

М.М. КРАСЬКО, А.Г. КОЛОСЮК, В.В. ВОЙТОВИЧ, В.Ю. ПОВАРЧУК,
І.С. РОГУЦЬКИЙ

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ, 03680; e-mail: krasko@iop.kiev.ua)

ВПЛИВ ДЕФЕКТІВ ДИВАКАНСІЯ-КИСЕНЬ НА РЕКОМБІНАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ *n*-Si ПІСЛЯ ОПРОМІНЕННЯ ТА НАСТУПНОГО ВІДПАЛУ

УДК 621.315.592

Детально досліджено зміну рекомбінаційних властивостей опроміненого γ -квантами ^{60}Co чи 1 MeV електронами кремнію *n*-типу провідності з концентрацією вільних електронів $n_0 \sim 10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$, вирошеного методом Чохральського (Cz *n*-Si), після ізохронного відпалу в температурному діапазоні 180–380 °C, в якому відбувається утворення та відпал комплексів дивакансія-кисень (V_2O). Виявлено, що час життя нерівноважних носіїв заряду (τ) суттєво зменшується після відпалу в діапазоні ~180–280 °C і цей ефект є сильнішим у низькоомному *n*-Si. Показано, що зміна τ після відпалу в діапазоні 180–380 °C зумовлена дефектом дивакансійної природи, найімовірніше V_2O . Було визначено, аналізуючи експериментальні дані за допомогою статистики Шоклі-Ріда-Холла, що утворення V_2O характеризується енергією активації $E_a = 1,25 \pm 0,05 \text{ eV}$ і частотним фактором $c_0 = (1 \pm 0,5) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, а їх відпал – енергією активації $E_a^{\text{ann}} = 1,54 \pm 0,09 \text{ eV}$ і частотним фактором $c_0^{\text{ann}} = (2,1 \pm 1,4) \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Також отримано значення поперечного перерізу захоплення дірок (σ_p) одно- і двозарядними акцепторними станами V_2O : $(5 \pm 2) \cdot 10^{-13}$ і $(8 \pm 4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ відповідно.

Ключові слова: гамма-опромінення, дефект дивакансія-кисень, час життя носіїв заряду, кремній.

1. Вступ

Час життя носіїв заряду серед інтегральних параметрів кремнію є найбільш чутливим до дії радіації. Типово, що τ може змінюватися на порядки в γ - чи декілька MeV електронами опроміненому кремнії, в той час, як концентрація чи рухливість носіїв практично не буде змінюватися. Причиною деградації τ в опроміненому кремнії є утворення радіаційних дефектів, які являються ефективними центрами рекомбінації [1–4]. Саме тому, використання радіаційних дефектів в ролі центрів рекомбінації носіїв заряду лежить в основі радіаційно-технологічних методів виготовлення силових кремнієвих приладів. Загалом, τ в кремнії є чутливим до наявності дефектів різної природи, що робить його потужним інструментом для вивчення властивостей дефектів і контролю якості самого матеріалу [5].

Об'єктом нашої уваги є вплив V_2O дефекту на рекомбінаційні властивості *n*-Si. Комплекс V_2O було ідентифіковано в ЕПР дослідженнях опроміненого електронами Cz Si ще в 1976 році [6], однак, позиції його електронних рівнів в забороненій зоні було виявлено недавно, коли V_2O почали розглядати в ролі основного кандидата, відповідального за деградацію кремнієвих детекторів іонізуючих частинок [7, 8]. Наразі встановлено [9–16], що відпал в діапазоні ~200–300 °C опроміненого Cz чи DOFZ (diffusion oxygenated float-zone) кремнію веде до взаємодії рухомої дивакансії (V_2) із міжвузловинним атомом кисню (O_i). В результаті цієї взаємодії утворюється дефект V_2O , який відпалюється при ~300–350 °C. Трансформація V_2 до V_2O відбувається з пропорційністю один до одного. І хоча в роботі [17] електронний рівень $\sim E_c - 0,55 \text{ eV}$ був віднесений до $\text{V}_2\text{O}(-/0)$, але при детальному вивченні кінетики відпалу V_2 в Cz і DOFZ кремнії було виявлено інший спектр рівнів V_2O . При цьому електронні рівні V_2 і V_2O виявились ду-

© М.М. КРАСЬКО, А.Г. КОЛОСЮК, В.В. ВОЙТОВИЧ,
В.Ю. ПОВАРЧУК, І.С. РОГУЦЬКИЙ, 2018

же подібні. В *n*-Si два нових рівні з положенням $\sim E_c - 0,23$ еВ і $\sim E_c - 0,47$ еВ було пов'язано з дво- і однозарядними акцепторними станами V_2O [9–12]. В *p*-Si новий рівень $\sim E_v + 0,23$ еВ було ідентифіковано як донорний стан $V_2O(+/0)$ [13–16]. Водночас, рівень $\sim E_v + 0,08$ еВ розглядають як $V_2O(2+/+)$ [14, 16].

Більшість згаданих вище досліджень спрямовано на вивчення електронних властивостей V_2O . Вплив цих дефектів на зміну інтегральних параметрів (зокрема, часу життя носіїв заряду) Cz Si практично не досліджено. Хоча, дані в роботах [18, 19] показують зв'язок між змінами τ та утворенням дефектів V_2O в ^{60}Co γ -опромінену Cz *n*-Si після відпалу в діапазоні ~ 200 – 400 °C і також при електронному опроміненні в цьому самому температурному діапазоні. Маючи високу термостабільність і глибокі рівні в забороненій зоні Si, дефекти V_2O можуть бути ефективними рекомбінаційними центрами в кремнії і приладах на його основі.

У даній роботі ми досліджуємо деградацію часу життя нерівноважних носіїв заряду в ^{60}Co γ - і 1 MeV електронами опромінену Cz *n*-Si ($n_0 \sim 10^{14}$ – 10^{16} см $^{-3}$) після ізохронного відпалу в температурному діапазоні 20–380 °C. В цьому контексті, ми детально вивчаємо діапазон ~ 180 – 380 °C, щоб визначити роль дефектів V_2O у зміні рекомбінаційних властивостей Cz *n*-Si.

2. Експеримент

2.1. Зразки

Було використано дві групи зразків кремнію *n*-типу: (i) *n*-Si:P – домішка фосфору (P) створювала в Si провідність *n*-типу. Деякі зразки цієї групи мали високу концентрацію домішки вугле-

цю (*n*-Si:P,C); (ii) *n*-Si:TD – кисневі термодонори (TD) визначали донорні властивості Si в цій групі. Зразки *n*-Si:TD було отримано в результаті термообробки при 450 °C високоомного *n*-Si [$P \sim 1 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$]. При цьому виконувалась умова, що $[TD]/[P] > 50$. Термодонори, на відміну від атомів фосфору, є нечутливими до дії опромінення: вони не створюють комплексів з радіаційними вакансіями (подібно до дефектів VP) і не втрачають своєї донорної активності при опроміненні [20]. Параметри зразків (початкові концентрації вільних електронів n_0 , кисню $[O_i]$, вуглецю $[C_s]$ і час життя нерівноважних носіїв заряду до опромінення τ_0) для обох груп наведено в табл. 1.

2.2. Опромінення та відпал

В експерименті зразки опромінювали при кімнатній температурі γ -квантами ^{60}Co дозою $\sim 7 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ (інтенсивність опромінення $J_\gamma \approx 2 \cdot 10^{11}$ кванти/(см 2 с)) і електронами з енергією 1 MeV дозою $1 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ ($J_e \approx 3 \cdot 10^{11}$ електрони/(см 2 с)). Ізохронний (20 хв.) відпал опромінених зразків було проведено в атмосфері повітря в температурному діапазоні 20–380 °C.

2.3. Вимірювання та аналіз результатів

Час життя носіїв заряду у зразках визначали з релаксації нерівноважної фотопровідності за умови низького рівня збудження ($\Delta n/n_0 \approx 1\%$). Похибка при визначенні τ не перевищувала $\pm 10\%$. Для оцінки впливу опромінення і наступного відпалу використовували відоме співвідношення

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_\tau \Phi, \quad (1)$$

де τ_0 – початковий час життя нерівноважних носіїв заряду; τ – час життя нерівноважних носіїв заряду після опромінення дозою Φ і наступного відпалу; k_τ – константа деградації τ .

Для аналізу експериментальних результатів використовували статистику Шоклі–Ріда–Холла (Shockley–Read–Hall). В нашому випадку (*n*-Si, мала концентрація дефектів і $\Delta n \ll n_0$, рекомбінація носіїв заряду відбувається через рівні у верхній половині забороненої зони) час життя нерівноважних носіїв заряду визначається часом життя дірок (неосновні носії заряду в *n*-Si), і для кожного рекомбінаційного центру є справедливим такий

Таблиця 1. Параметри зразків

Зразок	$n_0, 10^{15}$ см $^{-3}$	$\tau_0,$ мкс	$[C_s],$ 10^{16} см $^{-3}$	$[O_i],$ 10^{17} см $^{-3}$
<i>n</i> -Si:P	$\sim 0,1$	110–130	< 5	6–9
	~ 1	80–90	< 5	
	~ 2	120–130	< 5	
	$\sim 5,5$	90–100	< 5	
	~ 1	50–60	~ 40	
<i>n</i> -Si:TD	$\sim 0,5$	50–55	< 5	8–9
	~ 1	55–60	< 5	
	$\sim 8,5$	75–80	< 5	

вираз:

$$\tau_i = (\sigma_{p,i} v_p [N_i])^{-1} \left[1 + \frac{N_c \exp(-E_i/k_B T)}{n_0} \right], \quad (2)$$

де $\sigma_{p,i}$ – поперечний переріз захоплення дірок i -м рекомбінаційним центром; v_p – теплова швидкість дірок; N_i – концентрація i -го центру з рівнем E_i ; N_c – ефективна густина станів в зоні провідності; k_B – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Загальна зміна τ визначається сумою парціальних внесків τ_i як

$$\tau^{-1} - \tau_0^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}. \quad (3)$$

Відповідно до (1), враховуючи (2) і (3), отримуємо вираз для розрахунку константи деградації часу життя носіїв заряду

$$k_\tau = \sum_i \sigma_{p,i} v_p \eta_i \left[1 + \frac{N_c \exp(-E_i/k_B T)}{n_0} \right]^{-1}, \quad (4)$$

де $\eta_i = [N_i]/\Phi$ – ефективність утворення i -го рекомбінаційного центру.

3. Результати та їх обговорення

В загальному випадку зміна τ в опромінену і потім відпалену кремній означає відпал чи доутворення основного центру рекомбінації або утворення нового, який більш рекомбінаційно активний, ніж ті, що утворилися після опромінення. Тому було проведено дослідження зміни τ спочатку після опромінення, а потім – після опромінення і наступного відпалу.

3.1. Зміна τ в ^{60}Co γ -опроміненому Cz *n*-Si

На рис. 1 наведено дозові залежності $\Delta\tau^{-1}$ для опромінених γ -квантами ^{60}Co зразків *n*-Si:P (a) і *n*-Si:TD (b) з різною концентрацією вільних електронів n_0 .

Як бачимо, $\Delta\tau^{-1}$ лінійно залежить від Φ для всіх зразків обох груп, і це дозволяє визначити за допомогою виразу (1) експериментальні значення k_τ^{irr} . При цьому, залежність $k_\tau^{\text{irr}}(n_0)$ для γ -опромінених *n*-Si:P і *n*-Si:TD є зростаючою (див. рис. 2), і експериментальні точки для обох груп *n*-Si лежать на одній кривій.

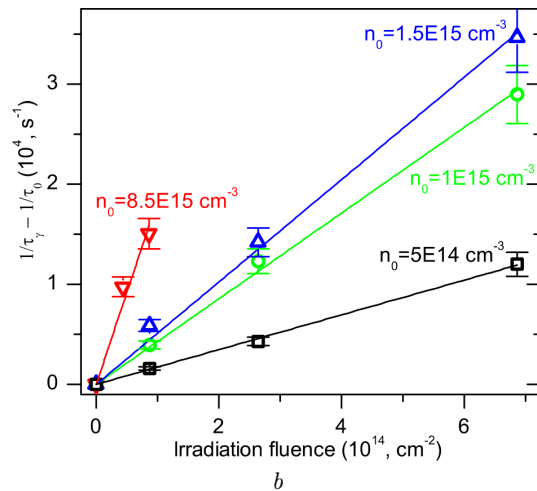
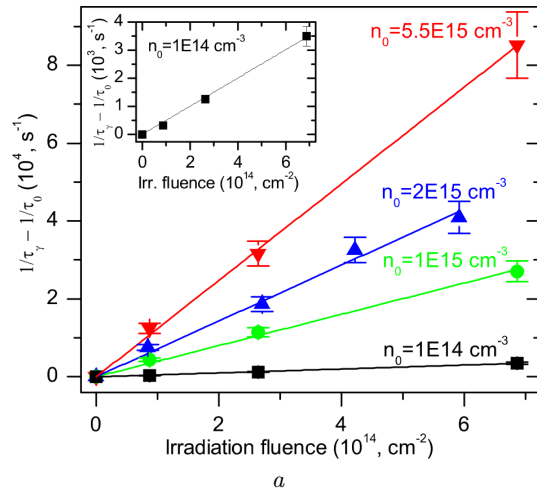


Рис. 1. Залежності величини $\Delta\tau^{-1}$ від дози опромінення γ -квантами ^{60}Co для зразків *n*-Si:P (a) і *n*-Si:TD (b) з різною концентрацією вільних електронів n_0 (точки – експеримент; суцільні криві – лінійна апроксимація)

Як відомо, при кімнатній температурі і низькому рівні збудження (інжекції), комплекси вакансія-атом домішки кисню (VO чи А-центри, акценторний рівень $E_c - 0,17$ eV) є основними центрами рекомбінації в ^{60}Co γ -опроміненних Cz *n*-Si:P [4, 21–23] і *n*-Si:TD [22]. Це підтверджується також нашими наступними розрахунками. Суцільна крива на рис. 2 відповідає розрахованому за допомогою виразу (4) внеску VO-центрів у зміну τ після γ -опромінення. При описі експериментальної залежності $k_\tau^{\text{irr}}(n_0)$ тільки $\sigma_{p,VO}$ є підгоночним параметром, а експериментальне значення $\eta_{VO} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ для ^{60}Co γ -опроміненого

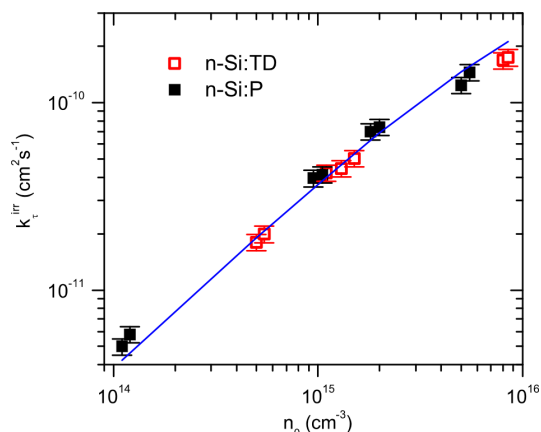


Рис. 2. Залежність k_{τ}^{irr} від концентрації вільних електронів n_0 для ^{60}Co γ -опромінених $n\text{-Si:P}$ і $n\text{-Si:TD}$. Символи – експеримент; суцільна лінія – розрахований внесок дефектів VO

Cz $n\text{-Si}$ обох груп було взято в [22, 23]. Розрахунок і експеримент перебувають у добрій відповідності, якщо $\sigma_{p,VO} = (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$, подібно до результатів, отриманих у попередніх наших [22] та інших [3, 23] дослідженнях. Ріст залежності $k_{\tau}^{\text{irr}}(n_0)$ на рис. 2 відбувається внаслідок збільшення заповнення електронного рівня VO-центрів у більш низькоомних зразках.

3.2. Зміна τ в ^{60}Co

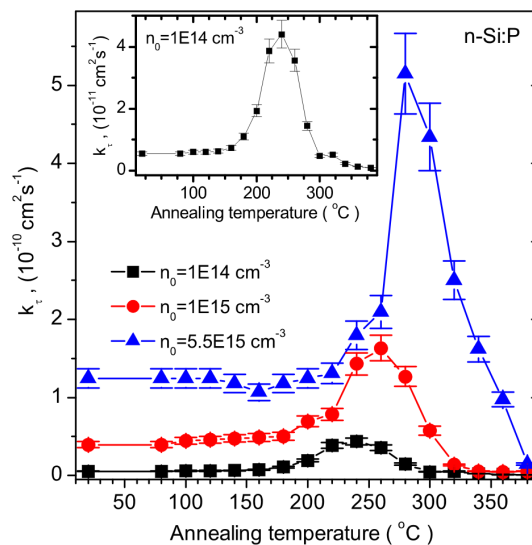
γ -опроміненому Cz $n\text{-Si}$ при ізохронному відпалі в діапазоні 20–380 °C

3.2.1. Ізохронний відпал τ

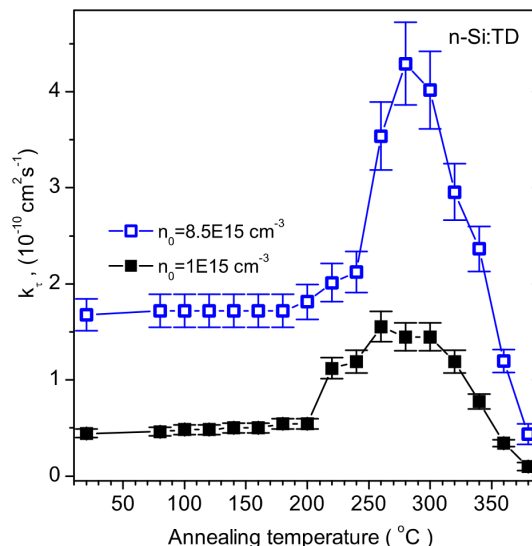
На рис. 3 наведено типові експериментальні залежності k_{τ} від температури ізохронного (20 хв.) відпалу (T_{ann}) в діапазоні 20–380 °C для γ -опромінених зразків Cz $n\text{-Si:P}$ (a) і $n\text{-Si:TD}$ (b) з різною концентрацією вільних електронів n_0 .

Як бачимо:

(i) всі залежності $k_{\tau}(T_{\text{ann}})$ є якісно подібними для зразків Cz $n\text{-Si}$ обох груп і з різним значенням n_0 . Відпал до ~ 180 °C практично не змінює k_{τ} , а в діапазоні $\sim 180\text{--}380$ °C спостерігаються суттєві зміни: k_{τ} різко збільшується до $T_{\text{ann}} \sim 240\text{--}280$ °C і за подальшого відпалу зменшується до значення, яке відповідає 80–90% τ_0 при $T_{\text{ann}} \sim 360\text{--}380$ °C. Відзначимо також, що пікоподібна зміна k_{τ} в діапазоні $\sim 180\text{--}380$ °C чітко корелює з утворенням і відпалом дефектів V_2O в Cz $n\text{-Si}$ (див. рис. 5 в [11]);



a



b

Рис. 3. Залежності k_{τ} від температури ізохронного (20 хв.) відпалу для ^{60}Co γ -опромінених зразків Cz $n\text{-Si:P}$ (a) і $n\text{-Si:TD}$ (b) з різною концентрацією вільних електронів n_0

(ii) висота піка $\Delta k_{\tau}^{\text{peak}} = (k_{\tau}^{\text{peak}} - k_{\tau}^{\text{irr}})$ на залежностях $k_{\tau}(T_{\text{ann}})$ визначається n_0 (рис. 4). З рис. 4 (крива 1) видно, що збільшення n_0 з $1 \cdot 10^{14}$ до $8,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ індукує 8-кратне збільшення висоти піку $\Delta k_{\tau}^{\text{peak}}$, яке відбувається сильніше в низькоомному $n\text{-Si}$ ($n_0 > 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Однак, порівнюючи абсолютні значення $\Delta k_{\tau}^{\text{peak}}$ (крива 1 на рис. 4) і k_{τ}^{irr} (рис. 2) в досліджуваному інтерва-

лі n_0 , бачимо, що вплив відпалу на деградацію τ в γ -опромінену Cz n-Si є набагато помітніший у високоомних зразках. Наприклад, відношення $\Delta k_{\tau}^{\text{peak}}/k_{\tau}^{\text{irr}}$ дорівнює ~ 10 для зразків з $n_0 = 1 \cdot 10^{14}$ і ~ 3 для $n_0 = 5,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$;

(iii) також спостерігається тенденція, що положення піка зсувається до вищих температур при збільшенні n_0 . В нашому випадку цей зсув становить близько $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. рис. 3, а).

3.2.2. Природа зміни τ при ізохронному відпалі

Деградація τ в діапазоні T_{ann} від 180 до 240 – $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) означає доутворення комплексів VO (основних центрів рекомбінації після ^{60}Co γ -опромінення) або утворення більш ефективних рекомбінаційних центрів. Температурний діапазон ~ 180 – $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ відповідає інтервалу відпалу V_2 в Cz та DOFZ Si [9–16]. Ефективність утворення VO-центрів в ^{60}Co γ -опромінену Cz n-Si при кімнатній температурі приблизно на два порядки більша, ніж ефективність утворення V_2 [1, 23], і тому доутворення VO-центрів внаслідок можливої дисоціації V_2 ($V_2 \rightarrow V + V \rightarrow VO$) не може на порядок (чи в рази) змінити τ . Відповідно при відпалі V_2 має утворюватися інший дефект дивакансійної природи, що підтверджується результатами наступного експерименту.

Зразок Cz n-Si товщиною $\sim 2,5 \text{ мм}$ було опромінено 1 MeV електронами при кімнатній температурі зі сторони однієї з найбільших граней, а час життя вимірювали з обох. Порівняння DLTS спектрів для опроміненої 1 MeV електронами і тіньової сторін такого зразка (див. рис. 1 в нашій роботі [24]) демонструє, що піки пов'язані з одно- (E_3 , $E_c - 0,42 \text{ eV}$) і двозарядними (E_2 , $E_c - 0,23 \text{ eV}$) акцепторними станами V_2 присутні тільки на опроміненій стороні зразка, а пік VO-центрів (E_1 , $E_c - 0,17 \text{ eV}$) на обох, хоча ефективність утворення VO-центрів на тіньовій стороні є менша практично на порядок. Це означає, що енергія електронів на тіньовій стороні зразка менша чи близька до порогової енергії утворення V_2 . В цьому випадку, якщо зміни τ в діапазоні 180 – $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3) зумовлені дивакансійним дефектом, то вони не будуть спостерігатися на тіньовій стороні зразка. На рис. 5 наведено експериментальні залежності $k_{\tau}(T_{\text{ann}})$ в діапазоні 20 – $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ для опроміненої 1 MeV електронами (front side) і тіньової (back side) сторін зразка.

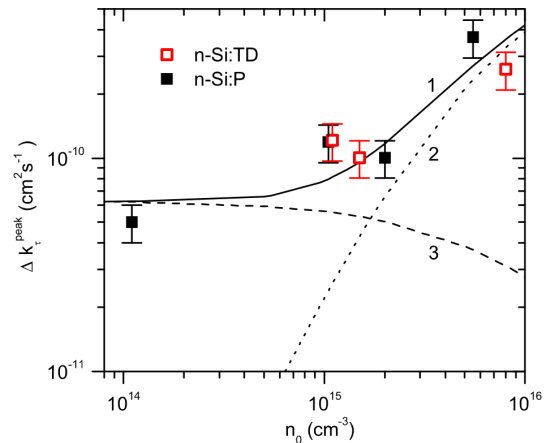


Рис. 4. Залежність висоти піка $\Delta k_{\tau}^{\text{peak}} = (k_{\tau}^{\text{peak}} - k_{\tau}^{\text{irr}})$ на залежностях $k_{\tau}(T_{\text{ann}})$ (див. рис. 3) від n_0 . Символи – експеримент; лінії – розрахований внесок дефектів V_2O : 1 – сумарний, 2 – $V_2O(2-/-)$, 3 – $V_2O(-/0)$

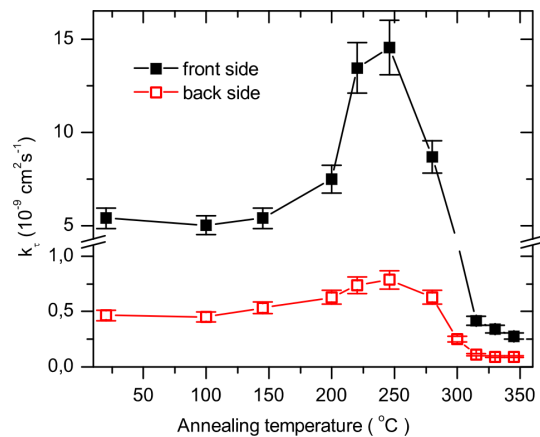


Рис. 5. Залежності k_{τ} від температури ізохронного (20 хв.) відпалу для опроміненої 1 MeV електронами дозою $\Phi = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (front side) і тіньової (back side) сторін зразка Cz n-Si: [P $\approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$] товщиною $\sim 2,5 \text{ мм}$

Як бачимо, відношення k_{τ}^{irr} ($T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на рис. 5) для цих сторін становить близько одного порядку і є таким самим як відношення ефективностей утворення VO спектрах DLTS (рис. 1 в [24]). І, що важливо, для тіньової сторони зразка, де не спостерігаються V_2 на спектрах DLTS, відносна висота піка $(k_{\tau}^{\text{peak}} - k_{\tau}^{\text{irr}})/k_{\tau}^{\text{irr}}$ значно менша, ніж для опроміненої ($\sim 0,5$ і 2 відповідно). Наявність малого піка на залежності $k_{\tau}(T_{\text{ann}})$ для тіньової сторони можна пояснити тим, що DLTS вимірювання проводили в приповерхневому шарі $\sim 10 \text{ мкм}$, а область рекомбінації становить $\sim 0,15$ – $0,50 \text{ мм}$, і

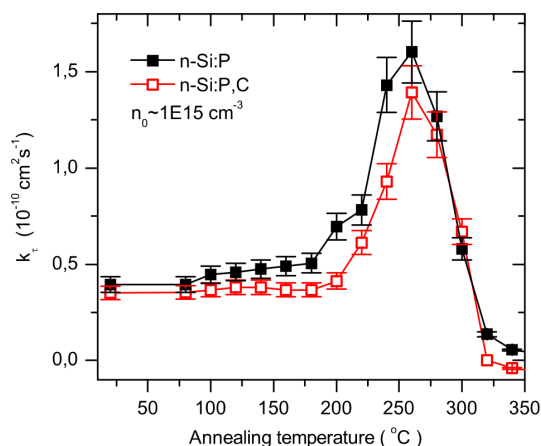


Рис. 6. Залежності k_T від температури ізохронного (20 хв.) відпалу для ^{60}Co γ -опромінених ($\Phi = 7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) зразків з різною концентрацією вуглецю $[C_s]$: $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ для $n\text{-Si:P}$ і $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ для $n\text{-Si:P,C}$

енергія електронів в цій області уже більша за порогову енергію утворення V_2 . Таким чином, утворення нових дефектів дивакансійної природи зумовлює деградацію τ при ізохронному відпалі в діапазоні $\sim 180\text{--}300^\circ\text{C}$ на опроміненій 1 MeV електронами стороні зразка (рис. 5) і, відповідно, у γ -опромінених зразках (рис. 3).

Найімовірніше, що цими дефектами є комплекси V_2O . По-перше, DLTS дослідження кінетик відпалу V_2 і утворення V_2O в Cz та DOFZ $n\text{-Si}$ показують, що трансформація V_2 до V_2O відбувається з пропорційністю один до одного [9–12]. По-друге, зміна k_T в діапазоні $\sim 180\text{--}380^\circ\text{C}$ (рис. 3 і 5) чітко корелює з утворенням і відпалом дефектів V_2O в Cz $n\text{-Si}$ (рис. 5 в [11]). Раніше в роботі [21] з температурних залежностей τ в γ -опромінену і потім відпалену високоомному Cz $n\text{-Si}$ ($n_0 = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) було встановлено, що за деградацію τ відповідає акцептор з рівнем $E_c - 0,45 \text{ eV}$ (за припущенням $-C_iO_i-V_2$). Однак, сучасні DLTS дослідження не підтверджують цю гіпотезу. Крім того, утворення комплексів $C_iO_i-V_2$ в ^{60}Co γ -опромінену малими дозами Cz $n\text{-Si}$ є малоймовірним, оскільки концентрація комплексів C_iO_i (як і концентрація всіх інших радіаційних дефектів) є набагато меншою за концентрацію O_i (в нашому випадку майже шість порядків). Також відзначимо, що рівень цього дефекту практично збігається з позицією $V_2O(-/0)$. На рис. 6 наведено експериментальні залежності

$k_T(T_{\text{ann}})$ для γ -опроміненого Cz $n\text{-Si}$ з різною концентрацією C_s .

З рис. 6 видно, що збільшення $[C_s]$ з $\sim 4 \cdot 10^{16}$ до $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ не впливає на поведінку відпалу τ .

3.2.3. Аналіз зміни τ при ізохронному відпалі

З точки зору наших досліджень, зміни τ в температурному діапазоні $180\text{--}380^\circ\text{C}$ на залежностях $k_T(T_{\text{ann}})$ (див. рис. 3) зумовлені утворенням (з 180 до $240\text{--}280^\circ\text{C}$) і відпалом (з $240\text{--}280$ до 380°C) комплексів V_2O . Тоді в нашому випадку загальні зміни τ після опромінення і наступного відпалу можна згідно з виразом (3) виразити сумою внесків VO і V_2O як

$$\tau^{-1} - \tau_0^{-1} = \tau_{VO}^{-1} + \tau_{V_2O(-/0)}^{-1} + \tau_{V_2O(2-/-)}^{-1}, \quad (5)$$

де внесок кожного дефекту визначається за допомогою виразу (2). Систему кінетичних рівнянь, яка описує процеси утворення ($V_2 + O \rightarrow V_2O$) і відпалу V_2O , можна записати як

$$\begin{cases} \frac{d[V_2]}{dt} = -c_{V_2O}[V_2], \\ \frac{d[V_2O]}{dt} = c_{V_2O}[V_2] - c_{V_2O}^{\text{ann}}[V_2O], \end{cases} \quad (6)$$

де $c_{V_2O} = c_0 \exp(-E_a/k_B T)$ і $c_{V_2O}^{\text{ann}} = c_0^{\text{ann}} \times \exp(-E_a^{\text{ann}}/k_B T)$ – константи для утворення і відпалу комплексів V_2O відповідно.

Розв'язок (6) при початкових умовах, що $[V_2](t=0) = [V_2]_{\text{irr}}$ і $[V_2O](t=0) = 0$, є таким:

$$[V_2O] = \frac{[V_2]_{\text{irr}}}{(c_{V_2O}^{\text{ann}}/c_{V_2O} - 1)} \times (\exp(-c_{V_2O} t) - \exp(-c_{V_2O}^{\text{ann}} t)), \quad (7)$$

де t – час ізохронного відпалу; $[V_2]_{\text{irr}}$ – концентрація дивакансій після опромінення; $[V_2O]$ – повна концентрація комплексів V_2O , яка є сумою їх концентрацій в одно- і двозарядному негативному стані, оскільки рівень Фермі в наших зразках при кімнатній температурі розташований вище рівня $V_2O(-/0)$.

На рис. 7 показано результат опису (лінії) експериментальних залежностей $\Delta\tau^{-1}(T_{\text{ann}})$ для ^{60}Co γ -опромінених Cz $n\text{-Si:P}$ (a, b, c) і $n\text{-Si:TD}$ (d, e) за допомогою виразів (5) і (2) з параметрами для VO і V_2O дефектів, які наведено в табл. 2

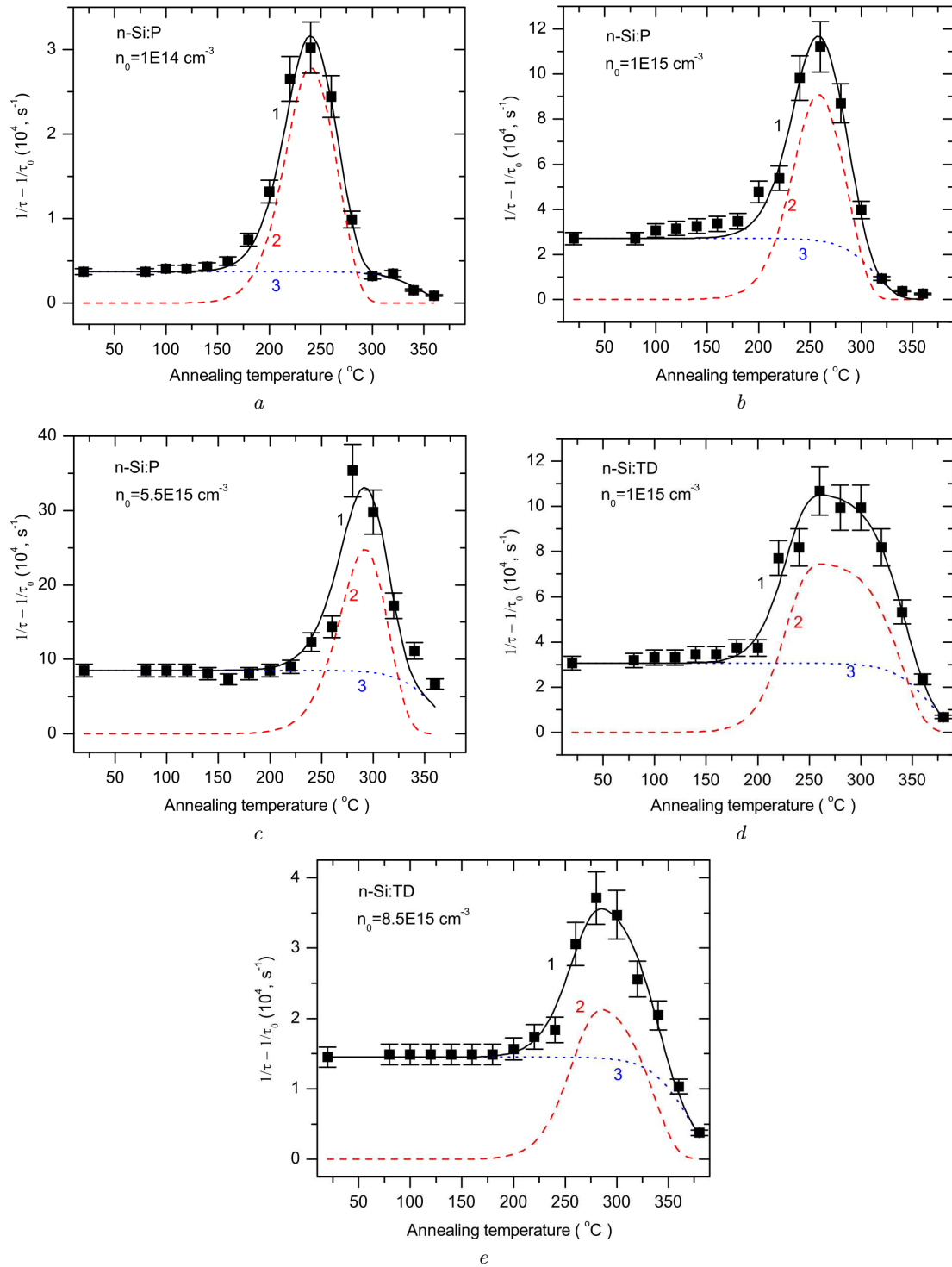


Рис. 7. Опис (лінії) експериментальних залежностей $\Delta\tau^{-1}(T_{\text{ann}})$ для ^{60}Co γ -опромінених Cz *n*-Si:P (a, b, c) і *n*-Si:TD (d, e): 1 – сумарний внесок V_2O (крива 2) і VO (крива 3)

Таблиця 2. Енергії активації і частотні фактори для утворення і відпалу V₂O і відпалу VO

Зразки	n ₀ , 10 ¹⁵ см ³	Утворення V ₂ O		Відпал V ₂ O		Відпал VO	
		c ₀ , с ⁻¹	E _a , еВ	c ₀ , с ⁻¹	E _a , еВ	c ₀ , с ⁻¹	E _a , еВ
n-Si:P	~0,1	1,5 · 10 ⁹	1,2	2,2 · 10 ¹⁰	1,45	5,6 · 10 ⁹	1,59
	~1	1,5 · 10 ⁹	1,24	3,3 · 10 ¹⁰	1,52	5,6 · 10 ⁹	1,54
	~5,5	0,5 · 10 ⁸	1,27	3,5 · 10 ¹⁰	1,63	5,6 · 10 ⁹	1,61
n-Si:TD	~1	1,5 · 10 ⁹	1,23	7,5 · 10 ⁹	1,56	5,6 · 10 ⁹	1,64
	~8,5	1,2 · 10 ⁹	1,29	1,3 · 10 ¹⁰	1,6	5,6 · 10 ⁹	1,64

Таблиця 3. Поперечні перерізи захоплення дірки на акцепторні рівні V₂O і VO

Дефект	Рівень, еВ	σ _p при 293 К, см ²
VO(-/0)	E _c - 0,17	(2,0 ± 0,4) · 10 ⁻¹³
V ₂ O(2-/-)	E _c - 0,23	(8 ± 4) · 10 ⁻¹²
V ₂ O(-/0)	E _c - 0,47	(5 ± 2) · 10 ⁻¹³

і 3 для випадку найкращого збігання теорії з експериментом.

Концентрацію комплексів V₂O розраховували за допомогою виразу (7), враховуючи для визначення [V₂]_{irr}, що для ⁶⁰Со γ-опроміненого Cz n-Si η_{VO}/η_{V₂} ≈ 10² [1, 23]. При T_{ann} > 300 °С комплекси VO і V₂O відпалюються одночасно, тому для коректного визначення параметрів V₂O ми відокремили вплив VO на зміну τ. Для цього константу відпалу c_{VO} = 5,6 · 10⁹ exp(-1,7/k_BT) було взято в роботі [1] як базову, і коректувалося тільки значення E_a для відпалу VO відповідно до наших експериментальних даних (див. табл. 2).

З табл. 2 бачимо, що середнє значення E_a для утворення V₂O становить 1,25 ± 0,05 еВ в обох групах Cz n-Si. Цей результат добре узгоджується з даними, які показують, що процеси відпалу V₂ [12, 25] і утворення V₂O [12] характеризуються такою самою E_a ≈ 1,3 еВ. Відпал V₂O має значення E_a^{ann} = 1,54 ± 0,09 еВ (див. табл. 2), як в теоретичній роботі [26], але менше, ніж ~2 еВ в експериментальній роботі [27]. Також ми отримали подібні до наших значення E_a і c₀, використовуючи для розрахунків експериментальні залежності зміни концентрацій комплексів V₂ і V₂O при ізохронному відпалі опроміненого електронами Cz n-Si на рис. 5 в роботі [11]. Відзначимо також, що спосте-

рігається тенденція до збільшення енергій активації утворення і відпалу V₂O у зразках із збільшенням n₀ (табл. 2), яка корелює із зсувом позиції піка k_τ^{peak} до вищих температур відпалу (рис. 3). Очевидно, що зарядовий стан V₂O може відігравати ключову роль у даній ситуації. Це питання не розглядається в даній роботі.

Залежність Δk_τ^{peak}(n₀) (крива 1 на рис. 4) відповідає максимальному внеску V₂O (коли всі V₂ трансформуються до V₂O) в загальну зміну k_τ. При цьому розрахунки показують, що τ контролюється рівнем V₂O(-/0) у високоомному n-Si (n₀ < 5 · 10¹⁴ см⁻³, крива 3 на рис. 4) і рівнем V₂O(2-/-) у низькоомному n-Si (n₀ > 5 · 10¹⁴ см⁻³, крива 2 на рис. 4). Ріст залежності Δk_τ^{peak}(n₀) відбувається внаслідок збільшення заповнення електронами рівня V₂O(2-/-), для якого σ_p є більшим, ніж для V₂O(-/0) (див. табл. 3). Разом з тим, сумарний внесок V₂O (крива 1 на рис. 4) у деградацію τ в досліджуваному діапазоні n₀ є набагато більшим в порівнянні з VO (основний центр рекомбінації в ⁶⁰Со γ-опроміненому Cz n-Si, рис. 2) незважаючи на те, що ефективність утворення первинних V₂ (і, відповідно, максимальна концентрація V₂O) є приблизно на два порядки менша, ніж ефективність утворення VO. Однак, велике значення η_{VO} компенсується у високоомному n-Si малим заповненням електронами акцепторного рівня VO (~10⁻³ для n₀ = 1 · 10¹⁴ см⁻³), в той час, як σ_{p,VO} ~ σ_{p,V₂O(-/0)}, а у низькоомному n-Si тим, що σ_{p,V₂O(2-/-)} > σ_{p,VO}.

4. Підсумок

Було виявлено, що час життя нерівноважних носіїв заряду в опроміненому γ-квантами ⁶⁰Со чи

1 MeV електронами Cz *n*-Si суттєво зменшується після ізохронного відпалу в температурному діапазоні $\sim 180\text{--}280$ °C, і ефективність цього процесу залежить від n_0 . Ми показали, використовуючи зразки кремнію *n*-типу провідності з різним домішковим складом, що зміна рекомбінаційних властивостей опроміненого і потім відпаленого у діапазоні $180\text{--}380$ °C Cz *n*-Si визначається утворенням та відпалом комплексів V_2O . Було визначено, аналізуючи експериментальні дані за допомогою статистики Шоклі-Ріда-Холла, що утворення і відпал V_2O характеризується енергіями активації $1,25 \pm 0,05$ eV і $1,54 \pm 0,09$ eV відповідно, а значення σ_p для одно- і двозарядного акцепторного станів V_2O становлять $(5 \pm 2) \cdot 10^{-13}$ і $(8 \pm 4) \cdot 10^{-12}$ см² відповідно. Також ми проаналізували і порівняли вплив дефектів V_2O і VO на k_τ в ⁶⁰Co γ -опроміненому і потім відпаленому Cz *n*-Si в досліджуваному діапазоні $n_0 \sim 10^{14}\text{--}10^{16}$ см⁻³.

- S.D. Brotherton, P. Bradley. Defect production and lifetime control in electron and γ -irradiated silicon. *J. Appl. Phys.* **53**, 5720 (1982)
- A. Hallen, N. Keskitalo, F. Masszi, V. Nagl. Lifetime in proton irradiated silicon. *J. Appl. Phys.* **79**, 3906 (1996).
- H. Bleichner, P. Jonsson, N. Keskitalo, E. Nordlander. Temperature and injection dependence of the Shockley-Read-Hall lifetime in electron-irradiated *p*-type silicon. *J. Appl. Phys.* **79**, 9142 (1996).
- M. Kras'ko, A. Kraitchinskii, A. Kolosiuk, V. Voitovych, R. Rudenko *et al.* Radiation damage of carrier lifetime and conductivity in Sn and Pb doped *n*-Si. *Sol. St. Phen.* **205–206**, 323 (2014).
- E. Gaubas, E. Simoen, J. Vanhellemont. Carrier lifetime spectroscopy for defect characterization in semiconductor materials and devices. *ECS J. Solid State Sc.* **5**, 3108 (2016).
- Y.-H. Lee, J.W. Corbett. EPR studies of defects in electron-irradiated silicon: A triplet state of vacancy-oxygen complexes. *Phys. Rev. B* **13**, 2653 (1976).
- M. Moll, H. Feick, E. Fretwurst, G. Lindstrom, C. Schutze. Comparison of defects produced by fast neutrons and ⁶⁰Co-gammas in high-resistivity silicon detectors using deep-level transient spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. A* **388**, 335 (1997).
- K. Gill, G. Hall, B. MacEvoy. Bulk damage effects in irradiated silicon detectors due to clustered divacancies. *J. Appl. Phys.* **82**, 126 (1997).
- E. Monakhov, B. Avset, A. Hallen, B. Svensson. Formation of a double acceptor center during divacancy annealing in low-doped high-purity oxygenated Si. *Phys. Rev. B* **65**, 233207 (2002).
- G. Alfieri, E. Monakhov, B. Avset, B. Svensson. Evidence for identification of the divacancy-oxygen center in Si. *Phys. Rev. B* **68**, 233202 (2003).
- V. Markevich, A. Peaker, S. Lastovskii, L. Murin, J. Lindstrom. Defect reactions associated with divacancy elimination in silicon. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S2779 (2003).
- M. Mikelsen, E. Monakhov, G. Alfieri, B. Avset, B. Svensson. Kinetics of divacancy annealing and divacancy-oxygen formation in oxygen-enriched high-purity silicon. *Phys. Rev. B* **72**, 195207 (2005).
- M.-A. Trauwaert, J. Vanhellemont, H. Maes, A.-M. Van Bavel, G. Langouche, P. Clauws. Low-temperature anneal of the divacancy in *p*-type silicon: A transformation from V_2 to V_xO_y complexes? *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3056 (1995).
- V. Markevich, A. Peaker, B. Hamilton, S. Lastovskii, L. Murin *et al.* Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon. *Phys. Status Solidi A* **208**, 568 (2011).
- N. Ganagona, B. Raciassi, L. Vines, E. Monakhov, B. Svensson. Formation of donor and acceptor states of the divacancy-oxygen centre in *p*-type Cz-silicon. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 435801 (2012).
- V. Markevich, A. Peaker, B. Hamilton, S. Lastovskii, L. Murin. Donor levels of the divacancy-oxygen defect in silicon. *J. Appl. Phys.* **115**, 012004 (2014).
- I. Pintilie, E. Fretwurst, G. Lindstrom, J. Stahl. Close to midgap trapping level in ⁶⁰Co gamma irradiated silicon detectors. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 165 (2002).
- M. Kras'ko, A. Kraitchinskii, V. Neimash, A. Kolosiuk, L. Shpinar. On the nature of "negative" annealing of the nonequilibrium charge carrier lifetime in irradiated *n*-Si. *Ukr. J. Phys.* **52**, 162 (2007).
- V. Markevich, A. Peaker, S. Lastovskii, V. Gusakov, I. Medvedeva, L. Murin. Formation of radiation-induced defects in Si crystals irradiated with electrons at elevated temperatures. *Sol. St. Phen.* **156–158**, 299 (2010).
- V. Neimash, V. Siratskii, M. Sosnin, V. Shakhovtsov, V. Shindich. The thermal donors influence on radiation defecting in silicon. *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **23**, 250 (1989).
- I. Kolkovskii, P. Lugakov, V. Shusha. Charge-carrier recombination in silicon irradiated with γ -rays of different energies. *Phys. Status Solidi A* **83**, 299 (1984).
- M. Kras'ko, V. Neimash, A. Kraitchinskii, A. Kolosiuk, O. Kabaldin. Influence of A- and E-centers on the lifetime of nonequilibrium charge carriers in γ -irradiated *n*-Si. *Ukr. J. Phys.* **53**, 683 (2008).
- A. Zubrilov, S. Koveshnikov. Effect of impurity composition of *n*-type Si on the radiation-induced defect formation and degradation of minority-charge-carrier lifetime under γ -irradiation. *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **25**, 1332 (1991). [*Sov. Phys. Semicond.* 25, 804 (1991)].
- M.-L. David, E. Simoen, C. Claeys, V. Neimash, M. Kras'ko *et al.* On the effect of lead on irradiation induced defects in silicon. *Sol. St. Phen.* **108–109**, 373 (2005).
- P. Pellegrino, P. Leveque, J. Lalita, A. Hallen, C. Jagadish *et al.* Annealing kinetics of vacancy-related defects in low-dose MeV self-ion-implanted *n*-type silicon. *Phys. Rev. B* **64**, 195211 (2001).

26. J. Coutinho, R. Jones, S. Öberg, P. Briddon. The formation, dissociation and electrical activity of divacancy-oxygen complexes in Si. *Physica B* **340–342**, 523 (2003).
27. M. Mikelsen, J. Bleka, J. Christensen, E. Monakhov, B. Svensson. Annealing of the divacancy-oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon. *Phys. Rev. B* **75**, 155202 (2007).

Одержано 05.07.18

*M.M. Kras'ko, A.G. Kolosiuk,
V.V. Voitovich, V.Yu. Povarchuk, I.S. Roguts'kyi*

INFLUENCE OF DIVACANCY-OXYGEN
DEFECTS ON RECOMBINATION PROPERTIES
OF *n*-Si SUBJECTED TO IRRADIATION
AND SUBSEQUENT ANNEALING

S u m m a r y

The variation of recombination properties in *n*-Si grown by the Czochralski method, doped to the free electron concentration

$n_0 \sim 10^{14} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, irradiated with ^{60}Co γ -quanta or 1-MeV electrons, and isochronously annealed for 20 min in the temperature interval 180–380°C, in which divacancy-oxygen (V_2O) complexes are formed and annealed, has been studied in detail. The nonequilibrium charge carrier lifetime τ is found to significantly decrease after the annealing in a temperature interval from 180 to 280°C, with the effect being stronger for low-resistive *n*-Si. It is shown that a change in τ after the annealing at 180–380°C is caused by divacancy defects, most probably V_2O . By analyzing the experimental data with the help of the Shockley–Read–Hall statistics, it is found that the formation of V_2O defects is characterized by an activation energy of $1.25 \pm 0.05 \text{ eV}$ and a frequency factor of $(1 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, and their annealing by an activation energy of $1.54 \pm 0.09 \text{ eV}$ and a frequency factor of $(2.1 \pm 1.4) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. The values of the hole capture cross-sections by singly and doubly charged acceptor states of V_2O are obtained as: $(5 \pm 2) \times 10^{-13}$ and $(8 \pm 4) \times 10^{-12} \text{ cm}^2$, respectively.