дефектів η від n_0 в опромінених 1 MeV електронами *n*-Si([Sn] = $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (крива 1 – SnV, крива 3 – VP) і контрольному *n*-Si (крива 2 – VP). Суцільні криві – розрахунок за формулами (4) і (5), точки – експеримент

ція провідності при електронному опроміненні відбувається набагато швидше в *n*-Si(Sn). У низькоомному матеріалі ($n_0 > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) за рахунок великої концентрації фосфору різко зростає η_{VP} як в легovanому оловом (рис. 6, крива 3), так і контрольному (рис. 6, крива 2) *n*-Si. При цьому $(\eta_{SnV} + \eta_{VP})_{Sn} \approx (\eta_{VP})_{Sn=0}$ і $(\eta_{SnV})_{Sn} \leq (\eta_{VP})_{Sn}$ і значення k_n в обох матеріалах стають близькими. Зрозуміло, що зміна концентрації Sn в *n*-Si приведе до зміни η_{SnV} (див. вираз (5)) та відповідно внеску комплексів SnV у деградацію провідності при опроміненні.

4. Підсумок

Експериментально досліджено та проаналізовано вплив ізовалентної домішки Sn на зміну концентрації вільних електронів в Cz *n*-Si, опромінену електронами з енергією 1 MeV. Встановлено, що домішка олова прискорює деградацію провідності в опромінену *n*-Si. Показано, що ця відмінність є значною у більш високоомних зразках, а у низькоомних зразках швидкості видалення вільних електронів в обох матеріалах майже зрівнюються. Це зумовлено тим, що у високоомному матеріалі ($n_0 < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) ефективність утворення основних компенсуючих радіаційних дефектів в *n*-Si з Sn (комплексів SnV) є набагато більшою, ніж в *n*-Si без Sn (головним чином комплексів VP). У низькоомному матеріалі ($n_0 > 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) за рахунок великої концентрації фосфору різко зростає ефективність утворення комплексів VP (і відповід-

но їх відносний внесок у деградацію провідності) як у легovanому оловом, так і контрольному n -Si. Це пояснює чому значення k_n в обох матеріалах стають близькими.

1. М.М. Красько, УФЖ **57**, 1162 (2012).
2. A. Nylandsted Larsen, J.J. Goubet, P. Mejlholm, J. Sherman Christensen, M. Fanciulli, H.P. Gunnlaugsson, G. Weyer, J. Wulf Petersen, A. Resende, M. Kaukonen, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, B.G. Svensson, J.L. Lindström, and S. Dannefaer, Phys. Rev. B **62**, 4535 (2000).
3. J.J. Goubet, J. Sherman Christensen, P. Mejlholm, and A. Nylandsted Larsen, in *Proc. 2-st ENDEASD Workshop*, edited by C. Claeys (Kista-Stockholm, Sweden, 2000), p. 137.
4. M.L. David, E. Simoen, C. Claeys, V. Neimash, M. Kras'ko, A. Kraitchinskii, V. Voytovych, A. Kabaldin, and J.F. Barbot, J. Phys.: Condens. Matter. **17**, S2255 (2005).

Одержано 04.10.12

Н.Н. Красько

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ОЛОВА
НА ДЕГРАДАЦИЮ ПРОВОДИМОСТИ В n -Si
ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Резюме

Экспериментально исследовано и проанализировано влияние изовалентной примеси олова на изменение концентрации свободных электронов в Cz n -Si, облученном электро-

нами с энергией 1 МэВ. Обнаружено, что примесь олова ускоряет деградацию проводимости в облученном n -Si. Показано, что это ускорение является значительным в более высокоомных образцах, а в низкоомных образцах скорости удаления свободных электронов в обоих материалах практически сравниваются. Этот факт объясняется отличием в эффективностях образования основных компенсирующих радиационных дефектов в n -Si(Sn) (комплексов VP и SnV) и n -Si без Sn (главным образом комплексов VP) в зависимости от концентрации фосфора в образцах.

М.М. Кras'ko

INFLUENCE OF TIN IMPURITY
ON DEGRADATION OF CONDUCTIVITY
IN ELECTRON-IRRADIATED n -Si

S u m m a r y

The influence of an isovalent tin impurity on the electron concentration in Cz n -Si irradiated with 1-MeV electrons has been studied both experimentally and theoretically. It is found that the Sn impurity leads to the acceleration of the conductivity degradation in electron-irradiated n Si. The effect is more pronounced in high-resistance samples, whereas the rates of electron removal from low-resistance ones are almost identical in both materials. This fact can be explained by the difference between the formation efficiency of main compensating radiation-induced defects in n -Si doped with Sn (SnV and VP complexes) and undoped n -Si (mainly, VP complexes), which depends of the concentration of phosphorus in the samples.