

## ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ КОНФИГУРАЦИЙ ДИВАКАНСИЙ В КРЕМНИИ

*А.П. Долголенко*

*Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев, Украина*

*E-mail: odolgolenko@kinr.kiev.ua факс +38(044)525-44-63*

Исследованы высокоомные образцы p-Si ( $p_{00} = 1,63 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) и n-Si ( $n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), выращенные методом бестигельной зонной плавки, после облучения быстрыми нейтронами реактора при 320 К и изотермического или изохронного отжига. Определены энергетические уровни дивакансии в трех зарядовых состояниях в зависимости от конфигурации. Приведены новые значения энергетических уровней дивакансии и А-центра при их модификации фоновыми примесями. Обосновывается рост концентрации дырок в валентной зоне кремния в результате образования акцепторного уровня, принадлежащего гексавакансии.

### ВВЕДЕНИЕ

Облучение ядерными частицами является эффективным методом исследования в физике твердого тела. ИК-спектроскопия, EPR, DLTS и эффект Холла стали основными методами исследования радиационных дефектов в кремнии. Хотя полосы поглощения межузельного кислорода  $1106 \text{ см}^{-1}$  и А-центра  $830 \text{ см}^{-1}$  были определены с помощью ИК-спектроскопии, тем не менее, А-центр ( $\text{VO}_i$ ) был обнаружен по температурной зависимости концентрации носителей [1]. При EPR-исследованиях была установлена стабильная конфигурация А-центра [2, 3]. Для описания комплекса кислород-вакансия были предложены две модели. Первая – описывает А-центр как дефект с акцепторным уровнем около  $E_c - 0,17 \text{ эВ}$  [2]. На основе данных магнитной спектроскопии в работе [4] установлено, что А-центр является амфотерным дефектом с акцепторным уровнем  $E_c - 0,17 \text{ эВ}$  и донорным уровнем вблизи  $E_c - 0,76 \text{ эВ}$ . Чтобы объяснить амфотерный характер А-центра, автор [5] предложил рассматривать его как двухвалентный центр, связанный в пары. В работе [6] проводились измерения тепловой скорости эмиссии и захвата электронов на образцах с Schottky-барьером и на p-i-n-диодах на уровень  $E_c - 0,17 \text{ эВ}$ . Измерение электронного захвата на образцах с Schottky-барьером показало присутствие двух уровней, имеющих различную скорость захвата, но неразличимые скорости эмиссии. А-центры имеют быструю скорость захвата электрона и температурно-независимое сечение  $\sim 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ . Медленные центры захвата в образцах с Schottky-барьером обладают энтальпией энергии активации сечения захвата электрона на отрицательно заряженный акцепторный уровень, равный  $(0,09 \pm 0,015) \text{ эВ}$ . В случае отжига при  $277 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4,5 ч этот дефект исчезал. Так же, как и А-центр, концентрация этого дефекта не зависит от энергии электронного облучения (в противоположность дивакансии). EPR-спектры (Si-G7 и Si-G6) были расшифрованы как два зарядовых состояния дивакансии –  $\text{V}_2^-$  и  $\text{V}_2^+$  [7]. Тем не менее, корреляция между EPR и ИК-спектроскопией дивакансии отсутствует. Предпринято много попыток определить структуру и электрофизические свойства радиационных дефектов в таком модельном полупроводнике, как кремний.

Продолжается обсуждение электронной и геометрической структур дивакансии, А-центра и других радиационных дефектов. Неопределенность положений энергетических уровней дивакансии в различных зарядовых состояниях в запрещенной зоне кремния составила  $0,03 \dots 0,05 \text{ эВ}$ . Одной из причин этого является модификация уровней дивакансии фоновыми примесями кислорода, углерода и водорода в образцах кремния [8]. Авторы работы [9] определили энергетический спектр уровней дефектов в р-типе кремния, облученном электронами с энергией в интервале  $1 \dots 100 \text{ МэВ}$ :  $E_v + 0,21$ ;  $E_v + 0,28$ ;  $E_v + 0,35$ ;  $E_v + 0,45 \text{ эВ}$ . Скорость введения уровней радиационных дефектов ( $E_c - 0,22$ ;  $E_v + 0,21$ ;  $E_v + 0,35$ ) от энергии быстрых электронов, рассчитанная согласно теории смещения атомов, пропорциональна второй степени введения вакансий. Это свидетельствует в пользу принадлежности этих уровней дивакансии. Метод молекулярных орбиталей полностью подтвердил результаты метода функционала плотности о двухъянном потенциале дивакансии в нейтральном и заряженных состояниях в кремнии [10]. Расчёт разностей энергии между абсолютным и метастабильным минимумами адиабатических энергий для  $\text{V}_2^0$  составил  $0,07 \text{ эВ}$ . В работе сравнивается известное значение энергии фотовозбуждения в полосе  $3,9 \text{ мкм}$  ( $0,32 \text{ эВ}$ ) с энергией перезарядки положительно заряженной дивакансии  $\text{V}_2^+ \rightarrow \text{V}_2^0$ . Экспериментальное значение оказалось слегка ниже  $\sim 0,06 \text{ эВ}$ . Таким образом, к настоящему времени стала очевидна необходимость уточнения электронных уровней дивакансий и А-центров в запрещенной зоне кремния.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Высокоомные образцы p-Si ( $p_{00} = 1,63 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) и n-Si ( $n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), выращенные методом бестигельной зонной плавки, были облучены различными флюенсами быстрых нейтронов реактора при температуре 320 К. Облучение проводилось в горизонтальном канале водо-водяного реактора ВВР-М (поток нейтронов  $\sim 1 \cdot 10^{10} \text{ н}^\circ \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) флюенсом  $2,0 \cdot 10^{14} \dots 1,25 \cdot 10^{15} \text{ н}^\circ \cdot \text{см}^{-2}$ . Поток быстрых нейтронов был определен пороговым детектором  $^{32}\text{S}$  с точностью 10 % и приведен к энергии нейтронов, начиная примерно со 100 кэВ. Измерения проводи-

мости и постоянной Холла были выполнены методом Van der Pauw на квадратных образцах размером  $10 \times 10 \times 1$  мм компенсационным способом с точностью 3 %. Контакты создавались втиранием алюминия на шлифованную поверхность кремния.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены температурные зависимости эффективной концентрации дырок в валентной зоне p- и n-Si, облученных быстрыми нейтронами реактора, после изохронного отжига длительностью 60 мин при различных температурах.

На рис. 2 и 3 представлены изменения концентрации дырок в кремнии при изохронном и изотермическом отжигах образцов соответственно. Полученные результаты расчетов показаны в табл. 1–3.

### СТАТИСТИКА ЗАПОЛНЕНИЯ ДОНОРНЫХ И АКЦЕПТОРНЫХ СОСТОЯНИЙ ДЕФЕКТОВ В p-Si

Рассмотрим полупроводник p-Si, легированный атомами бора с некомпенсированной концентрацией  $N_a$ , в области температур от комнатной до температуры жидкого азота. Пусть быстрые нейтроны равномерно создают точечные дефекты донорного типа (кроме области скопления дефектов) с концентрацией  $N_d < N_a$ , а также вводят дефекты акцепторного типа. Будем считать p-Si невырожденным ( $N_a < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ). Тогда при повышении температуры образца p-Si от 77 К будем иметь некоторую концентрацию дырок в валентной зоне за счет теплового возбуждения дырок с уровня  $E_d$  как в проводящей матрице  $p_1(T, \Phi)$ , так и в области пространственного заряда кластеров дефектов  $P_3(T, \Phi)$ . Из решения квадратичного уравнения, которое вытекает из условия электронейтральности [11], получим температурную зависимость концентрации дырок в образце:

$$p_1(T, \Phi, E_d) = \frac{1}{2} \left( N_a - \frac{N_d(\Phi)}{\lambda} - p_{11}(E_d) \right) \times \left( \sqrt{1 + \frac{4N_a p_{11}(E_d)}{\left( N_a - \frac{N_d(\Phi)}{\lambda} - p_{11}(E_d) \right)^2}} + 1 \right),$$

$$p_{11}(E_d) = g N_V(T) \exp \left( - \frac{E_d}{\lambda k T} \right), \quad (1)$$

где  $g = 2$  – фактор вырождения донорного уровня в p-Si;  $N_d(\Phi)$  – концентрация радиационно введенных донорных дефектов после облучения флюенсом  $\Phi$ ;  $p_{11}(E_d)$  – концентрация дырок в валентной зоне p-Si, когда уровень Ферми совпадает с уровнем  $E_d$  в проводящей матрице или эффективным уровнем  $E_d/\lambda$  в пространственно-заряженной области кластера дефектов.

Аналогично при повышении температуры образца p-Si от 77 К будем иметь некоторую концентрацию дырок в валентной зоне за счет теплового возбуждения их с акцепторного уровня  $E_a$  как в прово-

дящей матрице  $p_0(T, \Phi)$ , так и в области пространственного заряда кластеров дефектов  $P_4(T, \Phi)$ :

$$p_0(T, \Phi, E_a) = \frac{1}{2} p_{11}(E_a) \left( \sqrt{1 + \frac{4N_a(\Phi)}{p_{11}(E_a)}} - 1 \right),$$

$$p_{11}(E_a) = g_1 N_V(T) \exp \left( - \frac{E_a}{\lambda k T} \right), \quad (2)$$

где  $g_1 = 0,5$  – степень вырождения акцепторного уровня в p-Si;  $N_a(\Phi)$  – концентрация радиационно введенных акцепторных дефектов после облучения флюенсом  $\Phi$ .

Если донорные и акцепторные дефекты расположены в проводящей матрице p-Si, то  $\lambda = 1$ , а если в области пространственного заряда кластеров –  $\lambda = 1,2$ . Анализ температурных зависимостей  $p_{эф}(T, \Phi)$  показал, что лучшее их описание в зависимости от  $T$  и  $\Phi$  получим, предположив наличие дефектов в области пространственного заряда кластеров с эффективным уровнем  $E_a/\lambda$ , которые компенсируют экранирующее действие мелких акцепторов. Здесь  $E_a$  – энергетическое положение этого же дефекта в проводящей матрице p-Si. Тогда дополнительная концентрация дырок в валентной зоне проводящей матрицы образца p-Si равна  $p = p_0 + p_1$ , а дополнительная концентрация экранирующих центров в областях пространственного заряда кластеров дефектов –  $P_2 = P_4 + P_3$ . На рис. 1 приведены рассчитанные, согласно уравнениям (1), (2), температурные зависимости эффективной концентрации дырок в валентной зоне p-Si после облучения образцов различными флюенсами быстрых нейтронов реактора при некоторых температурах изохронного отжига.

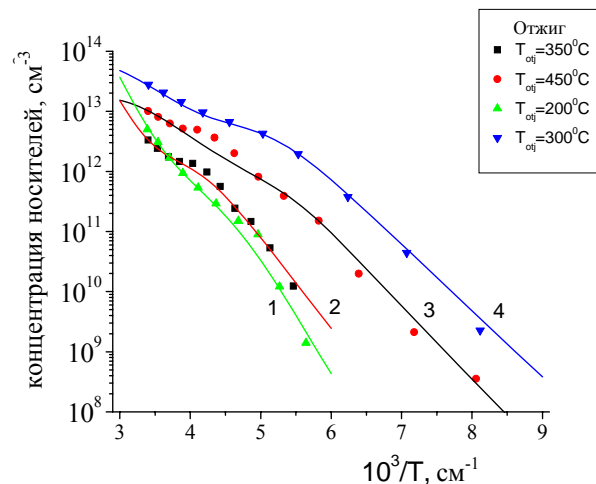


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации носителей ( $n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ;  $p_{00} = 1,63 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) в n- и p-Si, облученных быстрыми нейтронами реактора ( $\Phi_1 = 1,25 \cdot 10^{15} \text{ н}^\circ \cdot \text{см}^{-2}$ ;  $\Phi_2 = 2,0 \cdot 10^{14} \text{ н}^\circ \cdot \text{см}^{-2}$ ), соответственно после отжига длительностью 60 мин при температуре: 1 – 200 °C; 2 – 350 °C; 3 – 450 °C; 4 – 300 °C; точки – эксперимент; линии – расчёт

Параметры расчета радиационных дефектов показаны в табл. 1. Предполагалось, что в случае отсутствия статистического взаимодействия между уровнями радиационных дефектов концентрацию носителей в проводящей матрице p-Si можно определить, если вычислить суммарную концентрацию дырок  $\sum_i p_i(T, \Phi, E_i)$ , которые будут поставляться в валентную зону при ионизации акцепторных и донорных уровней:

$$p(T, \Phi) = \sum_i p_i(T, \Phi, E_i) - p_{00} + N_D(\Phi), \quad (3)$$

где  $i=3$  – присутствуют в проводящей матрице один акцепторный и два донорных уровня дефектов;  $p_{00}$  – концентрация дырок в p-Si до облучения;  $N_D(\Phi)$  – концентрация самого глубокого донорного уровня.

Концентрацию экранирующих центров в областях пространственного заряда кластеров дефектов можно определить согласно уравнениям (1) и (2) при  $\lambda = 1,2$ :

$$P_2(T, \Phi) = \sum_i P_{2i}(T, \Phi, E_i) - p_{00} + \frac{N_D(\Phi)}{\lambda}, \quad (4)$$

где  $i=3$  – в области пространственного заряда кластера и проводящей матрице присутствуют один акцепторный и два донорных уровня дефектов;  $N_D(\Phi)$  – концентрация акцепторного радиационного дефекта. Так как образцы после облучения прошли термический отжиг, то в n-Si кластеры дефектов уже отождились, а в p-Si после отжига при 200 °C отсутствуют области пространственного заряда. Поэтому учитывать долю непроводящего объема, используя уравнение (4), не имеет смысла. Описа-

ние температурной зависимости концентрации дырок в образцах кремния после облучения и последующего изохронного отжига было выполнено согласно уравнениям (1)–(3) при  $\lambda = 1$ . Энергетические положения в запрещенной зоне (ЗП) кремния радиационных дефектов и их концентраций представлены в табл. 1. Уровни  $E_v + 0,21$  и  $E_v + 0,365$  наблюдаются в равной концентрации, что свидетельствует о нахождении этого дефекта в одном и том же зарядовом состоянии. Так как  $E_v + 0,21$  (0/+)  
– это положение в запрещенной зоне кремния положительно заряженной дивакансии, тогда  $E_v + 0,365$  и  $E_v + 0,20$  – это положение  $V_2(0/+)$  в первой и второй конфигурациях соответственно. В области температур 230...250 К дивакансии меняют конфигурацию: экспериментальное значение концентрации дырок в валентной зоне лежит выше теоретической кривой. При повышении температуры на образце дырки, освободившись с уровня  $E_v + 0,21$  эВ, обладают энергией, недостаточной, чтобы быть захваченными на уровень  $E_v + 0,365$  эВ. Нейтральный уровень дивакансии  $E_v + 0,45$  эВ согласно теоретическим расчетам [10] должен отличаться на 0,07 эВ от нейтрального уровня дивакансии  $E_v + 0,53$  эВ в первой конфигурации. В нашем случае эта энергетическая разница равна 0,08 эВ. Нейтральный уровень дивакансии  $E_v + 0,45$  эВ во второй конфигурационной яме подвержен реакции перезарядки  $V_2^0 \rightarrow V_2^- + V_2^+$ , т. е. выступает как обычный рекомбинационный центр, который выше комнатной температуры захватывает электроны, а ниже 292 К – дырки, так что энергия при захвате дырки возрастает на 0,01...0,02 эВ. Уровни различных зарядовых состояний дивакансии в кремнии в зависимости от конфигурации  $Q_1$  или  $Q_2$  представлены в табл. 2.

Таблица 1

Параметры расчёта концентрации и энергетического положения уровней в запрещённой зоне кремния после облучения и изохронного отжига образцов

$\Phi, \text{н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$	$n_0, p_{00}, \text{см}^{-3}$	$E_v + E_d, \text{эВ}$	$N_d, \text{см}^{-3}$	$T_{\text{анн}}, \text{°C}$	Примечание
–	–	0,365	$1,7 \cdot 10^{13}$	–	–
–	–	0,283	$6,0 \cdot 10^{11}$	450	(0,365+0,20)/2
–	–	0,215	$1,7 \cdot 10^{13}$	–	–
$1,25 \cdot 10^{15}$	$1,19 \cdot 10^{14}$	0,47	$9,83 \cdot 10^{12}$	–	–
–	–	0,28	$2,40 \cdot 10^{13}$	350	–
–	–	0,45	$7 \cdot 10^{14}$	–	(0,70+0,20)/2
–	–	–	–	–	–
–	–	0,365	$6,5 \cdot 10^{13}$	300	–
–	–	0,203	$6,5 \cdot 10^{13}$	–	–
$2,0 \cdot 10^{14}$	$1,63 \cdot 10^{11}$	0,46	$9,0 \cdot 10^{12}$	–	–
–	–	0,365	$1,2 \cdot 10^{12}$	200	–
–	–	0,45	$1,2 \cdot 10^{14}$	–	(0,70+0,20)/2

Таблица 2

Энергетическое положение уровней дивакансии в различном зарядовом состоянии в кремнии в зависимости от атомной конфигурации

Атомная конфигурация	$E_c - E_a, \text{эВ}$		$E_v + E_d, \text{эВ}$		$\Delta E, \text{эВ}$
	=/–	–/0	0/+	0/0	
$D_{3d}$	0,261	0,426	0,365	0,53	0,165
$C_{2h}$	0,17	0,42	0,20	0,45	0,25

Из таблицы видно, что при захвате электрона на уровень дивакансии в первой конфигурации энергия уровня увеличивается на 0,165 эВ, а во второй конфигурации – на 0,250 эВ. Таким образом, в отрицательном и дважды отрицательном зарядовых состояниях положения уровней дивакансии во второй конфигурации равны соответственно  $E_c - 0,42$  эВ и  $E_c - 0,17$  эВ.

Нейтральный уровень дивакансии в первой конфигурации также может выступать как рекомбинационный центр в n-Si. При флюенсе облучения  $\sim 10^{13}$  н<sup>0</sup>·см<sup>-2</sup> положение уровня Ферми в кластерах и в проводящей матрице n-Si выравнивается. При понижении температуры образца уровень Ферми движется к середине запрещенной зоны, как и в случае собственного кремния [12]. Температурная зависимость концентрации носителей описывается наклоном  $E_c - 0,62$  эВ. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый уровень, который служит рекомбинационным центром в кремнии, принадлежит дивакансии.

При полном перекрытии кластеров дефектов дивакансии будут находиться в нейтральном зарядовом состоянии. При понижении температуры электроны из зоны проводимости будут захватываться на нейтральный уровень  $V_2^0$ . При этом уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны, что означает, что и дырки из валентной зоны захватываются на этот уровень ( $V_2^- + e^+$ ). Для глубоких уровней необходим учет температурного изменения энергий ионизации, которое должно коррелировать с изменением ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g^0 = 1,20$  эВ:

$$\Delta E_T = \Delta E_0 - \alpha T \frac{\Delta E_0}{\Delta E_g^0}.$$

Здесь  $\Delta E_0 = 0,62$  эВ – глубина залегания уровня, экстраполированная к 0 К,  $\alpha = -2,4 \cdot 10^{-4}$  эВ/град ( $\alpha$  – температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны кремния);  $T = 270$  К – расположение центра перезарядки  $E_c - 0,62$  эВ. Тогда  $\Delta E_T = E_c - 0,59$  эВ =  $E_v + 0,53$  эВ. Получим таким образом глубину рекомбинационного уровня  $E = E_c - 0,59$  эВ, который расположен в нижней половине запрещенной зоны кремния:  $E_{V_2^0} = E_v + 0,53$  эВ. Так как концентрация дивакансий самая высокая, то наблюдается уровень дивакансии в нейтральном зарядовом состоянии в первой конфигурационной потенциальной яме.

Медленные центры захвата электрона в области температур перезарядки А-центра  $E_c - 0,17$  эВ были подробно исследованы в работе [6]. Показано, что скорость их введения не зависит от энергии электронного облучения, но эти дефекты отжигаются при 277 °С. Дивакансии отжигаются в том же температурном интервале, но скорость их введения зависит от энергии электронного облучения. Вспомним, что эти дефекты с медленным захватом электронов наблюдались на образцах с барьером Schottky. В таких структурах следует учитывать наличие

большого количества дефектов вблизи поверхности кремния (в особенности вакансий). Ввиду высокой концентрации вакансий вблизи поверхности, велика вероятность радиационной вакансии образовать дивакансию, объединившись с вакансией вблизи поверхности. Поэтому скорость введения дивакансии в образцах с барьером Schottky уже не будет зависеть от энергии электронного облучения. Медленный захват электрона на отрицательно заряженный уровень дивакансии ( $V_2^{-1}$ ) в первой конфигурации начинается при более высокой температуре на образце, когда энергетически выгодно дивакансии в кремнии изменить конфигурацию перед захватом второго электрона. Следовательно, будет наблюдаться процесс с сечением захвата, зависящим от температуры. «Электронные» характеристики дефектов могут существенным образом изменяться при изменении конфигурации или заряда на них. Захват электрона на акцепторный уровень вакансионного дефекта ведет к увеличению его энергии на  $\Delta E = 0,33/\xi$ , где  $\xi$  – число вакансий в дефекте [8]. В случае амфотерных бистабильных дефектов

$$n = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)}{2kT}\right), \quad (5)$$

где  $N_C$  – плотность состояний в зоне проводимости [13].

Величина  $1/2$  отражает одновременность процесса рекомбинации через оба центра. В нашем случае дважды отрицательная дивакансия может находиться в различных конфигурациях:  $V_2^{2-}$  ( $E_c - 0,26$  эВ) – в первой и  $V_2^{2-}$  ( $E_c - 0,17$  эВ) – во второй. Разность обусловлена тем, что захват электрона на акцепторное состояние  $V_2^{2-}$  ( $E_c - 0,17$  эВ) затруднен, поскольку переход в это состояние связан с необходимостью изменения конфигурации, а энергетические затраты в этом случае составили  $W_{21}^0 - W_{12}^0 = 0,08$  эВ [6].

## ПРЕДЕЛЬНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ УРОВНЯ ФЕРМИ В КРЕМНИИ

Впервые предельное положение  $E_v + 0,39$  эВ было измерено в высокоомных образцах p-Si с низким содержанием кислорода [14]. В некотором интервале доз облучения уровень Ферми (от начального  $E_v + 0,42$  эВ) после увеличения концентрации дырок до  $2,4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> сохранялся на  $E_v + 0,39$  эВ. Можно предположить, что такую концентрацию дырок в p-Si может поставлять при  $\gamma$ -облучении и комнатной температуре только акцепторный уровень  $E_v + 0,42$  эВ межузельного атома кремния ( $I_{Si}$ ) [8], который совместно с донорным уровнем  $E_v + 0,36$  эВ дефекта  $C_iO_i$  обеспечивает закрепление уровня Ферми в некотором интервале доз облучения. Когда начальная концентрация дырок в p-Si была выше  $2,4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения концентрация дырок в образцах p-Si уменьшалась. Такое поведение можно понять, так как бор является эффективным центром захвата межузельных атомов кремния при  $\gamma$ -облучении. При облучении кремния высокоэнергетическими ядер-

ными частицами предельное положение  $E_v + 0,476$  эВ объяснялось участием акцепторного уровня дивакансии  $E_v + 0,425$  эВ и донорного уровня  $E_v + 0,25$  эВ в некотором интервале доз облучения [15]. В действительности донорного уровня дивакансии  $E_v + 0,25$  эВ не существует, а дивакансия является двухъямным дефектом с нейтральным уровнем  $E_v + 0,53$  эВ в первой конфигурации и  $E_v + 0,45$  эВ во второй. При высоком уровне облучения образцы кремния становятся близкими к собственному, т.е. уровень Ферми будет находиться на нейтральном уровне дивакансии  $E_v + 0,53$  эВ в первой конфигурации. При малых флюенсах облучения при условии преимущественного введения дивакансий за счет меньшей деформации решетки кремния реализуется ситуация, когда энергетически выгодно, чтобы часть дивакансий находилась во второй конфигурации, что обеспечивает экспериментально наблюдаемое положение уровня Ферми при комнатной температуре  $E_v + 0,476$  эВ в некотором интервале доз облучения p-Si [15].

### ОТЖИГ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Описать отжиг можно при помощи уравнений, подобных тем, которые применяются в химической кинетике. Характерной особенностью процесса отжига первого порядка есть то, что каждый дефект отжигается или увеличивает свою концентрацию независимо от других дефектов. Вакансионного типа дефекты отжигаются при аннигиляции с подвижными дефектами межузельного типа. Если дефект подвижен при некоторой температуре, то его исчезновение может быть связано с взаимодействием со стоком и образованием термически более стабильного дефекта. Исчезновение  $P^i$  – концентрации дефектов вследствие процесса отжига первого порядка – можно определить через константу скорости  $K_i$ . Накопление  $P^j$  таких стабильных дефектов до максимальной концентрации  $P_m^j$  определяют через константу скорости  $K_j$ :

$$\frac{dP^i}{dt} = -K_i P^i, \quad \frac{dP^j}{dt} + K_j(P^j - P_m^j) = 0. \quad (6)$$

Обычно константа скорости

$$K_{i,j} = A^{i,j} \exp(-E_a^{i,j} / kT),$$

где  $A^{i,j}$  – частотные факторы;  $E_a^{i,j}$  – энергия активации процесса;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $i, j$  – количество каналов отжига и накопления дефектов соответственно.

Радиационные дефекты типа VO, V<sub>2</sub> стабильны при комнатной температуре, когда I, I<sub>2</sub> уже подвижны. При более высоких температурах VO, V<sub>2</sub> сами начинают мигрировать и захватываются на стоки (O<sub>i</sub>, C<sub>s</sub>) или объединяются в вакансионные агломераты. Проинтегрировав уравнения (6) и просуммировав разные каналы отжига или накопления дефектов, получим [16]

$$P(t) = \sum_{j=1}^k P_0^j \exp\left[-A^j t \exp(-E_a^j / kT)\right] + \sum_{i=1}^m P_m^i \left[1 - \exp\left(-A^i t \exp(-E_a^i / kT)\right)\right] - \sum_{i=1}^n P_{00}^i. \quad (7)$$

Последний член  $P_{00}^i$  связан с тем, что процесс отжига идет не до конца. Тут  $P_0^i$  – доля отжига концентрации дефектов в  $i$ -способе;  $P_m^j$  – доля накопления концентрации дефектов в  $j$ -способе;  $t$  – время отжига.

Образование более стабильного дефекта возможно, например, вследствие диссоциации другого дефекта или за счет процесса кластеризации подвижных дефектов. Расчет экспериментально измеренных концентраций дырок проводился при изохронном и изотермическом отжигах в высокоомных образцах n- и p-Si согласно уравнению (7) и представлен на рис. 2 и 3 в виде кривых (1, 2). В высокоомном образце p-Si наблюдались две стадии роста концентрации дырок с энергией активации  $E_1 = 0,91$  эВ и  $E_2 = 1,3$  эВ с соответствующими частотными факторами:  $\nu_1 = 8 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  и  $\nu_2 = 3 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ . В образце n-Si наблюдались две стадии роста концентрации дырок с энергиями активации  $E_1 = 1,3$  эВ и  $E_2 = 1,35$  эВ и одна стадия отжига  $E_3 = 1,3$  эВ с соответствующими частотными факторами:  $\nu_1 = 3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1,3 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 2,2 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ . При изотермическом отжиге  $E_1 = E_2 = 1,3$  эВ при  $T_1 = 300$  °C и  $T_2 = 325$  °C и с частотными факторами  $\nu_1 = 5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$  и  $\nu_2 = 2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ .

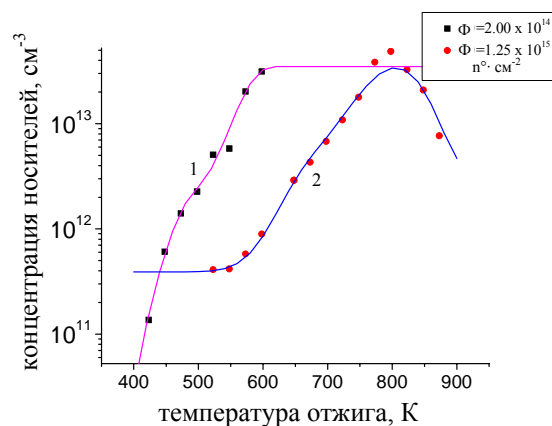


Рис. 2. Изменение концентрации дырок, измеренной при температуре  $T_1 = 260$  К и  $T_2 = 297$  К в кремнии, в зависимости от температуры отжига образцов, облучённых быстрыми нейтронами реактора флюенсами:  $\Phi_1 = 2,0 \cdot 10^{14} \text{ н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $\Phi_2 = 1,25 \cdot 10^{15} \text{ н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$ . Время отжига:  $t_1 = 120$  мин;  $t_2 = 60$  мин. Образцы:  $1 - p_{00} = 1,63 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ;  $2 - n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$

При отжиге кластеров дефектов концентрация дырок в валентной зоне p-Si будет расти за счет равномерного распределения дефектов в проводящей матрице. Наблюдаемая стадия  $E_1 = 0,91$  эВ – это

миграция межузельных атомов из кластеров дефектов. Межузельные атомы кремния обладают акцепторными уровнями  $E_c - 0,37$  эВ и  $E_v + 0,42$  эВ в запрещенной зоне кремния, которые ответственны за рост концентрации дырок до  $\sim 5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> в образцах p-Si. Энергию активации  $E = 1,3$  эВ обычно относят к миграции дивакансий, но акцепторный уровень дивакансии  $E_c - 0,425$  эВ не может обеспечить концентрацию дырок  $\sim 10^{14}$  см<sup>-3</sup> при экспериментальных дозах облучения образцов p-Si быстрыми нейтронами реактора.

Допустим, что отжиг дефекта ограничивается его диффузией на стоки. Такими стоками могут быть фоновые примеси в кремнии:  $C_s$ ,  $O_i$ , а также дефекты, образованные объединением дивакансий ( $V_4$ ) в процессе отжига. Тогда согласно теории реакций [17], ограниченных диффузией, константу скорости можно записать в виде  $K_{C_i} = 4\pi R_C D$ , где  $R_C$  – радиус взаимодействия дефекта, например,  $V_2$  со стоками  $O_i$  или  $V_4$ ;  $D$  – коэффициент диффузии дефекта. Пусть стоки в образце единичного объема занимают сферический объем радиуса  $R_a$ . Тогда  $R_a = (3/4\pi N_{Cm})^{1/3}$ . Тут  $N_{Cm}$  – концентрация стоков в единице объема образца. Среднее расстояние между атомами  $O_i$  или  $V_4$  равно  $d = \sqrt{2} R_a$ , а средний путь, который должны пробежать  $V_2$  до поглощения на стоки ( $V_4$ ,  $O_i$ ), равен  $L = d / \sqrt{2}$ . Таким образом, можно предположить, что средний путь диффузии на сток  $V_2$  или V-O равен «атомному» радиусу стока  $R_a$ .

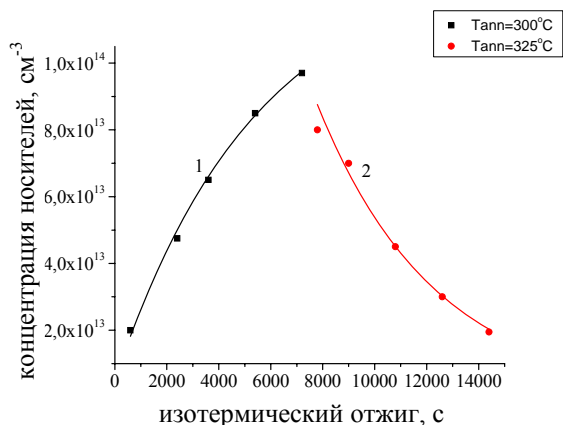


Рис. 3. Изменение концентрации дырок в p-Si ( $p_{00} = 1,63 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>) при изотермическом отжиге: 1 –  $T_1 = 300$  °C и 2 –  $T_2 = 325$  °C после флюенса облучения ( $\Phi_2 = 2,0 \cdot 10^{14}$  н° см<sup>-2</sup>) быстрыми нейтронами реактора. Время отжига при  $T_1$  и  $T_2$  равно 7200 с

Тогда в случае марковского процесса  $L = \sqrt{Dt}$ :

$$D = \frac{1}{t} \left( \frac{3}{4\pi N_{Cm}} \right)^{2/3}, \quad (8)$$

где  $t$  – время отжига [16].

Последовательную теорию диффузии контролируемых реакций в твердых телах разработал Вайт [18], рассмотрев и случай, когда в квазихимическое взаимодействие вступают атомы, которые имеют разные коэффициенты диффузии в твердом теле. В

нашем случае подвижным есть только один из компонентов взаимодействующих пар.

Если известна частота ( $\nu$ ) прыжков подвижного дефекта, то частотный множитель ( $D_0$ ) можно оценить так:  $D_0 = (2a^2 \nu) / 3\pi$ . Тут  $a = 5,43$  Å – постоянная решетки кремния. Если частоту прыжков ( $\nu$ ) подвижного дефекта невозможно определить, но концентрация стоков известна, то частотный множитель ( $D_0$ ) можно определить как  $D = D_0 \exp(-E_a / kT)$  согласно (8). Известно, что при температуре 50 % отжига дефекта при изохронном отжиге скорость последнего максимальна. Энергия активации отжига принималась равной энергии активации диффузии подвижного дефекта. При этом предполагается, что дефект проходит в среднем расстояние  $R_a$  при максимальной скорости своего исчезновения. При таком определении частотного фактора  $D_0$  в диффузионном приближении радиус захвата подвижного дефекта на сток при температуре максимальной подвижности дефекта будет обратно пропорционально зависеть от концентрации стоков и времени отжига. Предположим, что гексавакансия ( $V_6$ ) имеет мелкий акцепторный уровень  $E_c - 44,3$  МэВ не вблизи зоны проводимости, а вблизи валентной зоны [19]. При отжиге дивакансиям энергетически выгодно вначале объединиться в тетравакансии, а затем захватить еще одну дивакансию согласно реакции:  $V_4 + V_2 \rightarrow V_6$ . Можно предположить, что при флюенсе облучения  $1,25 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> и отжиге при температуре 643 К концентрация стоков составляла  $\sim 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Тогда радиус захвата тетравакансией подвижной дивакансии составляет 287 Å при времени отжига один час.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [8] предложена схема уровней собственных радиационных дефектов, которая базируется не только на литературных данных. Она учитывает следующие положения: (j) радиационные дефекты создают дополнительные уровни энергии электронов в запрещенной зоне, причем собственные дефекты в кремнии амфотерны; (jj) при захвате одного или второго электрона на акцепторные уровни дивакансии или димеждоузлия положение их в запрещенной зоне кремния изменяется на величину  $\Delta E_0 = (0,165 \pm 0,005)$  эВ, а в случае вакансий или междоузлий – это значение удваивается; (jjj) присоединение углерода к дивакансии повышает энергетическое положение акцепторных уровней дивакансии на величину  $\Delta E_1 = 0,035$  эВ и понижает энергию донорных уровней, а присоединение кислорода к дивакансии понижает энергию акцепторных уровней и повышает энергетическое положение донорных уровней дивакансии на величину  $\Delta E_2 = 0,06$  эВ [8]. Следует внести еще некоторые уточнения в модель модификации энергетических уровней радиационных дефектов. Присоединение межузельного атома кремния понижает энергетическое положение акцепторного уровня А-центра на 0,03 эВ и повышает энергию донорного уровня на 0,03 эВ. В слу-

чае присоединения к А-центру димеждоузлия энергетическое положение акцепторного уровня изменяется уже на 0,06 эВ аналогично модификации дива-

кансии атомом кислорода. Углерод модифицирует А-центры, так же как и дивакансии.

Таблица 3

Энергетическое положение в запрещённой зоне кремния уровней: А-центра, модифицированного  $I_{Si}$ ,  $I_{2Si}$ , H,  $I_2H$ ,  $C_i$ , и К-центра ( $V_2CO_i$ )

$VO_i$ , эВ	$VOH_{I_2}$ , эВ	$VOI_2$ , эВ	$VOI$ , эВ	$VOC$ , эВ	$VOH$ , эВ	$V_2CO_i$ , эВ	Зарядовое состояние
–	$E_C-0,045$	–	–	–	–	$E_C-0,310$	=/□
$E_C-0,175$	$E_C-0,310$	$E_C-0,235$	$E_C-0,205$	$E_C-0,140$	$E_C-0,250$	$E_C-0,450$	□/о
$E_C-0,470$	$E_V+0,545$	$E_C-0,470$	$E_C-0,470$	$E_C-0,470$	$E_V+0,545$	$E_V+0,530$	о/о
$E_V+0,355$	$E_V+0,280$	$E_V+0,415$	$E_V+0,385$	$E_V+0,320$	$E_V+0,220$	$E_V+0,390$	о/+
$E_V+0,060$	–	$E_V+0,180$	$E_V+0,120$	–	–	$E_V+0,250$	+/++
0,295	0,265	0,235	0,265	0,330	0,325	0,140	$\Delta E$ , эВ

В работе [20] сообщается об одновременном появлении двух дефектов с уровнями в запрещенной зоне кремния  $E_V + 0,35$  эВ и  $E_V + 0,38$  эВ при отжиге  $C_i$ -центров. Первый уровень не стабилен при комнатной температуре, и его исчезновение сопровождается дальнейшим ростом концентрации дефектов с уровнем  $E_V + 0,38$  эВ. Межузельный углеродный дефект возникает как продукт взаимодействия между атомом кремния и углеродом ( $C_s$ ) в узле. С- и Si-атомы размещаются вдоль  $\langle 001 \rangle$  направления, деля вакантный узел решетки кремния. Эта «split»-конфигурация является наиболее стабильной конфигурацией для  $C_i$  в кремнии. «Split»-конфигурация  $C_i$  взаимодействует с  $O_i$ , который тут же занимает вакантный узел, образуя дефект  $C_iVO_iI_{Si}$  ( $E_V + 0,35$  эВ). Эти дефекты исчезают при комнатной температуре после захвата еще одного межузельного атома кремния, образуя дефекты  $C_iVO_iI_{2Si}$  ( $E_V + 0,38$  эВ). Увеличение энергии этого донорного уровня на 0,03 эВ свидетельствует о захвате межузельного атома кремния, согласно модели модификации радиационных дефектов фоновыми примесями в Si:  $O_i$ ,  $C_i$ , CO, H [8]. При высоких дозах облучения положение уровня Ферми в кремнии равно  $E_V + 0,53$  эВ, т. е. уровень Ферми располагается на нейтральном уровне дивакансий в первой конфигурации. Так как при высоких дозах облучения в образцах кремния создаются сильные деформации решетки, можно предположить, что и модификация фоновыми примесями будет создавать локальные деформации около дивакансии, которая уже будет не способна переходить во вторую потенциальную яму. Поэтому уровни дивакансии в различных зарядовых состояниях могут быть модифицированы только в первой конфигурации. Известно, что янтеллеровское сжатие уровней амфотерных центров в кремнии приводит к тому, что радиационный дефект не изменяет положение своего уровня в нейтральном состоянии. Поэтому можно предположить, что при модификации уровней А-центров и дивакансий положение их нейтральных уровней останется прежним. В случае пассивирования водородом оборванных связей радиационных дефектов положение нейтрального уровня и А-центра и дивакан-

сии будет изменяться. В табл. 3 представлены энергетические положения А-центра, модифицированного межузельными атомами (углерода ( $C_i$ ), кремния ( $I_{Si}$ )) и димеждоузлем кремния с водородом (H) и без водорода. Полученные значения донорного уровня А-центра близки к значению  $E_C - 0,76$  эВ [4].

## ВЫВОДЫ

Определены энергетические уровни дивакансии в трех зарядовых состояниях в первой и второй конфигурациях. Энергетическая разница между нейтральными состояниями дивакансии в первой и во второй конфигурациях равна 0,08 эВ. Показано, что непрерывные изменения уровня Ферми от дозы облучения ядерными частицами определяются соотношением между концентрациями дивакансий в первой и во второй конфигурациях. Экспериментально уровень Ферми непрерывно изменяется от  $E_V + 0,476$  эВ до  $E_V + 0,53$  эВ. При больших дозах облучения уровень Ферми находится на нейтральном уровне дивакансии в первом конфигурационном состоянии  $E_V + 0,53$  эВ. Модификация уровней дивакансии и А-центра определяется видом фоновых примесей. Дивакансия подвержена модификации только в первой конфигурации. Рост концентрации дырок в кремнии определяется миграцией дивакансии на центр захвата в виде тетравакансии с образованием мелкого акцепторного уровня вблизи валентной зоны, принадлежащего вакансионному конгломерату, типа гексавакансии.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. H.J. Stein. *Radiation Effects in Semiconductors* // Eds. J.W. Corbett, G.D. Watkins. N.Y.: Gordon and Breach, 1971, p. 125-140.
2. G.D. Watkins and J.W. Corbett. Defects in irradiated silicon. I. Electron spin resonance of the Si-A-center // *Phys. Rev.* 1961, v. 121, N 4, p. 1001.
3. G. Bemski. Paramagnetic resonance in electron irradiated silicon // *J. Appl. Phys.* 1959, v. 30, N 8, p. 1195.
4. A.M. Frens et al. Observation of rapid direct charge transfer between deep defects silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1994, v. 72, p. 2939.

5. L.F. Makarenko. Do we know the energy levels of radiation defects in silicon // *Physica B*. 2001, v. 308-310, p. 465.
6. S.D. Brotherton and P. Bradley. Defect production and lifetime control in electron and  $\gamma$ -irradiation silicon // *J. Appl. Phys.* 1982, v. 53, N 8, p. 5720.
7. G.D. Watkins and J.W. Corbett. Defects in irradiated silicon: Electron paramagnetic resonance of the divacancy // *Phys. Rev.* 1965, v. 138, N 2A, p. 543.
8. A.P. Dolgolenko, P.G. Litovchenko, M.D. Varentsov, G.P. Gaidar, A.P. Litovchenko. Particularities of the formation of radiation defects in silicon with low and high concentration of oxygen // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2006, v. 243, N 8, p. 1842.
9. Т.А. Логвиненко, П.Ф. Лугаков, В.Д. Ткачев, В.В. Шуша. Дефекты структуры в кремнии, облученном быстрыми электронами // *Симпозиум «Радиационные дефекты в полупроводниках»*. Минск: Изд. БГУ им. Ленина, 1972, с. 87.
10. С.С. Моливер. Метод открытой оболочки для электронной структуры дивакансии кремния // *ФТП*. 1999, v. 41, N 3, p. 404.
11. A.P. Dolgolenko, I.I. Fishchuk. A-centres build-up kinetics in the conductive matrix of pulled n-type silicon with calculation of their recharges at defect clusters // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1981, v. 67, N 8, p. 407.
12. А.П. Долголенко, П.Г. Литовченко, М.Д. Варенцов, В.Ф. Ластовецкий, Г.П. Гайдар, А.П. Литовченко. Влияние методов выращивания и легирования на радиационную стойкость n-Si, облученного быстрыми нейтронами реактора // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, №4, с. 175-181.
13. А.Г. Никитина, В.В. Зуев. Бистабильные амфотерные центры в полупроводнике // *ФТП*. 2008, т. 42, №2, с. 141.
14. I.D. Konozenko, A.K. Semenyuk, V.I. Khivrich. Radiation defects created by  $^{60}\text{Co}$ -rays in n- and p-type Si of high-purity // *Phys. Stat. Sol.* 1969, v. 35 (2), p. 1043-1052; Radiation Defects in Si of High Purity // *Radiation Effects*. 1971, v. 8, p. 121-127.
15. А.П. Долголенко, М.Д. Варенцов, Г.П. Гайдар, П.Г. Литовченко. Скорость введения дефектов в зависимости от дозы облучения p-Si быстрыми нейтронами реактора // *Ядерная физика и атомная энергетика*. 2007, №2(20), с. 89-96.
16. А.П. Долголенко, М.Д. Варенцов, Г.П. Гайдар, П.Г. Литовченко. Термический отжиг кластеров и точечных дефектов в n-Si (Cz), облученном быстрыми нейтронами реактора // *Ядерная физика и атомная энергетика*. 2008, №2(24), с. 73.
17. И.И. Ясковец. *Теория реакций между точечными дефектами в твердых телах*: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. К., 1972, 21 с.
18. T.R. Waite. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions // *Phys. Rev.* 1957, v. 107, N 2, p. 463-470.
19. B. Hourahine, R. Jones, A.N. Safonov, S. Oberg, P.R. Briddon, S.K. Estreicher. Identification of the hexavacancy in silicon with the  $\text{B}_{80}^4$  optical center // *Phys. Rev. B*. 2000, v. 61, N 19, p. 12594.
20. Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, and T.B. Tashenov. New defect states in irradiated p-type silicon // *Phys. Lett. A*. 1990, v. 144, N 3, p. 198.

Статья поступила в редакцию 15.05.2012 г.

## ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ КОНФІГУРАЦІЙ ДИВАКАНСІЙ В КРЕМНІЇ

О.П. Долголенко

Досліджені високоомні зразки p-Si ( $p_{00} = 1,63 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ) і n-Si ( $n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), які вирощені методом безтигельної зонної плавки після опромінення швидкими нейтронами реактора при 320 К до і після ізотермічного та ізохронного відпалу. Визначено енергетичні рівні дивакансії в трьох зарядових станах в залежності від конфігурації. Приведено значення енергетичних рівнів дивакансії та А-центра після їхньої модифікації фоновими домішками. Обґрунтовується зростання концентрації дірок у валентній зоні кремнію за рахунок утворення дрібного акцепторного рівня, що належить гексавакансії.

## ELECTRONIC CONFIGURATIONS OF THE LEVELS OF DIVACANCIES IN SILICON

A.P. Dolgolenko

High-resistance samples p-Si ( $p_{00} = 1.63 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) and n-Si ( $n_0 = 1.19 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ), grown by the floating zone melting after irradiation with fast neutron reactor at 320 K after isothermal and isochronal annealing were studied. The energy levels of a divacancy in three charge states, depending on its configuration are determined. The values of the energy levels of divacancies and A-center after their modification background impurities are resulted. It is motivated the increase in the concentration of holes in the valence band of silicon by the formation of shallow acceptor levels belonging to hexavacancies.