

А. П. Долголенко

*Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев***КОНФИГУРАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДИВАКАНСИЙ В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ**

Исследованы высокоомные образцы p-Si ($p_0 = (1,63 - 7,09) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) 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. Определены энергетические уровни дивакансии в трех зарядовых состояниях в зависимости от ее конфигурации в кремнии. Рассмотрены эксперименты, которые можно объяснить как конфигурационные переходы дивакансии с большей дисторсии в меньшую и, наоборот, в кремнии и германии. Приведены значения энергетических уровней дивакансии и А-центра после их модификации фоновыми примесями.

Ключевые слова: кремний, германий, быстрые нейтроны, дивакансия.

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 междоузельного кислорода 1106 см^{-1} и А-центра 830 см^{-1} были определены с помощью ИК-спектроскопии, тем не менее, А-центр (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 А-центр 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-центр имеет 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 энергией активации $(0,08 \pm 0,015) \text{ эВ}$ сечения захвата электрона на акцепторный уровень с термической энергией активации $0,17 \text{ эВ}$. В случае отжига при $277 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4,5 ч этот дефект исче-

зал. Также 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 V_2^- и V_2^+ [7]. Тем не менее корреляция между EPR и ИК-спектроскопией дивакансии отсутствует. Предпринято очень много попыток определить структуру и электрофизические свойства радиационных дефектов в таком модельном полупроводнике, как кремний. Продолжается обсуждение электронной и геометрической структуры дивакансии, А-центра и других радиационных дефектов. Неопределенность положений энергетических уровней дивакансии в различных зарядовых состояниях в запрещенной зоне кремния составила $(0,03 \pm 0,05) \text{ эВ}$. И одной из причин 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 $1 \div 100 \text{ МэВ}$: $E_v + 0,21$, $E_v + 0,28$, $E_v + 0,35$, $E_v + 0,45 \text{ эВ}$. 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 подтвердил результаты метода функционала плотности и представление о двухъямном потенциале дивакансии в нейтральном и заряженных состояниях в кремнии [10]. Расчет разностей энергии между абсолютным и метастабильным минимумами адиабатических энергий для 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 $V_2^+ \rightarrow V_2^0$. Экспериментальное значение оказалось ниже $\sim 0,06$ эВ. В работе [11] экспериментально показано, что с увеличением концентрации германия в кремнии уровни радиационных дефектов как акцепторные, так и донорные понижают свою энергию в запрещенной зоне. Энергия Hubbard между уровнями дивакансии $V_2(=/-)$ и $V_2(-/0)$ при увеличении концентрации германия в кремнии сохраняется $\approx 0,2$ эВ. Дивакансия в отрицательно заряженном состоянии в верхней половине запрещенной зоны $Si_{1-x}Ge_x$ ($x < 0,25$) привлекательна для захвата электрона, а в нижней половине запрещенной зоны ($x > 0,25$) привлекательна для захвата дырки. Наблюдалось отсутствие непрерывности $\sim 0,07$ эВ в положении $V_2(-/0)$ уровня дивакансии, когда он пересекает середину запрещенной зоны. Таким образом, к настоящему времени стала очевидна необходимость уточнения электронных уровней дивакансий и А-центров в запрещенной зоне кремния и германия.

Цель работы: исследовать конфигурационные переходы дивакансии в кремнии и германии в зависимости от флюенса облучения быстрыми нейтронами реактора и отжига.

Экспериментальные результаты

Высокоомные образцы p-Si ($p_{00} = (1,63 - 7,09) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) 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 $1 \cdot 10^{10} \text{ н}^0 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) ($5,0 \cdot 10^{12} \div 1,25 \times 10^{15}$) $\text{н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$ флюенсом. Поток быстрых нейтронов был определен пороговым детектором ^{32}S с точностью 10 % и приведен к энергии нейтронов, начиная с ~ 100 кэВ. Измерения проводимости 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.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости эффективной концентрации дырок в валентной зоне p-Si, облученного различными дозами быстрых нейтронов реактора, после изохронного отжига длительностью (30 - 60) мин при различных температурах. Полученные результаты расчетов представлены в виде табл. 1 - 4).

Статистика заполнения донорных и акцепторных состояний дефектов в p-Si

Рассмотрим полупроводник p-Si, легированный атомами бора с нескомпенсированной 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 [12], 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 Φ ; $p_{11}(E_d)$ – концентрация дырок в валентной зоне p-Si, когда уровень Ферми совпадает с уровнем E_d в проводящей матрице или эффективным уровнем E_d/λ 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 проводящей 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 Φ .

Если донорные и акцепторные дефекты расположены в проводящей матрице p-Si, то $\lambda = 1$, а если в области пространственного заряда кластеров, то $\lambda = 1,2$. Анализ температурных зависимостей $p_{эф}(T, \Phi)$ показал, что лучшее их описание в зависимости от T и Φ получим, если предположим наличие дефектов в области пространственного заряда кластеров с эффективным уровнем E_a/λ , 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 представлены рассчитанные, согласно уравнениям (1) и (2), температурные зависимости эффективной концентрации дырок в валентной зоне p-Si после облучения образцов различными флюенсами быстрых нейтронов реактора при некоторых температурах изохронного отжига. 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

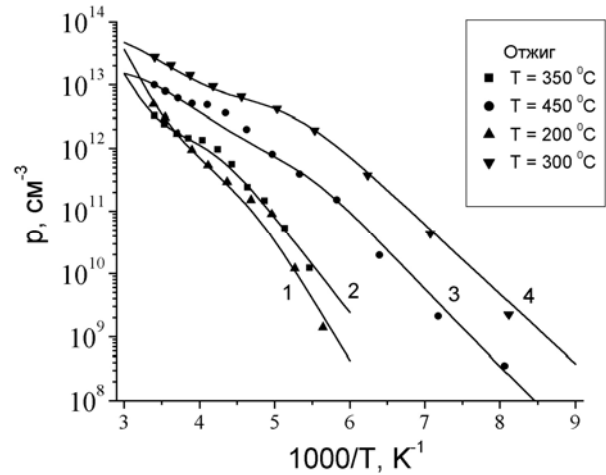


Рис. 1. Температурная зависимость концентрации носителей в n-, p-Si ($n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $p_0 = 1,63 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$), облученного быстрыми нейтронами реактора ($\Phi_1 = 1,25 \cdot 10^{15} \text{ н}^\circ \cdot \text{см}^{-2}$, $\Phi_2 = 2,0 \cdot 10^{14} \text{ н}^\circ \cdot \text{см}^{-2}$) соответственно после отжига при температуре: 1 - 200 °C; 2 - 350 °C; 3 - 450 °C; 4 - 300 °C. • - эксперимент; — расчет; отжиг – 60 мин.

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. Описание 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 кремния радиационных дефектов и их концентраций представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что уровни $E_v + 0,21$ и $E_v + 0,365$ наблюдаются в равной концентрации, что свидетельствует о том, что этот дефект находится 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 конфигурации соответственно. В области температур (230 ÷ 250) К дивакансии меняют конфигурацию: экспериментальное значение концентрации дырок в валентной зоне лежат 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

Таблица 1. Параметры расчета концентрации и энергетического положения уровней в запрещенной зоне кремния после облучения и изохронного отжига образцов

$\Phi, \text{н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$	$n_0, p_0, \text{см}^{-3}$	$E_v + E_d, \text{эВ}$	$N_d, \text{см}^{-3}$	$T_{\text{отж}}, \text{°C}$	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	$7,10^{14}$		$(0,70 + 0,20)/2$
		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	$1,2 \cdot 10^{14}$		$(0,70 + 0,20)/2$

$E_v + 0,53$ 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 элект-

троны, а ниже 292 К – дырки, так что энергия при захвате дырки возрастает на $(0,01 \div 0,02)$ эВ.

При других флюенсах облучения высокоомного кремния дивакансии после изохронного отжига $(200 - 325) \text{°C}$ переходят из первой во вторую конфигурацию даже при комнатной температуре (рис. 2).

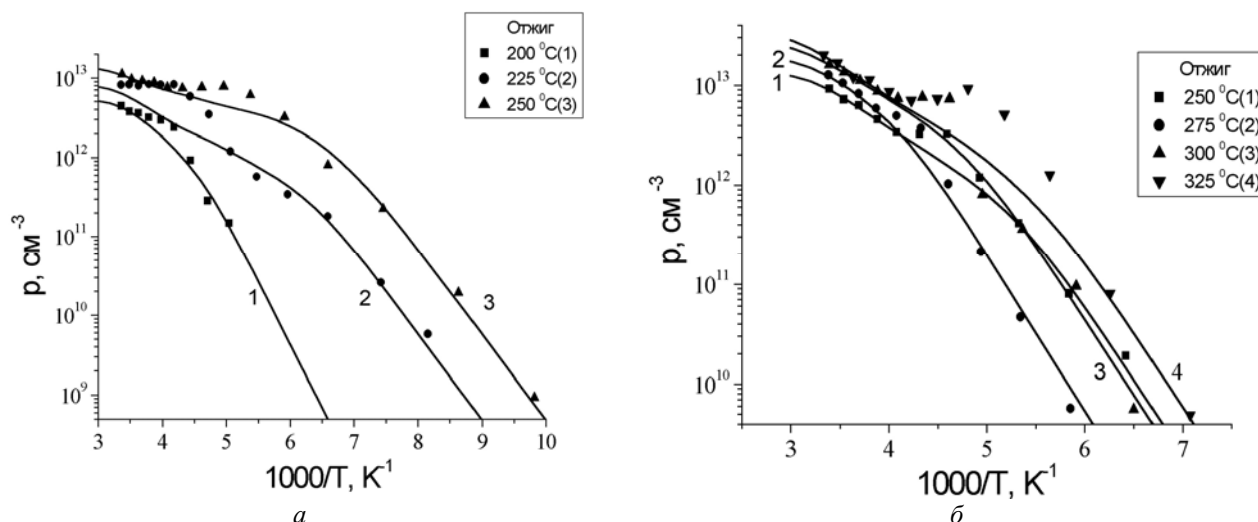


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации носителей в p-Si ($p_{00} = 2,62 \cdot 10^{11} \text{см}^{-3}$, $p_{00} = 7,09 \cdot 10^{11} \text{см}^{-3}$), облученного быстрыми нейтронами реактора ($\Phi_a = 5 \cdot 10^{12} \text{н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$, $\Phi_b = 3,0 \cdot 10^{13} \text{н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$) соответственно, после изохронного отжига при температуре: а) 1 – 200 °C; 2 – 225 °C; 3 – 250 °C; б) 1 – 250 °C; 2 – 275 °C; 3 – 300 °C; 4 – 325 °C. • - эксперимент; — расчет; отжиг – 30 мин.

Энергетические положения в запрещенной зоне кремния радиационных дефектов и их концентраций представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что концентрация дырок в валентной зоне (N_b) растет с увеличением температуры отжига, а положительно заряженные дивакансии в первой и во второй конфигурациях наблюдаются в равной концентрации. Уровни различных зарядов состояний дивакансии в кремнии в зависимости от конфигурации Q_1 или Q_2 представлены в табл. 3.

Из табл. 3 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 зарядовом состоянии положение уровней дивакансии во второй конфигурации равны ($E_c - 0,42$) эВ и ($E_c - 0,17$) эВ соответственно.

Нейтральный уровень дивакансии в первой конфигурации также может выступать как рекомбинационный центр в n-Si. При флюенсе облучения $\sim 10^{13} \text{н}^0 \cdot \text{см}^{-2}$ положение уровня Ферми в кластерах и в проводящей матрице n-Si вырав-

нивается. При понижении температуры образца уровень Ферми движется к середине запрещенной зоны, как и в случае собственного кремния [13]. Температурная зависимость концентрации

носителей описывается наклоном $E_c - 0,62$ эВ. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый уровень принадлежит дивакансии и служит рекомбинационным центром в кремнии.

Таблица 2. Параметры расчета концентрации и энергетического положения уровней в запрещенной зоне кремния после облучения и изохронного отжига образцов p-Si ($p_{00} = 2,62 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $p_{00} = 7,09 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$)

Φ , $\text{п}^0/\text{см}^2$	P_{00} , см^{-3}	$E_V + E_d$, эВ	N_a , см^{-3}	N_d , см^{-3}	$T_{\text{отж}}$, °C
		0,367	$5,4 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	200
		0,283	$6,0 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	
		0,365	$8,2 \cdot 10^{12}$	$6,0 \cdot 10^{12}$	225
$5 \cdot 10^{12}$	$2,62 \cdot 10^{11}$	0,283	$2,2 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	
		0,200	$6,0 \cdot 10^{11}$	$6,0 \cdot 10^{12}$	
		0,365	$1,4 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{12}$	250
		0,280	$7,0 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	
		0,200	$4,0 \cdot 10^{12}$	$7,0 \cdot 10^{12}$	
		0,365	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{13}$	250
		0,280	$2,0 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	
$3 \cdot 10^{13}$	$7,09 \cdot 10^{11}$	0,365	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	275
		0,283	$5,0 \cdot 10^{12}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	
		0,365	$2,85 \cdot 10^{13}$	$2,15 \cdot 10^{13}$	300
		0,280	$7,00 \cdot 10^{12}$	$1,20 \cdot 10^{13}$	
		0,365	$3,60 \cdot 10^{13}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	325
		0,280	$6,00 \cdot 10^{12}$	$7,00 \cdot 10^{12}$	

Таблица 3. Энергетическое положение уровней дивакансии в различном зарядовом состоянии в кремнии в зависимости от атомной конфигурации

Атомная конфигурация	$E_c - E_a$, эВ		$E_V + E_d$, эВ		ΔE , 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

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; $\alpha = -2,4 \times 10^{-4}$ эВ/град (α – 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 реком-

бинационного 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. Этот нейтральный уровень дивакансии в первой конфигурации наблюдался и в p-Si [14] как средний уровень между донорным ($E_V + 0,365$) эВ и акцепторным ($E_c - 0,425$) эВ уровнем дивакансии в Q_1 конфигурации при сильном облучении реакторными нейтронами. При малой концентрации германия в кремнии наблюдался уровень $E_V + 0,57$ эВ [11], как и в работе [14]. Этот неизвестный уровень уже в p-Si_{0.5}Ge_{0.5} занял положение в запрещенной зоне $E_V + 0,23$. Естественно предположить, что нейтральный уровень дивакансии в первой конфигурации, чтобы занять положение $E_V + 0,23$ эВ должен был изменить Q_1 конфигурацию на Q_2 . Отсутствие непрерывности, когда у $V_2(-/0)$ в SiGe после пересечения середины запрещенной зоны наблюдался разрыв $\sim 0,07$ эВ, как раз и связано с конфигурационным переходом из Q_1 конфигурации в Q_2 .

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°C . 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^-) 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 сечением захвата, зависящий от температуры. “Электронные” характеристики дефектов могут существенным образом изменяться при изменении конфигурации или заряда на нем. Захват электрона на акцепторный уровень вакансионного дефекта ведет к увеличению его энергии на $\Delta E = 0,33/\xi$, где ξ - число вакансий в дефекте [8]. В случае амфотерных бистабильных дефектов температурная зависимость концентрации свободных носителей равна [15]

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

где N_C – плотность состояний в зоне проводимости.

Величина $1/2$ отражает одновременность процесса рекомбинации через оба центра. В нашем случае дважды отрицательная дивакансия может находиться в различной конфигурации: V_2^{2-} ($E_c - 0,26$ эВ) – в первой и V_2^{2-} ($E_c - 0,17$ эВ) – во второй конфигурациях. 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]. В нашем случае энергия перехода

дивакансии именно с уровня $E_c - 0,26$ эВ из первой конфигурации на уровень $E_c - 0,17$ эВ во второй конфигурации равна $\sim 0,09$ эВ. Экспериментально измерено и принято считать, что уровень дважды отрицательно заряженной дивакансии в запрещенной зоне кремния равен $E_c - 0,23$ эВ. Логично предположить, что такая энергия уровня экспериментально наблюдается, так как 70 % дивакансий при малых дозах облучения находятся в первой (Q_1) конфигурации и только 30 % во второй (Q_2) конфигурации в n-Si: $(0,26 \cdot 0,7 + 0,17 \cdot 0,3 \approx 0,23)$.

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 [16]. В некотором интервале доз облучения уровень Ферми (от начального $E_v + 0,42$ эВ) после увеличения концентрации дырок до $2,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ сохранялся на $E_v + 0,39$ эВ. Можно предположить, что такую концентрацию дырок в p-Si может поставлять при γ -облучении при комнатной температуре только акцепторный уровень $E_v + 0,42$ эВ междоузельного 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 $2,4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, с увеличением дозы γ -облучения концентрация дырок в образцах p-Si уменьшалась. Такое поведение можно понять, так как бор является эффективным центром захвата междоузельных атомов кремния при γ -облучении. При облучении кремния высокоэнергетическими ядерными 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 [17]. 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 конфигурации. 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 за счет увеличения дисторсии дивакансий междоузельными атомами кремния в объеме образца. При малых флюенсах облучения при условии преимущественного введения дивакансий за счет меньшей деформации решетки кремния реализуется ситуация, когда энергетиче-

чески 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: $(0,53 \cdot 0,3 + 0,45 \cdot 0,7 \approx 0,476)$.

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 радиационных дефектов, таких как дивакансии и А-центры. Присоединение междоузельного атома кремния понижает

энергетическое положение акцепторного уровня А-центра на 0,03 эВ и повышает энергию донорного уровня на 0,03 эВ. В случае присоединения димеждоузлия к А-центру энергетическое положение акцепторного уровня изменяется уже на 0,06 эВ аналогично модификации дивакансии атомом кислорода. Углерод модифицирует А-центры, так же как и дивакансии. В работе [18] 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 нестабилен при комнатной температуре и его исчезновение сопровождается дальнейшим ростом концентрации дефектов с уровнем $E_V + 0,38$ эВ. Междоузельный углеродный дефект возникает как продукт взаимодействия между атомом кремния и углеродом (C_s) в узле. Атомы углерода и кремния 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 междоузельного 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 междоузельного атома кремния, согласно модели модификации радиационных дефектов фоновыми примесями в кремнии: O_i , C_i , CO , H [8].

Таблица 4. Энергетическое положение в запрещенной 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_2 , эВ	VOI_2 , эВ	VOI , эВ	VOC , эВ	VOH , эВ	V_2CO_i , эВ	Зарядовое состояние
	$E_C - 0,045$					$E_C - 0,310$	=/-
$E_C - 0,175$	$E_C - 0,310$	$E_C - 0,235$	$E_C - 0,205$	$E_C - 0,140$	$E_C - 0,250$	$E_C - 0,450$	-/o
$E_C - 0,470$	$E_V + 0,545$	$E_C - 0,470$	$E_C - 0,470$	$E_C - 0,470$	$E_V + 0,545$	$E_V + 0,530$	o/o
$E_V + 0,355$	$E_V + 0,280$	$E_V + 0,415$	$E_V + 0,385$	$E_V + 0,320$	$E_V + 0,220$	$E_V + 0,390$	o/+
$E_V + 0,060$		$E_V + 0,180$	$E_V + 0,120$			$E_V + 0,250$	+ /++
0,295	0,265	0,235	0,265	0,330	0,325	0,140	ΔE , эВ

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 различ-

ных зарядовых состояниях могут быть модифицированы только в первой конфигурации. Известно, что ян-теллеровское 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 дивакансии и А-центров, положение их нейтральных уровней останется прежним. В случае пассивирования водородом оборванных связей радиационных дефектов положение нейтраль-

ного уровня и А-центра и дивакансии будет изменяться. В табл. 4 представлены энергетические положения А-центра, модифицированного междоузельными атомами: углерода (Сi), кремния (I_{Si}) и димеждоузельем кремния с водородом (Н) и без водорода. Полученные значения донорного уровня А-центра близко 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 второй конфигурациях равна 0,08 эВ. Показано, возможно впервые, что непрерывные

изменения уровня Ферми от дозы облучения ядерными частицами от $E_v + 0,476$ эВ до $E_v + 0,53$ эВ определяются соотношением между концентрациями дивакансий в первой и второй конфигурациях. 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. Показаны примеры, когда экспериментальные наблюдения можно объяснить, если предположить присутствие конфигурационных переходов дивакансий в SiGe сплавах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stein H.J.* Radiation Effects in Semiconductors / Eds. J.W. Corbett, G.D. Watkins. - N.Y.: Gordon and Breach, - 1971. - P. 125 - 140.
2. *Watkins G.D., Corbett J.W.* Defects in irradiated silicon. I. Electron spin resonance of the Si-A center // *Phys. Rev.* - 1961. - Vol. 121, No. 4. - P. 1001.
3. *Bemski G.* Paramagnetic resonance in electron irradiated silicon // *J. Appl. Phys.* - 1959. - Vol. 30, No. 8. - P. 1195.
4. *Frens A.M., Bennebroek M.T., Zakrzewski A.J. et al.* Observation of rapid direct charge transfer between deep defects silicon // *Phys. Rev. Lett.* - 1994. - Vol. 72. - P.2939.
5. *Makarenko L.F.* Do we know the energy levels of radiation defects in silicon // *Physica B.* - 2001. - Vol. 308 - 310. - P. 465.
6. *Brotherton S.D., Bradley P.* Defect production and lifetime control in electron and γ -irradiation silicon // *J. Appl. Phys.* - 1982. - Vol. 53, No.8. - P. 5720.
7. *Watkins G.D., Corbett J.W.* Defects in irradiated silicon: Electron paramagnetic resonance of the divacancy // *Phys. Rev.* - 1965. - Vol. 138, No.2A. - P. 543.
8. *Dolgolenko A.P., Litovchenko P.G., Varentsov M.D. et al.* Particularities of the formation of radiation defects in silicon with low and high concentration of oxygen // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 2006. - Vol. 243, No. 8. - P. 1842.
9. *Логвиненко Т.А., Лугаков П.Ф., Ткачев В.Д., Шуша В.В.* Дефекты структуры в кремнии, облученном быстрыми электронами // Симпозиум: Радиационные дефекты в полупроводниках. – Минск: Изд-во ВГУ, 1972. - С. 87.
10. *Моливер С.С.* Метод открытой оболочки для электронной структуры дивакансии кремния // *ФТТ.* - 1999. - Т. 41, вып. 3. - С. 404.
11. *Nylandsted Larsen A., Bro Hansen A., Mesli A.* Irradiation-induced defects in SiGe // *Mater. Sci. Eng. B.* - 2008. - Vol. 154 - 155. - P. 85 - 89.
12. *Dolgolenko A.P., Fishchuk I.I.* 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. - Vol. 67, No. 8. - P. 407.
13. *Долголенко А.П., Литовченко П.Г., Варенцов М.Д. и др.* Влияние методов выращивания и легирования на радиационную стойкость n-Si, облученного быстрыми нейтронами реактора // Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». - 2006. - № 4 (89). - С. 175 - 181.
14. *Литвинко А.Г., Мурун Л.И., Ткачев В.Д.* Роль междоузельных атомов в образовании радиационных дефектов в кремнии // *ФТП.* - 1976. - Т. 10, вып. 6. - С. 1083 - 1088.
15. *Никитина А.Г., Зуев В.В.* Бистабильные амфотерные центры в полупроводнике // *ФТП.* - 2008. - Т. 42, № 2. - С. 141.
16. *Konozenko I.D., Semenyuk A.K., Khivrich V.I.* Radiation defects created by ^{60}Co -rays in n- and p-type Si of high-purity // *phys. stat. sol.* - 1969. - Vol. 35 (2). - P. 1043 - 1052; *Radiation Defects in Si of High Purity // Radiation Effects.* - 1971. - Vol. 8. - P. 121 - 127.
17. *Долголенко А.П., Варенцов М.Д., Гайдар Г.П., Литовченко П.Г.* Скорость введения дефектов в зависимости от дозы облучения p-Si быстрыми нейтронами реактора // *Ядерна фізика та енергетика.* - 2007. - № 2 (20). - С. 89 - 96.
18. *Abdullin Kh.A., Mukashev B.N., Tamendarov M.F., Tashenov T.B.* New defect states in irradiated p-type silicon // *Phys. Lett. A.* - 1990. - Vol. 144, No. 3. - P. 198.

О. П. Долголенко

КОНФИГУРАЦІЙНІ ПЕРЕХОДИ ДИВАКАНСІЇ У КРЕМНІЇ ТА ГЕРМАНІЇ

Досліджено високоомні зразки p-Si ($p_0 = (1,63 - 7,09) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) і n-Si ($n_0 = 1,19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), вирощені методом безтигельної зонної плавки після опромінення швидкими нейтронами реактора при 320 °С до і після ізотермічного та ізохронного відпалу. Визначено енергетичні рівні дивакансії у трьох зарядових станах залежно від її конфігурації. Наведено значення енергетичних рівнів дивакансії та А-центра після їхньої модифікації фоновими домішками.

Ключові слова: кремній, германій, швидкі нейтрони, дивакансія.

O. P. Dolgolenko

CONFIGURATION TRANSITIONS OF DIVACANCIES IN SILICON AND GERMANIUM

High-resistance samples p-Si ($p_0 = (1.63 - 7.09) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) 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 °C after isothermal and isochronal annealing were studied. The energy levels of divacancy in three charge states, depending on its configuration are determined. Values of the energy levels of divacancies and A - center after their modification background impurities are considered.

Keywords: silicon, germanium, fast neutron, divacancy.

Надійшла 12.03.2013
Received 12.03.2013