

## КОНЦЕНТРАЦІЯ НОСІВ У КРЕМНІ В ПРОЦЕСІ ПЕРЕЗАРЯДКИ ДИВАКАНСІЇ ПРИ КОНФІГУРАЦІЙНІЙ ПЕРЕБУДОВІ

Г. П. Гайдар, О. П. Долголенко

*Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна,  
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна*

(Отримано 03 січня 2017 р.; в остаточному вигляді — 28 лютого 2017 р.)

У кремнії, легованому донорами або акцепторами, розраховано температурні зміни концентрації носіїв з урахуванням електрично активних глибоких рівнів, привнесених дивакансіями, які можуть виникати під час опромінення швидкими нейтронами реактора. Установлено зв'язок між появою в опромінених зразках кремнію об'єднаних рівнів дивакансії та конфігураційними переходами дивакансії зі стану з більшою у стан з меншою дисторсією і навпаки. З'ясовано причину зменшення ймовірності конфігураційної перебудови дивакансій, а отже, і зниження концентрацій об'єднаних рівнів двічі від'ємно ( $E_c - 0.23$  eV — в  $n$ -Si) і додатно заряджених ( $E_v + 0.283$  eV — в  $p$ -Si) дивакансій.

**Ключові слова:** кремній, швидкі нейтрони, дивакансія, концентрація носіїв заряду, конфігураційна перебудова.

PACS number(s): 61.82.Fk

### I. ВСТУП

У високоомному кремнії, вирощеному методом безтительної зонної плавки, як і в матеріалі, вирощеному методом Чохральського, дивакансія ( $V_2$ ) є одним з основних радіаційних дефектів [1], властивості якого найбільш детально вивчені методами ємнісної спектроскопії глибоких рівнів [2], електронного парамагнітного резонансу [3], інфрачервоного поглинання [4], фотопровідності [5], ефекту Голла та ін. [6–8]. Дивакансія може утворюватися як первинний радіаційний дефект під впливом випромінювання, якщо налітаючою частинкою передається кристалу енергія, достатня для зміщення двох сусідніх атомів кремнію, або як вторинний дефект (унаслідок взаємодії вакансій під час їхньої термічно-активованої міграції). Дивакансія може існувати в різних зарядових станах: додатно заряджена, нейтральна, від'ємно і двічі від'ємно заряджена.

Дивакансія в кремнії може перебувати в декількох станах, які розрізняються викликаного дисторсією ґратки. Відповідно до [9], виявилось, що електронні рівні дивакансії, експериментально виміряні за звичайної температури, виникають не від цих станів, а відповідають деякому стану, усередненому за рухами атомів. Викликану двічі від'ємно зарядженою дивакансією форму дисторсії ґратки кремнію запропонували автори [10]. Дисторсія, викликана в ґратці кремнію наявністю нейтральної дивакансії, на думку авторів [11], є такою, що система повинна осцилювати між двома слабко ( $\sim 10$  меВ) відмінними за енергією станами. Установлено в [12] шляхом дослідження атомної і електронної структур дивакансії, що її заряджені стани проявляють більшу дисторсію, а конфігурація основного стану залежить від зарядового стану дивакансії [13, 14].

Найпростіша модель для дивакансії передбачає  $D_{3d}$ -симетрію, яка за низьких температур ( $\leq 20$  K) релаксує в  $C_{2h}$ -симетрію після того, як поза пло-

щиною Si атоми розташовуються парами. Непорушена конфігурація дивакансії має  $D_{3d}$  точково-групову симетрію з високосиметричною віссю вздовж чотирьох еквівалентних  $\langle 111 \rangle$  напрямків. Переорієнтація осі вакансія-вакансія у дивакансії можлива внаслідок руху електрона (перемикання зв'язку) між трьома ідентичними дисторсіями Яна–Теллера, які мають енергетичний бар'єр між будь-якими з двох конфігурацій близько 0.06 eV [3, 15]. У роботі [16] визначено, що за підвищених температур для дивакансії додатно зарядженої ( $V_2^+$ ) при 110 K і для від'ємно зарядженої ( $V_2^-$ ) при 70 K швидкість стрибків між членами триплетних еквівалентних електронних напрямків дисторсії Яна–Теллера така висока, що дисторсія жорсткої конфігурації є динамічно “усередненою”, а ефективна симетрія збільшується до  $D_{3d}$ . Автори [17] обґрунтували теоретично принципову можливість мати обидва [ $V_2^{2-}$  ( $D_{3d}$ ) і  $V_2^{2-}$  ( $C_{2h}$ )] дефектні стани в  $n$ -Si зразках, опромінених енергетичними частинками. Щобільше, між цими двома станами можуть бути переходи за участю фононів, причому  $V_2^{2-}$  ( $C_{2h}$ )-стан, імовірно, буде нижче за шкалою енергій, ніж  $V_2^{2-}$  ( $D_{3d}$ )-стан. Однак у [18] висловлено сумнів, що при високій температурі, де переорієнтаційний рух стає помітним,  $C_{2h}$ -симетрія може зберегтися.

В інфрачервоних спектрах поглинання дивакансіям відповідають три смуги поглинання поблизу 2500, 2760 і 5560  $\text{cm}^{-1}$ , які належать, відповідно, від'ємно, додатно зарядженому та нейтральному станам дивакансії. Концентрацію дивакансій, які вводяться під час опромінення, зазвичай оцінюють за інтенсивністю в максимумі смуги поблизу 5560  $\text{cm}^{-1}$  [19].

Однократно додатно й від'ємно заряджені дивакансії були визначені під час досліджень методом електронного парамагнітного резонансу [3], а існування двічі від'ємно зарядженої дивакансії ( $V_2^{2-/-}$ ) постульовано. Остаточно їй приписали положення в забороненій зоні кремнію з енергією  $E_c - 0.23$  eV [20], хоча експериментально визначалися значення від  $E_c -$

0.22 еВ [21] до  $E_c - 0.261$  еВ [22]. Відношення концентрацій 1:1 між  $V_2^{-/0}$  і  $V_2^{2-/-}$  спостерігалось при  $\gamma$ -опроміненні [21], а в разі опромінення йонами різної маси [9] чи адронами різної енергії [23] воно становило 1:(2 ÷ 4) у бік зменшення заселеності  $V_2^{2-/-}$ .

У роботі [24] на основі використання методу молекулярних орбіталей підтверджено результати, одержані методом функціонала густини, і уявлення про двох'ямний потенціал дивакансії в нейтральному й зарядженому станах у кремнії. Визначено різницю енергій між абсолютним і метастабільним мінімумами адіабатичної енергії нейтральної дивакансії, яка становила 0.07 еВ. Це дало змогу обґрунтувати енергетичні рівні дивакансії у другій конфігурації з меншою дисторсією Яна–Теллера [25]. У кремнії та германії розглянуто експерименти, які можна пояснити як конфігураційні переходи дивакансії зі стану з більшою дисторсією у стан з меншою дисторсією і навпаки, а також наведено значення енергетичних рівнів дивакансії у кремнії та германії в різних конфігураціях [26]. Оскільки третьої конфігурації дивакансії в кремнії нема, то положення  $E_c - 0.23$  еВ у забороненій зоні, визначене експериментально, імовірно, пов'язане з різною концентрацією конфігурацій дивакансій [26]. Однак, хоча рівні  $E_c - 0.261$  і  $E_c - 0.17$  еВ енергетично перебувають один від одного досить далеко, під час їхньої температурної перезарядки експериментально спостерігається рівень  $E_c - 0.23$  еВ [27]. У кремнії невелику заселеність двічі від'ємно зарядженої дивакансії  $E_c - 0.23$  еВ пояснювали як деформацією ґратки [9], так і міжцентровими переходами [28].

Мета цієї роботи полягала у встановленні особливостей температурної залежності концентрації носіїв заряду, пов'язаної з перезарядкою двічі від'ємно й додатно зарядженої дивакансії при конфігураційному переході з однієї конфігурації в іншу і навпаки, в опроміненних швидкими нейтронами зразках кремнію  $p$ - і  $n$ -типу провідності.

## II. КОРОТКІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Розглянемо статистику заповнення акцепторних і донорних станів дивакансії в кремнії  $p$ - і  $n$ -типу провідності. Нехай є напівпровідник  $p$ -Si, легований ато-

мами бору з некомпенсованою концентрацією  $N_a$ , в області температур від кімнатної до температури рідкого азоту. Розглянемо точкові дефекти донорного типу з концентрацією  $N_d < N_a$ . Вважатимемо, що  $p$ -Si є невідродженим ( $N_a < 10^{14}$  см<sup>-3</sup>). Тоді з підвищенням температури зразка  $p$ -Si від 77 К будемо мати деяку концентрацію дірок у валентній зоні  $p_i(T)$  за рахунок їх теплового збудження з рівнів  $E_d^i$  у провідній матриці.

Дивакансія є багатозарядним радіаційним дефектом, який може перебувати в конфігурації з більшою дисторсією в кремнії з кореляційною енергією 0.165 еВ і з меншою дисторсією з кореляційною енергією 0.25 еВ [25]. Уявімо, що дивакансії в  $p$ -Si є основними радіаційними дефектами з донорними рівнями в забороненій зоні  $E_c - 0.365$  еВ у першій і  $E_c - 0.20$  еВ в другій конфігурації. Залежно від температури вони можуть перебувати в нейтральному або додатно зарядженому стані. Умова електронейтральності, згідно з [29], має такий вигляд:

$$N_a = p + N_d \sum_i^m i f^i,$$

де  $f^i$  — імовірність заповнення дірками  $i$ -рівня;  $p$  — концентрація дірок у валентній зоні;  $m$  — максимальне число донорних рівнів.

Якщо  $N_a > N_d$ , то  $p > n$ , і ми матимемо напівпровідник  $p$ -типу. Якщо при цьому температура не дуже висока, то концентрацією неосновних носіїв можна знехтувати. У загальному випадку домішкової провідності одержимо квадратичне рівняння

$$\frac{p(iN_d - N_a + p)}{N_a - (i-1)N_d - p} = g N_V(T) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (1)$$

Якщо  $i = 1$ , то, розв'язуючи квадратичне рівняння (1), отримаємо температурну залежність концентрації дірок. Коли  $m = 2$ , то розв'язок (1) показує, що  $N_{a1} = N_a - N_d$ , а  $N_{d1} = N_d$  — концентрація другого донорного рівня дивакансії з  $E_{d1} < E_d$ .

Отже, із розв'язку квадратичного рівняння, яке впливає з умови електронейтральності [29], одержимо температурну залежність концентрації дірок у зразку, яка матиме такий вигляд:

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

$$p_{11}(E_d) = g N_V(T) \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (2)$$

де  $g = 2$  — фактор виродження донорного рівня в  $p$ -Si;  $N_d$  — концентрація донорних дефектів;  $p_{11}(E_d)$  — концентрація дірок у валентній зоні  $p$ -Si, коли рівень Фермі збігається з рівнем  $E_d$  у провідній матриці.

Залежно від енергетичного положення рівнів дивакансії в забороненій зоні кремнію, їх перезарядка за різної температури зразка відбуватиметься в різних областях температурної шкали. Тоді припустимо, що в разі відсутності статистичної взаємодії між рівнями радіаційних дефектів, концентрацію носіїв у провідній матриці  $p$ -Si можна визначити, якщо обчислити сумарну концентрацію дірок  $\sum_i p_i(T, E_i)$ , які поставлятимуться у валентну зону при йонізації донорних рівнів:

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

де  $i = 2$  — два донорні рівні дефектів, наявні у провідній матриці;  $p_{00}$  — початкова концентрація дірок у  $p$ -Si;  $N_D$  — концентрація найглибшого донорного рівня.

У випадку  $n$ -Si, якщо замінити донори на акцептори, а акцептори на донори і записати рівняння, аналогічні до (1)–(3), то можна одержати концентрацію електронів у зоні провідності  $n$ -Si з підвищенням температури зразка від 77 К.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ

У роботі [24] теоретично доведено, що в кремнії дивакансія може перебувати в конфігурації з більшою й меншою дисторсіями. У [25] показано, що дивакансії з атомної конфігурації в стані з більшою дисторсією (конфігураційна координата  $Q_1$ ) можуть перебудовуватися в конфігурацію з меншою дисторсією (конфігураційна координата  $Q_2$ ).

Припустімо, що внаслідок опромінення у зразки кремнію  $n$ - і  $p$ -типу вводяться тільки дивакансії. Рівні різних зарядових станів дивакансії в кремнії, залежно від конфігурації  $Q_1$  і  $Q_2$ , показано в табл. 1.

Атомна конфігурація		$E_c - E_a$ , eV		$E_v + E_d$ , eV		$E_H$ , eV
		=/-	-/0	0/+	0/0	
$Q_1$	D <sub>3d</sub>	0.261	0.426	0.365	0.53	0.165
$Q_2$	C <sub>2h</sub>	0.17	0.42	0.20	0.45	0.25

Таблиця 1. Енергетичне положення рівнів дивакансії в різному зарядовому стані у кремнії залежно від атомної конфігурації, де  $E_H$  — кореляційна енергія рівнів (енергія Габбарда).

Розгляньмо  $p$ -Si. Нехай  $N_1$  — концентрація дивакансій у конфігурації  $Q_1$  з більшою дисторсією і енергетичним положенням  $E_1$  у забороненій зоні кремнію стосовно “стелі” валентної зони;  $N_2$  — концентрація дивакансій у конфігурації  $Q_2$  з меншою дисторсією і енергетичним положенням  $E_2$  щодо “стелі” валентної зони. Вважаємо, що

$E_1 > E_2$ . Навіть за кімнатної температури є принципова можливість існування цих двох дефектних станів дивакансії [17]. Зі зниженням температури зразка  $n$ - і  $p$ -Si дивакансії енергетично вигідно займати глибшу потенціальну яму. Тому ймовірність конфігураційної перебудови ( $Q_1 \leftrightarrow Q_2$ ) дивакансії (за умови відсутності інших дефектів) висока. Тоді концентрація дивакансій у стані  $Q_2$  в  $p$ -Si дорівнює

$$N_3 = N_2 + p_1(T, E_2). \quad (4)$$

За температур, при яких зазвичай проводять виміри, час переорієнтації дивакансії [3] в  $n$ -Si є значно меншим від часу перезарядки дефекту. Тому зі зниженням температури дивакансія з конфігурації  $Q_1$ , ще навіть не захопивши електрон на рівень  $E_1$ , уже конвертувала в другу конфігурацію ( $Q_2$ ), збільшивши концентрацію дивакансій з рівнем  $E_2$ . Тоді концентрація дивакансій у стані  $Q_2$  в  $n$ -Si дорівнює

$$N_4 = N_2 + n_1(T, E_2). \quad (5)$$

Зміну в рівнянні (2) концентрації дивакансій у стані  $Q_1$  в  $n$ -Si можна врахувати так:

$$N_5 = N_1 - n_1(T, E_1). \quad (6)$$

Зі зниженням температури концентрація дірок  $p_1(T, E_1)$  у валентній зоні, згідно з (2), зменшуватиметься внаслідок захоплення дірок на рівень дивакансії  $E_1$ . За температури  $T < 250$  К дивакансії змінюють конфігурацію з  $Q_1$  в  $Q_2$  стан. Енергія донорного рівня знижується, і звільнені дірки одержують однакову ймовірність бути захопленими на рівні  $E_1$  або  $E_2$  дивакансії. За амфотерних бістабільних дефектів температурна залежність концентрації вільних носіїв дорівнює [30]:

$$n(T) = N_c \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{E_1 + E_2 - (W_{21}^0 - W_{12}^0)}{kT}\right), \quad (7)$$

де  $N_c$  — густина станів у зоні провідності;  $E_1 > E_2$  — електронні рівні бістабільного дефекту;  $(W_{21}^0 - W_{12}^0)$  — енергія конфігураційної перебудови (з  $Q_1$  в  $Q_2$ ) дефекту в нейтральному стані. Величина  $1/2$  відображає одночасність процесу рекомбінації через обидва центри в конфігураціях  $Q_1$  і  $Q_2$ .

Оскільки дивакансія в цій області температур вже змінила конфігурацію, то концентрація дірок у валентній зоні, відповідно до (7), визначатиметься об'єднаним рівнем дивакансії з більшою й меншою дисторсіями  $(E_1 + E_2)/2$ .

Електрон із зони провідності в  $n$ -Si, не встигнувши захопитися на рівень  $E_1$  дивакансії, усе ж, проте, мав однакову можливість бути захопленим на  $E_1$  чи  $E_2$  рівні дивакансії в різних конфігураціях. Незважаючи на однакову ймовірність, уникнути електрон-фононної взаємодії електрону не вдається при захопленні на  $E_1$  рівень дивакансії, і енергія рівня знижується на 0.03 eV. У цій області температур концентрація електронів у зоні провідності визначатиметься об'єднаним рівнем конфігурацій дивакансій  $(E_1 + E_2)/2 + 0.03$  eV.

IV. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Високоомні зразки кремнію, вирощені методом безтигельної зонної плавки, опромінювалися різними флюенсами швидких нейтронів за температури 320 К. Опромінення проводилося в горизонтальному каналі водо-водяного реактора ВВР-М ІЯД НАН України флюенсами  $(3.85 \cdot 10^{12} \div 3 \cdot 10^{13}) \text{ n}^0 \text{ cm}^{-2}$ . Потік швидких нейтронів визначено пороговим детектором  $^{32}\text{S}$  (порогова енергія  $E = 0.95 \text{ MeV}$ ) з точністю 10 %. Виміри провідності та сталої Голла виконано методом Ван дер Пау на квадратних зразках розміром  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  компенсаційним способом з точністю 3 %. Контакти створювали втиранням алюмінію на шліфовану поверхню кремнію.

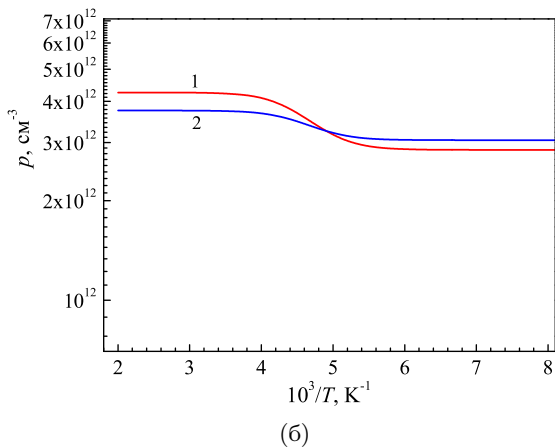
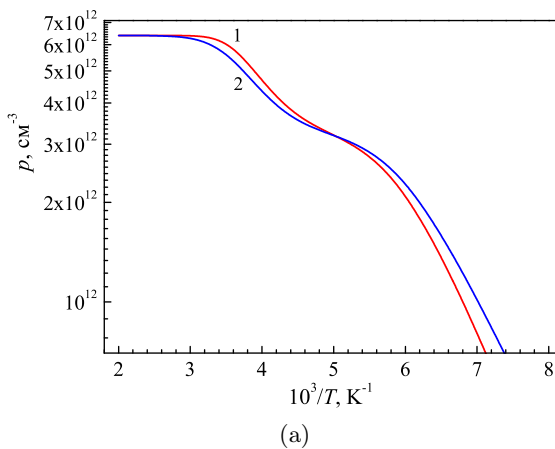


Рис. 1. Залежності концентрації дірок у  $p\text{-Si}$  ( $p_0 = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) від температури за наявності донорних рівнів: а —  $E_v + 0.365 \text{ eV}$  і  $E_v + 0.20 \text{ eV}$  дивакансії у першій і другій конфігураціях; б — об'єданого рівня  $E_v + 0.283 \text{ eV}$  дивакансії. Імовірність конфігураційного переходу  $(\Delta p_d/N_d)$  дивакансії з першої конфігурації в другу: криві 1 — 1; криві 2 — 0.5.

На рис. 1 наведено температурні залежності концентрації дірок у валентній зоні  $p\text{-Si}$  ( $p_0 = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) за наявності донорних рівнів дивакансій у припущенні їх конфігураційних переходів з першої в другу конфігурацію. У запропонованій моделі для опису концентрації носіїв у

зразках  $p\text{-Si}$  залежно від температури після опромінення швидкими нейтронами реактора припускається, що основними дефектами в кремнії є дивакансії з концентраціями  $N_1 = N_2$  у першому і  $N_1 = 2N_2$  у другому випадках. Якщо в першому випадку зі зниженням температури всі дивакансії конфігурації  $Q_1$  конвертують в  $Q_2$  ( $\Delta p_d/N_d = 1$ ), то в другому — конвертує тільки половина ( $\Delta p_d/N_d = 0.5$ ) (див. табл. 2).

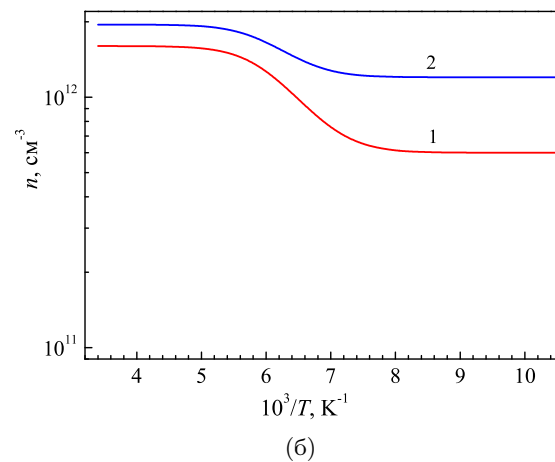
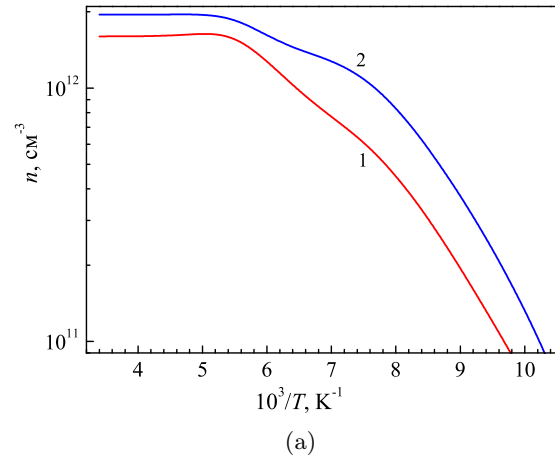


Рис. 2. Залежності концентрації електронів у  $n\text{-Si}$  ( $n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) від температури за наявності акцепторних рівнів: а —  $E_c - 0.261 \text{ eV}$  і  $E_c - 0.17 \text{ eV}$  дивакансії у першій і другій конфігураціях; б — об'єданого рівня  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  дивакансії. Імовірність конфігураційного переходу  $(\Delta n_a/N_a)$  дивакансії з першої конфігурації в другу: криві 1 — 1; криві 2 — 0.5.

На рис. 2 показано температурні залежності концентрації електронів у зоні провідності високоомного  $n\text{-Si}$  ( $n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) за наявності акцепторних рівнів дивакансії і за умови конфігураційної її перебудови з першої конфігурації в другу, з меншою дисторсією. Відповідно до запропонованої моделі в  $n\text{-Si}$  припускається, що концентрація  $V_2^{2-/-}$  в конфігурації  $Q_1$  удвічі більша від концентрації  $V_2^{2-/-}$  у конфігурації  $Q_2$ . Якщо в першому випадку всі  $V_2^{2-/-}$  ( $Q_1$ ) конвертували в  $V_2^{2-/-}$  ( $Q_2$ ) ( $\Delta n_a/N_a = 1$ ),

то в другому — тільки половина  $V_2^{2-/-}$  ( $Q_1$ ) конвертувала в  $V_2^{2-/-}$  ( $Q_2$ ) ( $\Delta n_a/N_a = 0.5$ ) (див. табл. 3).

У табл. 2 і 3 наведено параметри розрахунку концент-

рації вільних носіїв у відповідних зонах залежно від імовірності конфігураційних переходів дивакансій із першої в другу конфігурацію.

$N_a$ , см <sup>-3</sup>	$N_d$ , см <sup>-3</sup>	$\Delta p_d$ , см <sup>-3</sup>	$E_v + E_d$ , еВ	Відношення концентрацій
$6.4 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	$-3.2 \cdot 10^{12}$	0.365	$N_d(0.365)/N_d(0.2)$ = 1.0
$3.2 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	$+3.2 \cdot 10^{12}$	0.20	
$4.25 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$		0.283	$\Delta p_d/N_d = 1.0$
$6.4 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	$-1.6 \cdot 10^{12}$	0.365	$N_d(0.365)/N_d(0.2)$ = 2.0
$3.2 \cdot 10^{12}$	$1.6 \cdot 10^{12}$	$+1.6 \cdot 10^{12}$	0.20	
$3.75 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{11}$		0.283	$\Delta p_d/N_d = 0.5$

Таблиця 2. Параметри розрахунку концентрації дірок у *p*-Si ( $p_0 = 6.4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>) за наявності донорних рівнів дивакансії в першій і другій конфігураціях у відношенні 1.0 і 2.0 та об'єднаного рівня дивакансії.

$N_d$ , см <sup>-3</sup>	$N_a$ , см <sup>-3</sup>	$\Delta n_a$ , см <sup>-3</sup>	$\Delta n_d$ , см <sup>-3</sup>	$E_c - E_a$ , еВ	Відношення концентрацій
$2.1 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$-1.4 \cdot 10^{12}$	$-5 \cdot 10^{11}$	0.26	$N_a(0.26) /$ $N_a(0.17) = 2.0$
$7 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{11}$	$+1.4 \cdot 10^{12}$		0.17	
$1.6 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^{12}$			0.23	$\Delta n_a/N_a = 1.0$
$2.1 \cdot 10^{12}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$-7 \cdot 10^{11}$	$-1.5 \cdot 10^{11}$	0.26	$N_a(0.26) /$ $N_a(0.17) = 2.0$
$1.5 \cdot 10^{12}$	$7 \cdot 10^{11}$	$+7 \cdot 10^{11}$		0.17	
$1.95 \cdot 10^{12}$	$7.5 \cdot 10^{11}$			0.23	$\Delta n_a/N_a = 0.5$

Таблиця 3. Параметри розрахунку концентрації електронів у зоні провідності в *n*-Si ( $n_0 = 2.1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>) за наявності акцепторних рівнів дивакансії в першій і другій конфігураціях у відношенні 2.0 та об'єднаного рівня дивакансії.

### V. ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Незалежно від методів дослідження радіаційних дефектів у кремнії, доведено, що рівень  $E_c - 0.23$  еВ належить дивакансії  $V_2^{2-}$ , але відношення концентрацій рівнів  $V_2^{2-}$  до  $V_2^-$  залежить від енергії опромінення йонами [9] або від виду ядерних частинок ( $\gamma$ ,  $n^0$ ) [23]. Теоретичний розгляд переконливо підтвердив уявлення про двох'ямний потенціал дивакансії [24], що дало змогу визначити енергетичні рівні в забороненій зоні кремнію залежно від конфігурації дивакансії з більшою й меншою дисторсіями Яна-Теллера [25]. У *p*-Si експериментально спостережено конфігураційний перехід  $V_2^+$  зі стану з більшою у стан з меншою дисторсією [25] і появу об'єднаного рівня  $E_v + 0.283$  еВ між рівнями дивакансії  $V_2^{+/0}$  з більшою дисторсією ( $E_v + 0.365$  еВ) і меншою дисторсією  $V_2^{+/0}$  ( $E_v + 0.20$  еВ) [26]. Однак, як можна показати на основі рівнянь (2) і (3), зазначені рівні далеко рознесені в шкалі енергій у забороненій зоні кремнію, і поява рівня  $E_v + 0.283$  еВ неможлива.

Припустімо, що дивакансія може переходити з однієї конфігурації в іншу, а саме: в процесі зниження температури *p*-Si і перезарядки рівня  $E_v + 0.365$  еВ дивакансія змінює свою конфігурацію після захоплення дірки так, що при цьому збільшується концентрація дивакансій з рівнем  $E_v + 0.20$  еВ. Математично це можна описати як зменшен-

ня концентрації донорів у першій конфігурації дивакансії та їх додавання до концентрації донорів у другій конфігурації дивакансії, згідно з (4). Справді, тоді з'являється рівень  $E_v + 0.283$  еВ дивакансії як спільна перезарядка цих рівнів із різною дисторсією (див. рис. 1б). Крім того, при цьому спостерігаються й донорні рівні  $E_v + 0.365$  та  $E_v + 0.20$  еВ дивакансії, які вже змінили свій зарядовий стан (рис. 1а).

У табл. 2 наведено параметри, використані в обчисленні температурних залежностей концентрації дірок у валентній зоні *p*-Si:  $N_a$  — концентрація мілких акцепторів (бор);  $N_d$  і  $E_d$  — відповідно концентрація й енергія донорних рівнів дивакансії;  $\Delta p_d$  — концентрація дивакансій, які конвертують.

У високоомному *n*-Si, вирощеному методом безтигельної зонної плавки, спостерігаються дивакансії з рівнем  $E_c - 0.425$  еВ у від'ємно зарядженому стані з концентрацією, яка удвічі вища від концентрації дивакансій із рівнем  $E_c - 0.23$  еВ у двічі від'ємно зарядженому стані. Потрібно враховувати, що дивакансія — це дефект із двох'ямним потенціалом та енергетичними рівнями в забороненій зоні кремнію, що залежать від її конфігурації. Як можна показати, рівні  $E_c - 0.261$  і  $E_c - 0.17$  еВ дивакансії  $V_2^{2-}$  з більшою і меншою дисторсіями далеко рознесені (за енергією) у забороненій зоні *n*-Si, і поява рівня  $E_c - 0.23$  еВ неможлива [26].

Однак припустімо, що дивакансія здатна в процесі ви-

мірів переходити з першої конфігурації у другу. Математично це можна описати як зменшення концентрації акцепторів дивакансії в першій конфігурації і додавання її до концентрації у другій конфігурації, відповідно до рівняння (5). Тоді справді з'являється рівень  $E_c - 0.23$  eV (див. рис. 2б).

У табл. 3 показано параметри, використані в обчисленні температурних залежностей концентрації електронів у зоні провідності  $n$ -Si:  $N_d$  — концентрація мілких донорів (фосфор);  $N_a$  і  $E_a$  — відповідно концентрація й енергія акцепторних рівнів дивакансії;  $\Delta n_a$  — концентрація дивакансій, які конвертують.

Як зазначалося вище, при температурах вимірювання час переорієнтації дивакансії значно менший від часу перезарядки дефекту [3]. Тому за зниженням температури  $V_2^{2-}$  з першої конфігурації, ще не захопивши електрон на рівень  $E_c - 0.261$  eV, уже конвертувала у другу конфігурацію, збільшивши концентрацію дивакансій із рівнем  $E_c - 0.17$  eV. Тому в  $n$ -Si рівень  $E_c - 0.261$  eV експериментально не спостерігається, і це можна врахувати зменшенням концентрації донорів на величину  $\Delta n_d$  в  $n_1(T, E_1)$ , відповідно до рівняння, аналогічного (2), але записаного для  $n$ -Si (див. також рис. 2а).

Експериментально спостережено, що за опромінення кремнію йонами зі збільшенням їх маси зменшується концентрація дефектів із рівнем  $E_c - 0.23$  eV [9]. Імовірно, що введення більшої концентрації дефектів міжвузлового

типу створює додаткову деформацію ґратки кремнію і, отже, зменшується концентрація дивакансій, які можуть конвертувати з першої у другу конфігурацію. Це можна врахувати зменшенням концентрації акцепторних дефектів на величину  $\Delta n_a$  в  $n_1(T, E_1)$ , відповідно до (6) (див. рис. 2а).

## VI. ВИСНОВКИ

1. Запропоновано модель для опису залежності концентрації носіїв заряду від температури у зразках кремнію  $n$ - і  $p$ -типу провідності, опромінених швидкими нейтронами реактора, яка враховує не лише перезарядку рівнів дивакансії, але й, як наслідок, конфігураційний перехід дивакансій зі стану з більшою у стан з меншою дисторсією.

2. Установлено, що конфігураційна перебудова дивакансій зі стану з більшою в стан з меншою дисторсією відповідальна за появу об'єднаних рівнів дивакансії:  $V_2^{2-/-}$  ( $E_c - 0.23$  eV) і  $V_2^{+/0}$  ( $E_v + 0.283$  eV).

3. Деформація ґратки кремнію, зумовлена дефектами міжвузлового типу, зменшує ймовірність конфігураційної перебудови дивакансій, унаслідок чого зменшується концентрація об'єднаних рівнів.

- 
- [1] A. P. Dolgolenko *et al.*, Phys. Status Solidi B **243**, 1842 (2006).
- [2] Л. С. Берман, А. А. Лебедев, *Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Наука, Ленинград, 1981).
- [3] G. D. Watkins, J. W. Corbett, Phys. Rev. **138**, A543 (1965).
- [4] L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett, G. D. Watkins, Phys. Rev. **152**, 761 (1966).
- [5] R. C. Young, J. C. Corelli, Phys. Rev. B **5**, 1455 (1972).
- [6] В. В. Емцев, Т. В. Машовец, *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (Радио и связь, Москва, 1981).
- [7] *Вопросы радиационной технологии полупроводников*, под ред. Л. С. Смирнова (Наука, Новосибирск, 1980).
- [8] B. G. Svensson, M. Willander, J. App. Phys. **62**, 2758 (1987).
- [9] B. G. Svensson *et al.*, Phys. Rev. B **43**, 2292 (1991).
- [10] M. Saito, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **73**, 866 (1994).
- [11] D. V. Makhov, L. J. Lewis, Phys. Rev. B **72**, 073306 (2005).
- [12] S. Ogut, J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **83**, 3852 (1999).
- [13] R. R. Wixom, A. F. Wright, Phys. Rev. B **74**, 205208 (2006).
- [14] R. R. Wixom, A. F. Wright, Phys. Rev. B **75**, 199901 (2007).
- [15] J. W. Corbett, G. D. Watkins, Phys. Rev. **138**, A555 (1965).
- [16] E. G. Sieverts, S. H. Muller, C. A. J. Ammerlaan, Phys. Rev. B **18**, 6834 (1978).
- [17] U. Lindelfelt, W. Yong-Liang, Phys. Rev. B **38**, 4107 (1988).
- [18] G. S. Hwang, W. A. Goddard, III, Phys. Rev. B **65**, 233205 (2002).
- [19] L. J. Cheng, J. Lori, Phys. Rev. **171**, 856 (1968).
- [20] G. D. Watkins, Mat. Sci. in Semic. Proc. **3**, 227 (2000).
- [21] M. Moll *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **388**, 335 (1997).
- [22] M. Asghar, M. Zafar Iqbal, N. Zafar, J. Appl. Phys. **73**, 3698 (1993).
- [23] M. Moll, E. Fretwurst, M. Kuhnke, G. Lindstrom, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **186**, 100 (2002).
- [24] S. S. Moliver, Phys. Solid State **41**, 362 (1999).
- [25] A. P. Dolgolenko, Probl. At. Sci. Technol. **5**(81), 13 (2012).
- [26] A. P. Dolgolenko, Nucl. Phys. At. Energy **14**, 163 (2013).
- [27] E. Simoen, J. Vanhellefont, C. Claeys, Appl. Phys. Lett. **69**, 2858 (1996).
- [28] S. J. Watts *et al.*, IEEE Trans Nucl. Sci. **43**, 2587 (1996).
- [29] В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников, *Физика полупроводников* (Наука, Москва, 1977).
- [30] A. G. Nikitina, V. V. Zuev, Semicond. **42**, 142 (2008).

**CARRIER CONCENTRATION IN SILICON AT RECHARGE OF THE DIVACANCY  
DURING THE CONFIGURATIONAL RECONSTRUCTION**

G. P. Gaidar, O. P. Dolgolenko

*Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine,  
47, Nauky Ave., Kyiv, UA-03680, Ukraine,  
e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua*

In this paper the high-resistance samples of  $p$ -Si ( $p_0 = 6.4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) and  $n$ -Si ( $n_0 = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ), grown by the floating zone melting method and irradiated with different fluences of fast neutrons at 320 K, were investigated. The irradiation was carried out by fluences of  $(3.85 \cdot 10^{12} \div 3 \cdot 10^{13}) \text{ n}^\circ\text{cm}^{-2}$  in a horizontal channel of the water-cooled nuclear reactor WWR-M of the Institute for Nuclear Research of National Academy of Sciences of Ukraine. The flux of fast neutrons was defined by the  $^{32}\text{S}$  threshold detector (the threshold energy is equal to  $E = 0.95 \text{ MeV}$ ) with an accuracy of 10 %. Conductivity and Hall coefficient measurements were carried out by the Van der Pauw compensation method on samples of the  $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  size with the accuracy of 3 %. The contacts were created by rubbing aluminium into the polished silicon surface.

In silicon, doped with donors or acceptors, the temperature dependence of electron concentration was described. This temperature dependence is associated with the recharging of divacancy at the configurational reconstruction from one configuration with a greater distortion in another configuration with a smaller distortion, and vice versa. It was found that during the configurational reconstruction of divacancy the appearance of the generalized levels of divacancy was observed:  $E_c - 0.23 \text{ eV}$  ( $V_2^{2-}$ ) in  $n$ -Si and  $E_v + 0.283 \text{ eV}$  ( $V_2^+$ ) in  $p$ -Si.

It is shown that the concentrations of the  $V_2^{2-}$  and  $V_2^+$  divacancies with the respective generalized levels are determined not only by the type of nuclear radiation, but also depend on the introduction of the point defects of the interstitial type, which create an additional deformation of the silicon lattice. The additional deformation of lattice leads to a decrease of probability of the configurational reconstruction of divacancies and, consequently, to a decrease in the concentrations of generalized levels of the double-negatively and positively charged divacancies.