

УДК 621.315.592

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.150959

## Особливості дефектоутворення в монокристалах n-Si <P> при електронному опроміненні

С. В. Луньов, А. І. Зіміч, М. В. Хвищун, М. М. Євсюк, В. Т. Маслюк

На основі вимірювань інфрачервоної Фур'є-спектроскопії, ефекту Холла та тензо-холл-ефекту була встановлена природа та визначена концентрація основних типів радіаційних дефектів в монокристалах n-Si <P>, опромінених різними потоками електронів з енергією 12 МеВ. Показано, що для досліджуваних монокристалів кремнію при електронному опроміненні є досить ефективним утворення нового типу радіаційних дефектів, що належать комплексам  $VO_iP$  (А-центр, модифікований домішкою фосфору). З розв'язків рівняння електронейтральності отримано залежності енергії активації для глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ, що належить комплексу  $VO_iP$ , від одновісного тиску вздовж кристалографічних напрямків [100] та [111]. За допомогою методу найменших квадратів одержані апроксимаційні поліноми для розрахунку даних залежностей. При орієнтації осі деформації вздовж кристалографічного напрямку [100] глибокий рівень  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ буде розщеплюватись на дві компоненти з різною енергією активації. Це пояснює нелінійні залежності енергії активації глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ від одновісного тиску  $P \leq 0,4$  ГПа. Для тисків  $P > 0,4$  ГПа розщеплення даного глибокого рівня буде значним і можна вважати, що глибокий рівень комплексу  $VO_iP$  взаємодіятиме тільки з двома мінімумами зони провідності кремнію, а зміна енергії активації буде лінійною за деформацією. Для випадку одновісного тиску  $P \leq 0,4$  ГПа вздовж кристалографічного напрямку [111] зміна енергії активації для комплексу  $VO_iP$  описується квадратичною залежністю. Відповідно зміщення глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ для даного випадку теж є квадратичною функцією за деформацією. Різні залежності енергії активації комплексу  $VO_iP$  від орієнтації осі деформації відносно різних кристалографічних напрямків можуть свідчити про анізотропні характеристики даного дефекту. Встановленні особливості дефектоутворення в опромінених електронами монокристалах n-Si <P> можуть бути використані при розробці на основі даних монокристалів різних приладів функціональної електроніки

**Ключові слова:** монокристали кремнію, інфрачервона Фур'є-спектроскопія, ефект Холла, одновісний тиск, радіаційні дефекти, глибокі енергетичні рівні

### 1. Вступ

Проникаюча радіація в даний час широко використовується в різних областях науки і техніки та в багатьох випадках може служити ефективним технологічним інструментом [1]. Зокрема, ціленаправлене використання радіації в напівпровідниковому матеріалознавстві та електроніці дозволяє отримувати

якісні напівпровідникові матеріали, істотно вдосконалити та здешевити виробництво багатьох типів напівпровідникових приладів [2–5]. Найзручнішим та найдешевшим напівпровідником для створення планарних структур, які є базою сучасної інтегральної електроніки, є кремній, завдяки своїм унікальним властивостям, практично необмеженим природним запасам, комерційній доступності, технології вирощування [6–9]. На основі кремнію створюються та вдосконалюються надвеликі та надшвидкі інтегральні схеми, нові елементи мікро- та наноелектроніки сьогодення [6, 9–12]. Кремній є модельним напівпровідником, так як електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) дав можливість визначити атомну конфігурацію та електронну структуру радіаційних дефектів [13]. Використання радіаційного опромінення з метою модифікації властивостей кремнію та одержання на його основі принципово нових елементів функціональної електроніки вимагає проведення детальних досліджень процесів дефектоутворення. Встановлені закономірності таких процесів вже в подальшому дозволять інтерпретувати протікання різних кінетичних та оптичних ефектів в кремнії з радіаційними дефектами. Це аргументує актуальність роботи в даному напрямку, оскільки здобуті результати можуть бути корисними як для науковців, так і інженерів, які працюють в галузі напівпровідникового матеріалознавства.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Як відомо [14], в кристалах n-Si в процесі опромінення при кімнатній температурі в основному утворюються А- та Е-центри, дивакансії ( $V_2$ ), комплекси  $C_iO_i$ ,  $C_iC_S$ , багатовакансійні комплекси з киснем ( $V_x+O_y$ ) ( $x, y=1, 2, 3$ ). Для монокристалів кремнію, вирощених за методом Чохральського, з малим вмістом легуючих домішок, основними радіаційними дефектами є А-центри, дивакансії та комплекси  $C_iO_i$  [15]. Утворення Е-центрів, дивакансій, комплексів  $C_iC_S$  є характерним для опроміненого кремнію, вирощеного методом безтигельної зонної плавки [16]. Авторами роботи [17] було показано, що додаткове введення за рахунок хіміко-механічного полірування домішки міді в опромінені монокристали кремнію електронами з енергією 5 МеВ, призводить до формування нового комплексу  $CuVO$ . Дані комплекси утворюється за рахунок квазіхімічних реакцій між А-центрами та міжвузловими атомами міді. В роботі [18] обговорюються механізми конфігураційної перебудови тривакансії в кремнії. Показано, що ймовірність кожної з можливих конфігурації тривакансії залежить від енергії електронного опромінення. В роботі [19] показано, що при ізотермічному відпалі при температурі  $t=150$  °С опромінених великими потоками електронів монокристалів кремнію досить ефективним є захоплення міжвузлових атомів Si дефектами  $C_iO_i$  з утворенням дефектів  $C_iO_i(Si_i)$ . На основі розрахунків з використанням теорії функціонала густини було показано, що даний дефект має дві конфігурації, які відрізняються між собою за енергією на 0,19 еВ. Підвищення часу стабільної роботи кремнієвих детекторів, які використовуються для контролю положення та потоку частинок в експериментах з фізики високих енергій, вимагає проведення досліджень природи, властивостей та стабільності утворених дефектів за час експлуатації таких детекторів [20]. При цьому досить важ-

ливим є дослідження процесів відпалу радіаційних дефектів та їх впливу на електричні властивості опромінених кремнієвих детекторів [21]. Також відомо, що в опромінену кремнію швидкими електронами з енергією  $E > 10$  MeV поряд з точковими дефектами починають утворюватись кластери дефектів [22]. Наявність таких кластерів може суттєво впливати на рухливість носіїв струму в монокристалах кремнію [23].

Проте, в даних роботах практично залишається невивченим вплив концентрації легуючої домішки на механізми утворення розглянутих типів дефектів. Це, в першу чергу, обумовлено складністю побудови адекватних теоретичних моделей дефектоутворення за участю легуючих домішок. Вирішення такої проблеми вимагає проведення багатьох незалежних експериментальних та теоретичних досліджень, які в багатьох випадках дають суперечливі результати. Тому цікавим як з теоретичної, так і практичної точок зору, на сьогодні залишається вивчення дефектоутворення в кремнії з середнім та сильним рівнем легування при енергіях електронного опромінення більше 10 MeV. В даному випадку концентрація легуючої домішки буде суттєво впливати на ефективність введення при опроміненні як точкових, так і складних дефектів (кластерів) і також на ймовірність утворення нових радіаційних дефектів [24]. Проведення таких досліджень має важливе як наукове, так і прикладне значення при розробці основ нових радіаційних технологій напівпровідників та дослідженні впливу опромінення на різні прилади кремнієвої електроніки.

### **3. Ціль та задача дослідження**

Метою роботи є виявлення впливу опромінення різними потоками швидких електронів з енергією 12 MeV на механізми дефектоутворення в монокристалах n-Si, легуваних домішкою фосфора, концентрацією  $N_d = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити природу основних типів радіаційних дефектів в кремнії, які утворились при електронному опроміненні;
- визначити на основі розв'язків рівнянь електронейтральності та досліджень ефекту Холла концентрацію утворених дефектів, їх енергію активації;
- одержати залежності енергії активації утворених дефектів від величини та орієнтації одновісного тиску відносно різних кристалографічних напрямків.

### **4. Експериментальні методи ідентифікації природи радіаційних дефектів в монокристалах n-Si <P>, опромінених електронами з енергією 12 MeV**

#### **4. 1. Дослідження інфрачервоної Фур'є-спектроскопії та ефекту Холла**

Монокристали кремнію опромінювались при кімнатній температурі на мікротроні M-30, параметри якого дозволяють формувати пучки прискорених електронів з енергіями в діапазоні 1 – 25 MeV із моноенергетичністю 0, 02% та струмом до 50 мкА. Контроль температури здійснювався за допомогою мідь-константанової диференціальної термопари. За час опромінювання температура зразків кремнію регулювалися шляхом обдуву парами рідкого азоту. На рис. 1 представлено спектри поглинання для монокристалів n-Si, опромінених пото-

ком електронів  $1 \cdot 10^{17}$  ел./см<sup>2</sup>. Спектри досліджувались в температурному інтервалі від 10 К до 300 К.

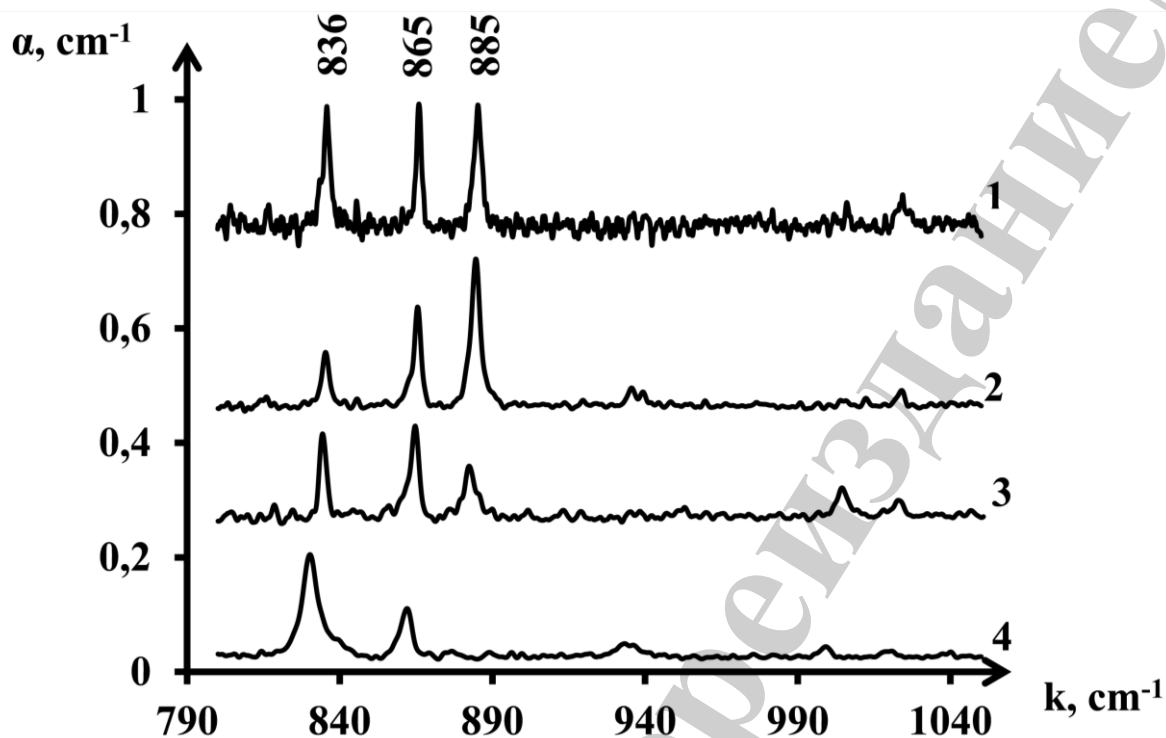


Рис. 1. Спектри поглинання для опромінених монокристалів n-Si потоком електронів  $1 \cdot 10^{17}$  ел./см<sup>2</sup>, досліджені при різних температурах  $T$ , К: 1–10, 2–80, 3–150, 4–300

Лінії поглинання з частотами 836 та 885 см<sup>-1</sup> відповідають А-центру (комплекс VO<sub>i</sub>) [14]. Властивості даного дефекту на сьогодні досить добре вивчені [25]. Дефект вносить в заборонену зону кремнію глибокий акцепторний рівень  $E_c - 0,17$  eV і спостерігається в спектрах ІЧ-поглинання як в нейтральному (лінія поглинання 836 см<sup>-1</sup>), так і негативно зарядженому (лінія поглинання 885 см<sup>-1</sup>) станах [26]. Відпалюється А-центр в діапазоні температур 300–400 °С. Лінія поглинання з частотою 865 см<sup>-1</sup> відповідає комплексу C<sub>i</sub>O<sub>i</sub> [27]. При радіаційному опроміненні вуглець, згідно з обмінним механізмом Воткінса, виштовхується власними міжвузлями з вузлів у міжвузлове положення з утворенням стабільного дефекту (C<sub>i</sub>) [28]. При дифузії у ґратці міжвузловий вуглець (C<sub>i</sub>) ефективно взаємодіє з домішками, утворюючи електрично активні дефекти. У кремнії, вирощеному за методом Чохральського, C<sub>i</sub> ефективно взаємодіє з міжвузловим киснем (O<sub>i</sub>), в результаті чого утворюється комплекс C<sub>i</sub>O<sub>i</sub> [29]. Даний комплекс є стабільним до температур  $T=600$  К і створює в забороненій зоні кремнію глибокий рівень  $E_v + 0,35$  eV [30]. Енергія активації радіаційних дефектів для опроміненого кремнію потоком електронів  $\Phi=1 \cdot 10^{17}$  ел./см<sup>2</sup>, визначена на основі температурних залежностей концентрації електронів (рис. 2, крива 3),

виявилась рівною  $E_A = E_C - (0,107 \pm 0,005) \text{ eV}$ , що відповідає А-центру, який додатково модифікований домішкою фосфору (комплекс  $\text{VO}_i\text{P}$ ) [13].

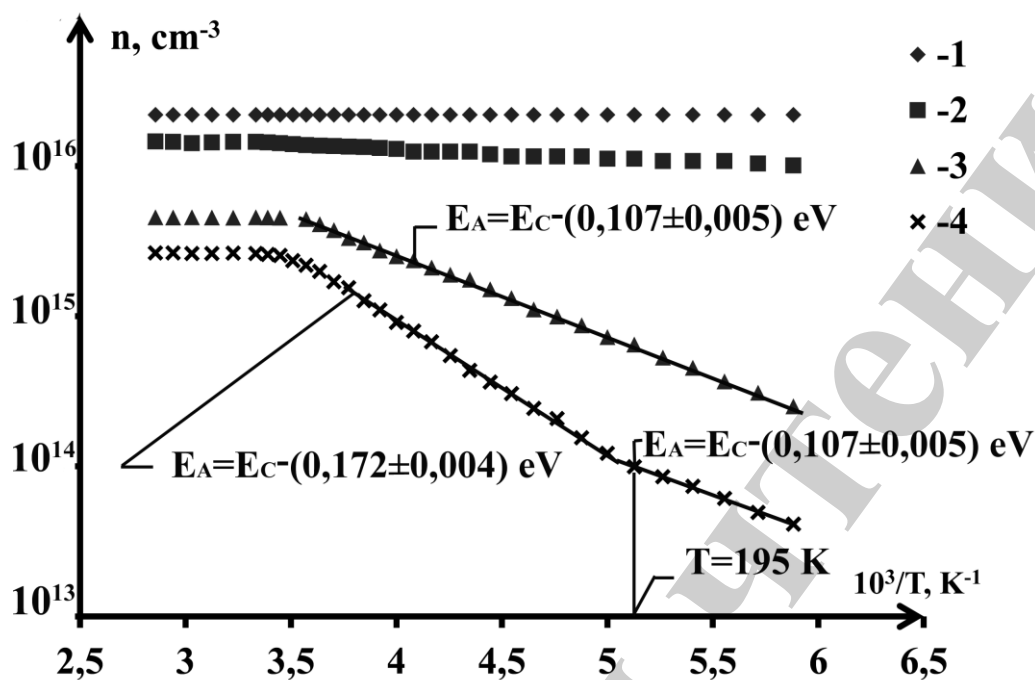


Рис. 2. Температурні залежності концентрації електронів для опромінених монокристалів n-Si різними потоками електронів  $\Phi$ , ел./ $\text{cm}^2$ : 1 – 0, 2 –  $5 \cdot 10^{16}$ , 3 –  $1 \cdot 10^{17}$ , 4 –  $2 \cdot 10^{17}$

Для кремнію, опроміненого потоком електронів  $\Phi = 2 \cdot 10^{17}$  ел./ $\text{cm}^2$ , характерною є зміна нахилу температурної залежності концентрації при температурі  $T \approx 195 \text{ K}$  (див. рис. 2, крива 4). При температурах  $T < 195 \text{ K}$  енергія активації утворених радіаційних дефектів в кремнії, як і для випадку опромінення потоком  $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$  ел./ $\text{cm}^2$ , відповідає комплексу  $\text{VO}_i\text{P}$ , а для температур  $T > 195 \text{ K}$  – комплексу  $\text{VO}_i$ . При температурах  $T > 290 \text{ K}$  радіаційні дефекти, які належать А-центрам, будуть повністю іонізованим, оскільки концентрація електронів виходить на насичення (рис. 2, криві 2-4), а в спектрі поглинання зникає лінія  $885 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, крива 4), що відповідає негативно зарядженому стану А-центра. Глибокий рівень  $E_V + 0,35 \text{ eV}$  в даному випадку буде повністю заповнений електронами і для всього досліджуваного діапазону температур не буде проявлятися його іонізація. Також зі збільшенням потоку електронного опромінення зростатиме концентрація радіаційних дефектів, які відповідають комплексам  $\text{SiO}_i$ . Це пояснює зменшення концентрації електронів в зоні провідності опромінених монокристалів кремнію по відношенню до неопромінених зразків зі збільшенням потоку електронного опромінення при температурах вищих за кімнатну.

#### 4. 2. Розрахунок концентрації радіаційних дефектів, що належать комплексам $VO_i$ , $VO_iP$ та $C_iO_i$

На основі статистики невиродженого електронного газу в напівпровідниках проводились розрахунки концентрації утворених радіаційних дефектів, що відповідають даним комплексам. Нехай у кремнії з концентрацією донорної домішки  $N_d$  утворюються  $L_i$  типів різних радіаційних дефектів з концентраціями  $N_i$ . Тоді при температурі абсолютного нуля будуть заповнені всі рівні дефектів і частина донорних рівнів. При температурах нижчих за кімнатну мілкі донори фосфору будуть повністю іонізовані, а енергетичні рівні, що відповідають комплексам  $VO_i$  та  $VO_iP$ , – частково. Лише для глибокого рівня  $E_v + 0,35 \text{ eV}$ , що належить комплексу  $C_iO_i$ , не буде проявлятися його іонізація для всього досліджуваного діапазону температур. Тому для розглядуваного випадку можна записати наступне рівняння електронейтральності:

$$n_1 + n_2 + n = N_d - N_1, \quad (1)$$

де  $n_1$ ,  $n_2$  – концентрації електронів на енергетичних рівнях, що відповідають комплексам  $VO_iP$ ,  $VO_i$  відповідно;  $n$  – концентрація електронів у зоні провідності,  $N_1$  – концентрація комплексів  $VO_iP$ .

Враховуючи вирази для відповідних концентрацій [31]

$$n_1 = \frac{N_1}{2e^{\frac{E_1 - E_F}{kT}} + 1}, \quad n_2 = \frac{N_2}{2e^{\frac{E_2 - E_F}{kT}} + 1}, \quad n = N_c e^{\frac{E_F}{kT}}, \quad (2)$$

рівняння (1) можна записати в наступному вигляді:

$$\frac{N_1}{1 + \frac{2N_c}{n} e^{\frac{E_1}{kT}}} + \frac{N_2}{1 + \frac{2N_c}{n} e^{\frac{E_2}{kT}}} + n = N_d - N_1, \quad (3)$$

де  $N_c = \frac{(2m_n kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3}$  – ефективна густина станів зони провідності;  $E_1 = E_c - 0,107 \text{ eV}$  та  $E_2 = E_c - 0,172 \text{ eV}$  – енергії активації комплексів  $VO_iP$  та  $VO_i$  відповідно;  $N_2$  – концентрація комплексів  $VO_i$ ;  $E_F$  – енергія Фермі.

Оскільки в кремнії ізоенергетичні поверхні є еліпсоїдами обертання, то ефективна маса густини станів [31]

$$m_n = Z^2 \left( m_{\parallel} m_{\perp}^2 \right)^{1/3}, \quad (4)$$

де  $Z$  – число еквівалентних еліпсоїдів (мінімумів),  $m_{\parallel}$  та  $m_{\perp}$  – складові тензора ефективної маси електрона вздовж та поперек довгої осі еліпсоїда. Для кремнію в недеформованому стані  $Z = 6$ ,  $m_{\parallel} = 0,9163m_0$ ,  $m_{\perp} = 0,1905m_0$ ,  $m_0$  – маса вільного електрона [32]. Тоді, згідно з (4),  $m_n = 1,062m_0$ ,

Для обчислення концентрації радіаційних дефектів, що належать комплексам  $VO_i$  та  $VO_iP$ , запишемо рівняння (3) для двох різних значень концентрації електронів при температурах  $T_1$  та  $T_2$  відповідно. Отримаємо наступну систему рівнянь електронейтральності:

$$\begin{cases} \frac{N_1}{1 + \frac{2N_c(T_1)}{n(T_1)} e^{\frac{E_1}{kT_1}}} + \frac{N_2}{1 + \frac{2N_c(T_1)}{n(T_1)} e^{\frac{E_2}{kT_1}}} + n(T_1) = N_d - N_1, \\ \frac{N_1}{1 + \frac{2N_c(T_2)}{n(T_2)} e^{\frac{E_1}{kT_2}}} + \frac{N_2}{1 + \frac{2N_c(T_2)}{n(T_2)} e^{\frac{E_2}{kT_2}}} + n(T_2) = N_d - N_1. \end{cases} \quad (5)$$

Враховуючи значення ефективної маси густини станів для електронів зони провідності, концентрацію легуючої домішки фосфору та експериментальні значення концентрацій електронів  $n(T_1)$  та  $n(T_2)$  для заданого потоку електронного опромінення (рис. 2, криві 2–4), можна знайти концентрацію радіаційних дефектів, які відповідають комплексам  $VO_i$  та  $VO_iP$ . Як було зазначено вище, при температурах  $T > 290$  К енергетичні рівні  $E_1 = E_c - 0,107$  eV та  $E_2 = E_c - 0,172$  eV будуть повністю іонізованими. Тоді для даного випадку рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$N_3 + n = N_d - N_1, \quad (6)$$

де  $N_3$  – концентрація радіаційних дефектів, що належать комплексам  $C_1O_i$ .

В результаті проведених розрахунків були отримані наступні значення концентрації утворених радіаційних дефектів  $N_1$ ,  $N_2$  та  $N_3$  для опромінених монокристалів n-Si різними потоками електронів (табл. 1).

Таблиця 1

Концентрація радіаційних дефектів в монокристалах n-Si <P>, опромінених різними потоками електронів з енергією 12 МеВ

Потік електронного опромінення $\Phi$ , ел./см <sup>2</sup>	Концентрація радіаційних дефектів $N_i$ , см <sup>-3</sup>		
	$N_1$	$N_2$	$N_3$
$5 \cdot 10^{16}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$4,4 \cdot 10^{13}$	$3,8 \cdot 10^{15}$
$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	$7,4 \cdot 10^{15}$
$2 \cdot 10^{17}$	$1,04 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$9 \cdot 10^{15}$

Як видно з табл. 1, при збільшенні потоку електронного опромінення зростає концентрація радіаційних дефектів всіх трьох типів. Найбільша концентрація відповідає комплексам  $VO_iP$  і при збільшенні потоку від  $1 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{17}$  ел./см<sup>2</sup> практично не змінюється, оскільки існує обмеження за концентрацією легуючої домішки фосфору, яка входить до складу даних комплексів. Концентрація ж комплексів  $VO_i$  при збільшенні потоку електронів монотонно зростає, що пояснюється активною генерацією вакансій, які вступають в квазіхімічні реакції з міжвузловими атомами кисню, в результаті чого утворюються комплекси  $VO_i$ .

#### 4. 3. Дослідження тензо-холл-ефекту для одновісно деформованих монокристалів n-Si <P> з радіаційними дефектами

Висока інформативність методу тезнозоефектів при одновісній пружній деформації дозволяє з високим ступенем достовірності вивчати особливості зонної структури багатодолинних напівпровідників, коректно визначати її параметри та величини, які характеризують механізми розсіяння носіїв струму. Зокрема, вивчення поведінки глибоких центрів при деформації дає важливі відомості про характер зв'язку локальних електронних станів цих центрів з найближчими зонами, вказує на тип симетрії дефекту, ступінь деформації внутрішніх зв'язків у ґратці. Поведінка глибоких рівнів при деформації не піддається такому простому аналізу, як поведінка мілких рівнів. Мілкі рівні практично не зміщуються при деформації відносно країв зон, а глибокі зміщуються з великою швидкістю, причому кожен з таких рівнів характеризується своєю швидкістю зміщення [32]. Тому також проводились вимірювання тезно-холл-ефекту при  $T=200$  К для опромінених монокристалів n-Si <P> потоком  $\Phi=1 \cdot 10^{17}$  ел./см<sup>2</sup> електронів з енергією 12 МеВ (рис. 3).

Як слідує з рис. 3, при деформації кремнію вздовж різних кристалографічних напрямків спостерігається зростання концентрації електронів. Лише при одновісному тиску вздовж кристалографічного напрямку [111] концентрація електронів зростає до тисків  $P \approx 0,4$  ГПа і далі виходить на насичення. З розв'язків рівняння (3) знаходимо, що

$$E_1 = kT \ln \left( \frac{n}{2N_c} \left( \frac{N_1}{N_d - N_1 - n - \frac{N_2}{1 + 2 \frac{N_c}{n} e^{\frac{E_2}{kT}}}} - 1 \right) \right). \quad (7)$$



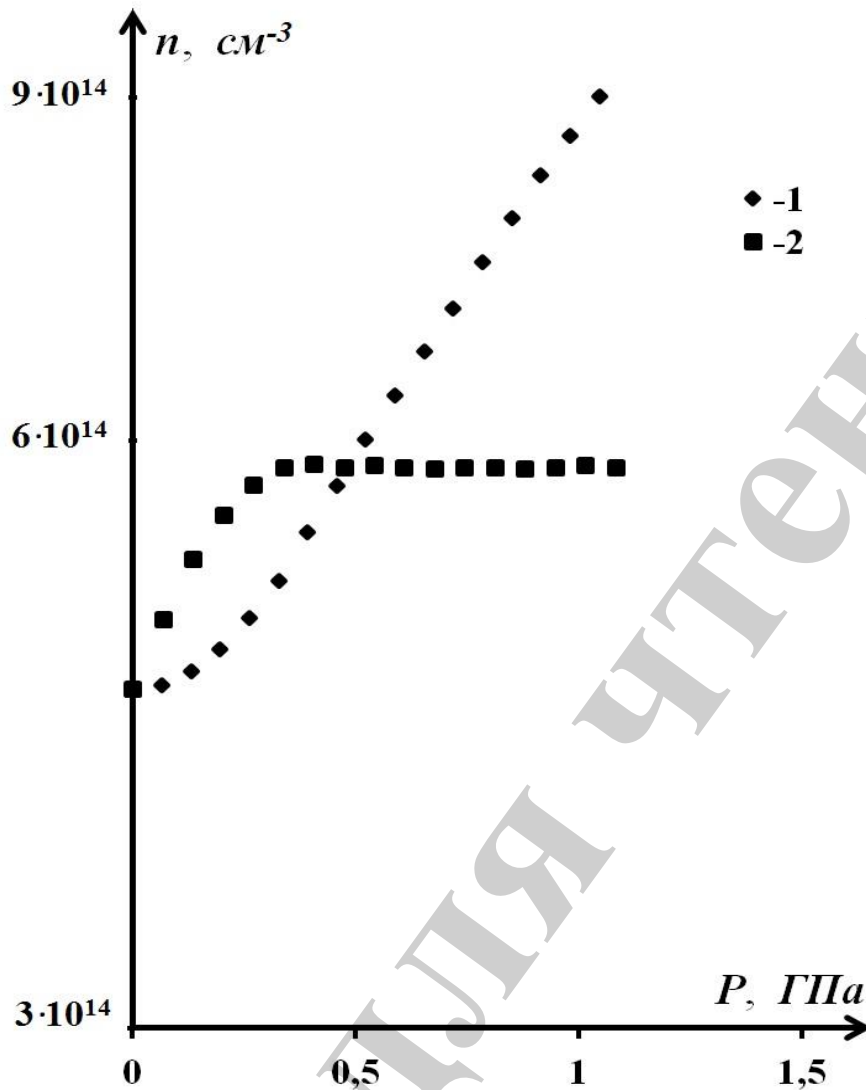


Рис. 3. Залежності концентрації електронів від одновісного тиску для опромінених монокристалів n-Si <P> потоком електронів  $\Phi=1 \cdot 10^{17}$  ел./см<sup>2</sup> при  $T=200$  К за умови орієнтації осі деформації вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 – [100]; 2 – [111]

Слід зауважити, що вираз (7) справедливий лише для випадку одновісного тиску вздовж кристалографічного напрямку [111], коли шість мінімумів зони провідності кремнію зміщуються синхронно [33]. При цьому відсутній деформаційний перерозподіл між мінімумами за шкалою енергій вгору. При одновісному тиску вздовж кристалографічного напрямку [100] в кремнії два мінімуми зони провідності будуть опускатися вниз за шкалою енергій на величину [33]

$$\Delta E_1 = -\left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u\right)(S_{11} + 2S_{12})P - \frac{2}{3}\Xi_u(S_{11} - S_{12})P, \quad (8)$$

а інші чотири мінімуми – підніматимуться вгору на величину

$$\Delta E_2 = -\left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u\right)(S_{11} + 2S_{12})P + \frac{1}{3}\Xi_u(S_{11} - S_{12})P. \quad (9)$$

Унаслідок цього енергія активації глибокого рівня при прикладеному одновісному тиску може змінюватися по-різному відносно даних мінімумів. Тому для такого випадку можна говорити лише про ефективне значення енергії активації глибокого рівня А-центру і в розрахунках необхідно враховувати зміщення відповідних мінімумів при деформації.

Якщо  $n_1$  – концентрація електронів у мінімумах, які опускаються, а  $n_2$  – у тих мінімумах, які піднімаються вгору при одновісному тиску, то загальна концентрація електронів у зоні провідності кремнію

$$n = n_1 + n_2. \quad (10)$$

Для невиродженого електронного газу [32]

$$n_1 = 2\left(\frac{2\pi m_1 kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_F - \Delta E_1}{kT}},$$

$$n_2 = 2\left(\frac{2\pi m_2 kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\frac{E_F - \Delta E_2}{kT}}, \quad (11)$$

де  $m_1$ ,  $m_2$  – ефективні маси густини станів у даних мінімумах, значення яких легко обчислюється на основі виразу (4).

Тоді, враховуючи вирази (2), (10) та (11), з рівняння електронейтральності (3) знаходимо, що

$$E_1 = kT \ln \left[ \frac{n}{2\left(N_{c_1} e^{\frac{-\Delta E_1}{kT}} + N_{c_2} e^{\frac{-\Delta E_2}{kT}}\right)} \cdot \left( \frac{N_1}{N_d - N_1 - n - \frac{N_2}{1 + 2\frac{N_c}{n} e^{\frac{E_2}{kT}}}} - 1 \right) \right], \quad (12)$$

де

$$N_{c_1} = 2\left(\frac{2\pi m_1 kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad N_{c_2} = 2\left(\frac{2\pi m_2 kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

На основі виразів (7) та (12) можна отримати залежності енергії активації від одновісного тиску вздовж кристалографічних напрямків [111] та [100] для комплексу  $VO_iP$ .

### 5. Результати досліджень впливу одновісного тиску на енергію активації комплексу $VO_iP$

Для розрахунку енергії активації комплексу  $VO_iP$  в одновісно деформованих монокристалах кремнію необхідно врахувати значення констант деформаційного потенціалу  $\Xi_u = 9,23$  еВ та  $\Xi_d = -2,12$  еВ [34], констант жорсткості  $S_{12} = -0,21 \cdot 10^{-11}$  Па<sup>-1</sup>,  $S_{11} = 0,77 \cdot 10^{-11}$  Па<sup>-1</sup> [33], концентрацію легуючої домішки фосфору  $N_d = 2,2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, значення концентрацій радіаційних дефектів  $N_1$  та  $N_2$  (див. табл. 1), експериментальні дані вимірювань тензо-холл-ефекту (рис. 3) і також ефективне значення енергії активації А-центру (комплекс  $VO_i$ ) в одновісно деформованих монокристалах кремнію. Даний параметр був знайдений раніше в роботах [35, 36]. Величина зміни енергетичної щільності між глибоким рівнем А-центру та дном зони провідності n-Si (баричний коефіцієнт для ефективного значення енергії активації А-центру) при одновісному тискові вздовж кристалографічного напрямку [100] в розрахунку на кожні  $10^8$  Па виявилась рівною  $(2,45 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$  еВ [35], а при одновісному тискові вздовж кристалографічного напрямку [111] –  $(0,68 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  еВ [36]. На рис. 4 показано результати таких розрахунків. Аналітичні залежності енергії активації для комплексу  $VO_iP$  від одновісного тиску було одержано з використанням методу найменших квадратів.

Апроксимаційні поліноми для розрахунку енергії активації комплексу  $VO_iP$  в одновісно деформованих монокристалах n-Si представлено в табл. 2. Розрахунок коефіцієнтів даних поліномів здійснювався за допомогою системи комп'ютерної алгебри MathCad 14.

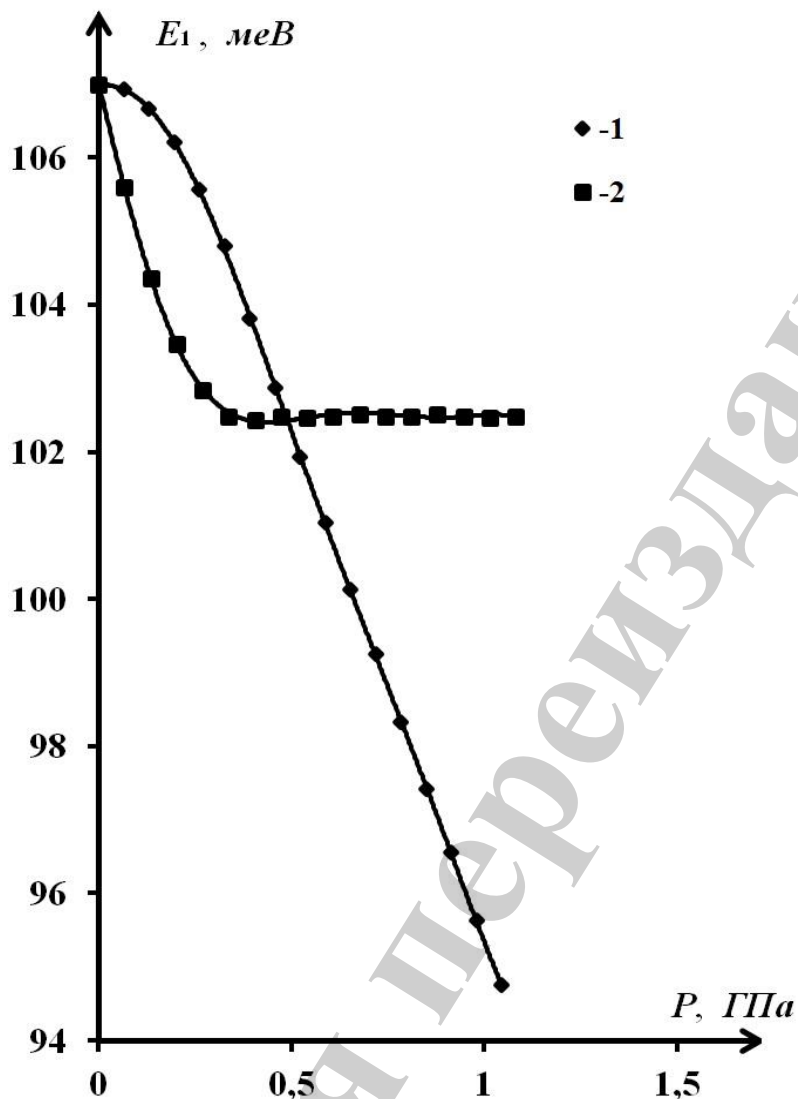


Рис. 4. Залежність енергії активації рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  eВ, що належить комплексу  $VO_iP$ , від одновісного тиску за умови орієнтації осі деформації вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 – [100]; 2 – [111]. Суцільні криві – теоретичні розрахунки на основі апроксимаційних поліномів, представлених у табл. 2

Таблиця 2

Апроксимаційні поліноми для розрахунку енергії активації комплексу  $VO_iP$  в одновісно деформованих монокристалах n-Si  $\langle P \rangle$

Орієнтація одновісного тиску відносно різних кристалографічних напрямків	Залежність енергії активації $E_1$ (meV) від одновісного тиску $P$ (ГПа)
Одновісний тиск уздовж кристалографічного напрямку [100]	$E_1(P) = \begin{cases} -20,73P^2 - 0,02P + 107, & P \leq 0,4, \\ -13,56P + 109, & P > 0,4. \end{cases}$

Одновісний тиск уздовж кристалографічного напрямку [111]

$$E_1(P) = \begin{cases} 30,37P^2 - 23,65P + 107, & P \leq 0,4, \\ 102,48, & P > 0,4. \end{cases}$$

Як слідує з табл. 2, залежність енергія активації комплексу  $VO_iP$  від одновісного тиску  $P \leq 0,4$  ГПа для обох орієнтацій одновісного тиску є квадратичною функцією за деформацією.

## 6. Обговорення результатів досліджень дефектоутворення в монокристалах n-Si <P> при електронному опроміненні

Як було зазначено вище, в опроміненому кремнії швидкими електронами з енергією  $E > 10$  MeV поряд з точковими дефектами стає можливим утворення кластерів дефектів, ядра яких складаються з дивакансій або багатовакансійних комплексів [23]. Проте, в розглядуваному випадку енергетичні рівні таких дефектів (наприклад, дивакансій, які формують ядро області розпорядкування) не спостерігались для досліджуваного діапазону температур в спектрах поглинання та при холівських вимірюваннях. Це пов'язано з тим, що концентрація утворених кластерів дефектів, все ж таки, напевно, є набагато меншою за концентрацію точкових дефектів, що належать комплексам  $VO_i$ ,  $VO_iP$  та  $C_iO_i$ . Як показують розрахунки (рис. 4), при збільшенні величини одновісного тиску вздовж кристалографічного напрямку [100] енергія активації комплексу  $VO_iP$  зменшується для всього діапазону досліджуваних тисків, а при одновісному тиску вздовж кристалографічного напрямку [111] – лише для одновісних тисків  $P \leq 0,4$  ГПа. При орієнтації осі деформації вздовж кристалографічного напрямку [100] глибокий рівень  $E_1 = E_C - 0,107$  eV, що належить комплексу  $VO_iP$ , буде розщеплюватись на дві компоненти з різною енергією активації. Одна компонента буде зв'язана з двома мінімумами зони провідності кремнію, які будуть опускатися вниз, а друга – з чотирма мінімумами, які підніматимуться вгору за шкалою енергій при деформації. Це пояснює одержані нами нелінійні залежності ефективної енергії активації глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  eV (усередненої за даними мінімумами) від одновісної деформації вздовж кристалографічного напрямку [100] при одновісних тисках  $P \leq 0,4$  ГПа (рис. 4, криві 1). При високих одновісних тисках  $P > 0,4$  ГПа розщеплення глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  eV буде значним і відповідно інтенсивність переходів електронів з даного глибокого рівня в чотири мінімуми зони провідності кремнію, які піднімаються вгору, буде набагато меншою за інтенсивність переходів у два мінімуми, які опускаються вниз за шкалою енергій при деформації. Тому можна вважати, що при таких високих одновісних тисках глибокий рівень комплексу  $VO_iP$  взаємодіє тільки з двома мінімумами зони провідності кремнію. Як відомо [35], зміна величини енергії активації глибокого рівня при деформації виражається як зміщенням самого рівня, так і мінімумів відносно дна зони провідності в недеформованому стані. Зміщення мінімумів зони провідності кремнію є лінійними функціями тиску. Тому зміщення глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$

еВ при одновісному тискові  $P > 0,4$  ГПа вздовж кристалографічного напрямку [100] також буде лінійним, але з меншою швидкістю, ніж швидкість зміщення двох мінімумів зони провідності, які опускаються вниз за шкалою енергій при деформації. Це пояснює лінійне зменшення енергії активації для комплексу  $\text{VO}_i\text{P}$  при таких тисках. Зміщення шести мінімумів зони провідності кремнію при одновісному тискові вздовж кристалографічного напрямку [111], згідно з [33],

$$\Delta E_{[111]} = -\left(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u\right)(S_{11} + 2S_{12})P = -3,348 \cdot 10^{-12} P. \quad (13)$$

Знак мінус вказує на те, що дані мінімуми зміщуються за лінійним законом вниз за шкалою енергій при деформації. При цьому глибокий рівень  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ не розщеплюється при деформації. Оскільки зміна енергії активації для комплексу  $\text{VO}_i\text{P}$  при одновісних тисках  $P \leq 0,4$  ГПа вздовж кристалографічного напрямку [111] описується квадратичною залежністю (див. таблицю 2), то і зміщення глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ для даного випадку теж є квадратичною функцією за деформацією. При одновісних тисках  $P > 0,4$  ГПа (див. рис. 4, крива 2) енергія активації для комплексу  $\text{VO}_i\text{P}$  не залежить від деформації. Це означає, що зміщення глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ при деформації відбувається в тому ж напрямку і з тією ж швидкістю, що і шести мінімумів зони провідності кремнію.

Проведення таких комплексних досліджень дозволило встановити відносний вклад в дефектоутворення в монокристалах кремнію при електронному опроміненні різних за природою дефектів. В попередніх дослідженнях, наприклад, тензоефектів в монокристалах кремнію та германію, в розрахунках розглядався вплив на тензоопір даних монокристалів лише якогось одного типу радіаційного дефекту, що могло вносити додаткові похибки [35, 36]. Також дослідження тензо-холл-ефекту, на відміну від досліджень тензоопору, дозволяє роздільно оцінити вплив тиску на концентрацію та рухливість носіїв струму. Отримані апроксимаційні поліноми для розрахунку залежностей енергії активації глибокого рівня  $E_1 = E_C - 0,107$  еВ комплексу  $\text{VO}_i\text{P}$  від одновісного тиску можуть бути використані при теоретичному описі різних кінетичних та оптичних ефектів в одновісно деформованих монокристалах n-Si <P> та напружених наноструктурах на їх основі при наявності таких глибоких центрів.

Значно ускладнюється інтерпретація процесів дефектоутворення за участю кластерів дефектів, які можуть створювати в кремнії аморфні області, металічні або діелектричні включення. При цьому дослідження ефекту Холла та тензо – холл – ефекту будуть давати інформацію лише про ефективні (усереднені) значення електропровідності, концентрації та рухливості носіїв струму. Це вимагає проведення додаткових досліджень процесів відпалу радіаційних дефектів, вимірювань градієнтів питомого опору, концентрації та рухливості носіїв струму вздовж зразка, електронної мікроскопії.

## 7. Висновки

1. Встановлено на основі досліджень інфрачервоної Фур'є-спектроскопії, що основними радіаційними дефектами в опромінених електронами з енергією 12 МеВ монокристалах кремнію, легованих домішкою фосфору, концентрацією  $N_d=2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , є А-центри (комплекси  $\text{VO}_i$ ) та комплекси, які містять міжвузловий вуглець (комплекси  $\text{C}_i\text{O}_i$ ).

2. Показано, з використанням додаткових вимірювань ефекту Холла та тензо-холл-ефекту, що для досліджуваних монокристалів кремнію при електронному опроміненні є досить ефективним утворення нового типу радіаційних дефектів, що належать комплексам  $\text{VO}_i\text{P}$  (А-центр, модифікований домішкою фосфору). З аналізу проведених теоретичних розрахунків слідує, що концентрація даних комплексів для опромінених монокристалів кремнію є найбільшою по відношенню до концентрації комплексів  $\text{VO}_i$  та  $\text{C}_i\text{O}_i$ . Проте, при збільшенні потоку електронного опромінення від  $1 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{17}$  ел./ $\text{см}^2$  концентрація комплексів  $\text{VO}_i\text{P}$  практично не змінюється, оскільки існує обмеження за ступенем легування монокристалів кремнію домішкою фосфору.

3. Встановлено, що енергія активації комплексу  $\text{VO}_i\text{P}$  при збільшенні одновісного тиску до 0,4 ГПа, як в умовах несиметричного, так і симетричного розміщення осі деформації відносно ізоенергетичних еліпсоїдів в кремнії, зменшується за квадратичним законом. Різні залежності енергії активації для даного комплексу від орієнтації осі деформації відносно різних кристалографічних напрямків можуть свідчити про анізотропні характеристики такого дефекту в кремнії.

## Подяки

Автори висловлюють щирі подяки науковому співробітнику відділу фізики радіаційних процесів Інституту фізики НАН України Сосніну М.Г. за допомогу в проведенні досліджень спектрів оптичного поглинання для опромінених монокристалів n-Si.

## Література

1. Sun Y., Chmielewski A. G. Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. 244 p.
2. Irradiation of semiconductor devices using a 10 MeV travelling wave electron linear accelerator / Quanfeng L., Huiyong Y., Taibin D., Peiqing W. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2001. Vol. 174, Issue 1-2. P. 194–198. doi: [https://doi.org/10.1016/s0168-583x\(00\)00438-9](https://doi.org/10.1016/s0168-583x(00)00438-9)
3. Fuochi P. G. Irradiation of power semiconductor devices by high energy electrons: The Italian experience // Radiation Physics and Chemistry. 1994. Vol. 44, Issue 4. P. 431–440. doi: [https://doi.org/10.1016/0969-806x\(94\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0969-806x(94)90084-1)
4. Influence of radiation energy on the response of a bipolar power transistor tested as dosimeter in radiation processing / Fuochi P. G., Corda U., Gombia E., Lavalle M. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Ac-

celerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2006. Vol. 564, Issue 1. P. 521–524. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.03.019>

5. Градобоев А. В., Симонова А. В. Радиационные технологии в производстве полупроводниковых приборов // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине: сборник тезисов докладов IX Международной научно-практической конференции. Томск, 2017. С. 69.

6. Nalwa H. S. Silicon-Based Materials and Devices. San Diego: Academic Press, 2001. 609 p.

7. Siffert P., Krimmel E. Silicon. Springer-Verlag, 2004. 550 p. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09897-4>

8. Fumio S. Semiconductor Silicon Crystal Technology. Elsevier Science & Technology, 2012. 406 p.

9. Гроза А. А., Литовченко П. Г., Старчик М. І. Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію. Київ: Наукова думка, 2006. 124 с.

10. Silicon-on-Insulator Spectral Filters Fabricated With CMOS Technology / Bogaerts W., Selvaraja S. K., Dumon P., Brouckaert J., De Vos K., Van Thourhout D., Baets R. // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2010. Vol. 16, Issue 1. P. 33–44. doi: <https://doi.org/10.1109/jstqe.2009.2039680>

11. Comparative study of donor-induced quantum dots in Si nano-channels by single-electron transport characterization and Kelvin probe force microscopy / Tyszka K., Moraru D., Samanta A., Mizuno T., Jabłoński R., Tabe M. // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117, Issue 24. P. 244307. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4923229>

12. Single-electron quantization at room temperature in a-few-donor quantum dot in silicon nano-transistors / Samanta A., Muruganathan M., Hori M., Ono Y., Mizuta H., Tabe M., Moraru D. // Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110, Issue 9. P. 093107. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4977836>

13. Dolgolenko A. P. Modification of radiation defects in Si and Ge by background impurity // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2013. Vol. 14, Issue 4. P. 377–383.

14. Gaidar G. P. The kinetic of point defect transformation during the annealing process in electron-irradiated silicon // Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics. 2011. Vol. 14, Issue 2. P. 213–221. doi: <https://doi.org/10.15407/spqeo14.02.213>

15. Production of vacancy-oxygen defect in electron irradiated silicon in the presence of self-interstitial-trapping impurities / Voronkov V. V., Falster R., Londres C. A., Sgourou E. N., Andrianakis A., Ohyama H. // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 110, Issue 9. P. 093510. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3657946>

16. Мусаев А. М. Особенности изменения электрических параметров кремниевых p+n-n+-структур, облученных электронами // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1, № 2. С. 147–150.

17. Yarykin N., Weber J. Metastable CuVO\* Complex in Silicon // Solid State Phenomena. 2013. Vol. 205-206. P. 255–259. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.205-206.255>



18. The Trivacancy and Trivacancy-Oxygen Family of Defects in Silicon / Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B., Lastovskii S. B., Murin L. I., Coutinho J. et. al. // *Solid State Phenomena*. 2013. Vol. 205-206. P. 181–190. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.205-206.181>
19. The CiOi(SiI)2 defect in silicon: density functional theory calculations / Christopoulos S.-R. G., Sgourou E. N., Angeletos T., Vovk R. V., Chroneos A., Londos C. A. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28, Issue 14. P. 10295–10297. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6797-6>
20. Joita A. C., Nistor S. V. Production and aging of paramagnetic point defects in P-doped floating zone silicon irradiated with high fluence 27 MeV electrons // *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 123, Issue 16. P. 161531. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4998518>
21. Kinetics of cluster-related defects in silicon sensors irradiated with monoenergetic electrons / Radu R., Pintilie I., Makarenko L. F., Fretwurst E., Lindstrom G. // *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 123, Issue 16. P. 161402. doi: <https://doi.org/10.1063/1.5011372>
22. Investigation of point and extended defects in electron irradiated silicon – Dependence on the particle energy / Radu R., Pintilie I., Nistor L. C., Fretwurst E., Lindstrom G., Makarenko L. F. // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 117, Issue 16. P. 164503. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4918924>
23. Долголенко А. П. Роль межузельных атомов кремния в конфигурационной перестройке дивакансий в кластерах дефектов // *Вопросы атомной науки и техники*. 2016. № 2. С. 3–9.
24. Infrared study of defects in nitrogen-doped electron irradiated silicon / Sgourou E. N., Angeletos T., Chroneos A., Londos C. A. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015. Vol. 27, Issue 2. P. 2054–2061. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3991-2>
25. Pizzini S. Point Defects in Group IV Semiconductors // *Materials Research Forum LLC*. 2017. Vol. 10. doi: <https://doi.org/10.21741/9781945291234>
26. New Infrared Vibrational Bands Related to Interstitial and Substitutional Oxygen in Silicon / Murin L. I., Markevich V. P., Hallberg T., Lindström J. L. // *Solid State Phenomena*. 1999. Vol. 69-70. P. 309–314. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.69-70.309>
27. Trombetta J. M., Watkins G. D. Identification of an interstitial carbon-interstitial oxygen complex in silicon // *Applied Physics Letters*. 1987. Vol. 51, Issue 14. P. 1103–1105. doi: <https://doi.org/10.1063/1.98754>
28. Watkins G. D., Brower K. L. EPR Observation of the Isolated Interstitial Carbon Atom in Silicon // *Physical Review Letters*. 1976. Vol. 36, Issue 22. P. 1329–1332. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.36.1329>
29. Ефективність взаємодії міжвузловинного вуглецю з киснем, оловом і вуглецем заміщення в опроміненому кремнії / Гриценко М. І., Кобзар О. О., Помозов Ю. В., Соснін М. Г., Хируненко Л. І. // *Український фізичний журнал*. 2010. Т. 55, № 2. С. 223–228.
30. Carbon-related radiation damage centres in Czochralski silicon / Davies G., Oates A. S., Newman R. C., Woolley R., Lightowers E. C., Binns M. J.,

Wilkes J. G. // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1986. Vol. 19, Issue 6. P. 841–855. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/6/006>

31. Киреев П. С. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1969. 590 с.

32. Hensel J. C., Hasegawa H., Nakayama M. Cyclotron Resonance in Uniaxially Stressed Silicon. II. Nature of the Covalent Bond // Physical Review. 1965. Vol. 138, Issue 1A. P. A225–A238. doi: <https://doi.org/10.1103/physrev.138.a225>

33. Полякова А. Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Наука, 1979. 168 с.

34. Луньов С. В., Панасюк Л. І., Федосов С. А. Константи деформацийного потенціалу  $\Xi_u$  та  $\Xi_d$  у n-Si, визначені методом тензорезистивного ефекту // Український фізичний журнал. 2012. Т. 57, № 6. С. 637–642.

35. Федосов А. В., Луньов С. В., Федосов С. А. Вплив одновісної деформації на заповнення рівня, пов'язаного з А-центром, у кристалах n-Si // Український фізичний журнал. 2011. Т. 56, № 1. С. 70–74.

36. Федосов А. В., Луньов С. В., Федосов С. А. Особливості п'єзоопору-опромінених кристалів у випадку симетричного розміщення осі деформації відносно всіх ізоенергетичних еліпсоїдів // Український фізичний журнал. 2010. Т. 55, № 3. С. 322–325.

Не являється перекладом