

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ С РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ В КРЕМНИЙ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИЯ

А.А. Сулаймонов

А.К. Рафиков

*Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, 100214, Узбекистан, e-mail:
avazbek1883@gmail.com*

Известно, что атомы много химических элементов образуют глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне кремния. Глубокие центры в кремнии образуются и при облучении проникающим излучением. Энергетические уровни и типы (акцепторный или донорный) большинства примесных и дефектных радиационных центров хорошо установлены. Однако их структура и поведения их составляющих, включая, собственных междоузельных атомов и вакансий изучены недостаточно [1-8]. В то же время участие собственных междоузельных атомов (I), вакансий (V) и неконтролируемых примесей в образовании глубоких центров в кремнии становится существенным при высоких уровнях легирования или больших дозах облучения и начинает определять электрофизические, фотоэлектрические и рекомбинационные свойства кремния [4,5,9,11-18].

Для надежного изучения процесса взаимодействия элементарных радиационных дефектов (V и I) с примесями особый интерес представляет гамма-облучение, поскольку он приводит к образованию только V и I. Поэтому целью настоящей работы является сравнительное исследование взаимодействия V и I, созданных гамма-облучением, с хорошо изученными примесями в кремнии таких, как Pt, Au, Ir, Rh, Cu, Ni для различного уровня легирования этими примесями и различных режимов последиффузионного охлаждения для выявления особенностей участия вакансии и собственных междоузельных атомов в образовании примесных и радиационных дефектных центров [8,9,11-27].

В качестве исходного материала использовался кремний n-типа с исходным удельным сопротивлением от 10 до 15 Ом·см ($N_p = (2 \div 3,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), получение выращенный методом Чохралского [11]. Образцы вырезались в форме параллелепипеда ($12 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$). Легирование кремния осуществлялось методом термодиффузии в открытом объеме из нанесённого на противоположные поверхности пластины кремния слоя примеси в интервале температур 1100-1200 К для Pt и Au, 1100-1400 К для Ir и Rh, 1200-1350 К для Cu и Ni в течение примерно 15 часов. При этих условиях диффузии, как показали наши оценки на основе решение соответствующих диффузионных уравнений, все рассмотренные примеси распределяются практически равномерно по всей глубине образцов. Причем, концентрация глубоких примесных центров (N_{II}) в образце после диффузии удовлетворяла требуемым условиям ($N_{II} \approx 0,1 \cdot N_p$) для измерения методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней.

Последиффузионное охлаждение образцов осуществлялось в двух режимах: быстрых (со скоростью $\sim 200\div 300$ град/мин, II тип образцов) и медленно (со скоростью $\sim 40\div 50$ град/мин, I тип образцов).

Исследование показали, что в спектре DLTS образцов из n-Si<Cu> наблюдается два максимума, отвечающие энергиям ионизации $E_0 \sim E_c - 0,17$ эВ ($\sigma_n = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2$) и $E_1 = E_c - 0,23 \pm 0,02$ эВ ($\sigma_n = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$). Медь характеризуется большим коэффициентом диффузии и нестабильностью в междоузельной конфигурации, поэтому уровень E_0 , который имел довольно низкую концентрацию ($\sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$), скорее относится к междоузельному атому меди и имеет донорный характер. Это можно подтвердить и на основе рассуждений в рамках простой теории глубоких уровней, примененных для Ag, с учетом изоэлектронности Cu и Ag. Медь с одним s-электроном может давать только один донорный уровень в междоузельной конфигурации, поэтому другой уровень, E_1 , можно связать с узельным положением меди или комплексом междоузельного и узельного атомов меди. Эффективность образования этого уровня зависит от скорости последиффузионного охлаждения и с ростом температуры диффузии его концентрация растет.

Хотя поведение никеля и меди в кремнии схожи, имеется определенное различие в их распределении. Никель имеет большую тенденцию к образованию преципитатов, что можно связать с различием элементарного объема силицидов меди и никеля. В случае n-Si<Ni> нами обнаружены центры с энергиями ионизации $E_2 = E_c - 0,19 \pm 0,02$ эВ ($\sigma_n = 5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$) и $E_3 = E_c - 0,42 \pm 0,03$ эВ ($\sigma_n = 8 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$) только при термической диффузии не ниже 1375 К. Уровни, вносимые никелем, возможно сложны по природе по сравнению с уровнями меди, и согласно могут быть обусловлены микропреципитатами. Указанные уровни в наших экспериментах обнаружены и в контрольных образцах, хотя и в меньших концентрациях, поэтому мы не склонны связать эти уровни с никелем.

Спектр энергетических уровней примесей Ir (E_4, E_5, E_6), Rh (E_7, E_8), Au (E_9) и Pt (E_{10}, E_{11}) в n-Si и их концентрации при различных температурах диффузии для двух режимов (I и II) последиффузионного охлаждения образцов. Найденные значения энергий ионизации хорошо коррелируют со значениями. Результаты показывают эффективность образования центров Ir и Rh заметно зависят от скорости последиффузионного охлаждения. В образцах I типа концентрации примесных центров E_5, E_6, E_7, E_8 больше по сравнению с образцами II типа при одинаковых условиях температуры диффузии. Центр с уровнем E_4 , концентрация которого заметно меньше (до 12 раз) чем концентрация E_5 и E_6 , и, в отличие от последних, больше в быстроохлажденных образцах, по-видимому связано с неравновесным дефектом с участием Ir. Эффективности образования центров Au и Pt в образцах n-Si<P,Au> и n-Si<P,Pt> можно считать практически независимыми от скорости последиффузионного охлаждения.

Для выяснения влияния радиационного воздействия на поведение центров примесей (Rh, Ir, Pt, Cu) в кремнии, образцы облучались γ -квантами ^{60}Co при комнатной температуре. Исследование накопления радиационных центров (до дозы γ -

квантов $\sim 1.8 \cdot 10^8$ Р) на образцах с разными концентрациями атомов меди показало, что количество радиационных А- ($E_c - 0,18$ эВ ($\sigma_n = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$)) и Е- центров ($E_c - 0,42$ эВ ($\sigma_n = 5 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$)) уменьшается в n-Si<Cu> с ростом концентрации атомов меди. А-центр и центр меди с близкими значениями уровней различались по сечению захвата носителей заряда. Следует отметить, что эффективность образования Е-центров значительно меньше (в зависимости от концентрации мелких примесей и кислорода от 10 до 100 раз), чем А- центров, что согласуется с литературными данными. Радиационный распад центров меди с одной стороны и уменьшение эффективности образования радиационных центров типа А- ($V+O$) и Е- центров ($V+P$) с другой стороны можно объяснить согласованно. Как известно, одна компонента образовавшихся френкелевских пар – собственные междоузельные атомы кремния обладают свойством вытеснять примесей из узлов решетки с замещением их позиций. По-видимому, это имеет место и в случае узельных атомов меди, а определенная часть образовавшихся при этом подвижных междоузельных атомов меди отвлекая другую компоненту френкелевских пар – вакансий (т.е. опять занимая узельные положения), приводят к уменьшению концентрации А- и Е- центров. Кроме того, можно предположить, что уменьшение А- центров может происходить из-за возможного образования электрически нейтральных преципитатов медь-кислород. Реакция междоузельного атома меди с вакансиями и кислородом облегчается их зарядовыми состояниями: первый заряжен положительно, а последние – отрицательно в n-Si.

В образцах n-Si<Rh> заметное влияние концентрации атомов родия на образование радиационных дефектов не обнаружено в рассмотренных нами дозах облучения до $1.1 \cdot 10^9$ Р, т.е. в контрольном и легированном образцах концентрация радиационных дефектов практически одинакова. Вместе с тем отметим, что с ростом дозы облучения электрическая емкость образцов n-Si<Rh> уменьшается быстрее, чем в контрольных. Это может быть связано с увеличением концентрации акцепторного центра никеля с уровнем $E_v + 0,30 \pm 0,35$ эВ, который находится в нижней половине запрещенной зоны кремния.

Изменения концентрации центров иридия, родия, платины и золота в кремнии от дозы γ -квантов. Как видно из рисунка, концентрация центров E_6 , E_8 , E_9 и E_{10} практически остается неизменной с ростом дозы облучения, а концентрация центров E_5 , E_7 и E_{11} акцепторного характера растет, увеличиваясь на $20 \div 30$ % при дозе $4,8 \cdot 10^8$ Р, что позволяет нам связать последние центры с комплексами междоузельных примесей (Ir, Rh и Pt) с вакансией. Для подтверждения этого предположения были исследованы изменения концентрации примесных центров в зависимости от температуры отжига. Результаты показывают в качестве примера результаты для n-Si<P,Pt>. А также, концентрация центра E_9 незначительно увеличивается с ростом температуры отжига, а концентрация центра E_{11} уменьшается начиная с ~ 420 К, т.е. распад этого центра происходит в довольно низких температурах.

Обнаружено, что в легированном и контрольном кремнии в основном образуются радиационные А- и Е- центры. С ростом дозы облучения концентрации радиационных А- центров растут в образцах n-Si<P,Rh>, n-Si<P,Pt>, n-Si<P, Au>

(концентрации E-центров в этих образцах находятся в пределах чувствительности прибора, т.е. $< 10^{12} \text{ см}^3$, а в контрольном кремнии n-типа $\sim 10^{13} \text{ см}^3$), причем эффективность образования радиационных центров в образцах I типа больше, чем в образцах II типа. Это связано с большей локальной неоднородностью медленно охлажденных образцов из-за образования скоплений (второй фазы) технологических и введенных примесей, вокруг которых возникают области упругих искажений. Отметим, что при постоянной концентрации введенных примесей ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) концентрация A-центра возрастает с ростом ковалентного радиуса примесей.

Центр E_1 примеси меди в кремнии, в отличие от центров примесей Ir, Rh, Au, Pt, распадаются при γ -облучении (рис. 5), что может быть объяснено существенно большим коэффициентом диффузии меди по сравнению с другими примесями и относительно небольшим превышением его ковалентного радиуса по сравнению с кремнием, что еще допускает возможность реакции вытеснения его из узла решетки с точки зрения роли упругих полей вокруг примесей в этой реакции. Различие в скорости распада центра E_1 в быстроохлажденных (II) и медленноохлажденных (I) образцах можно связать с локальной неоднородностью распределения меди из-за образования преципитатов преимущественно в объеме в первом случае и вблизи поверхности образцов во втором случае. Снятие слоя поверхности образцов перед измерениями в наших экспериментах уменьшает количество меди и преципитатов для образцов I типа. Можно ожидать дополнительное появление центров E_1 , которые мы связываем с узельным положением меди, при распаде преципитатов в объеме в процессе отжига образцов II типа. Сказанные объясняют уменьшение относительной скорости распада центра E_1 в быстроохлажденных образцах.

Таким образом, проведенные нами исследования особенностей образования радиационных центров (типа A- и E-центров) и поведения примесных центров в n-тип кремнии при гамма-облучении в зависимости от параметров (растворимости, коэффициента диффузии и ковалентных радиусов) атомов примесей Rh, Pt, Au, Ni, Cu, Ir, а также режимов последиффузионного охлаждения, позволили нам выявить относительную роль вакансий, собственных междоузельных атомов, а также узельных и междоузельных положений рассмотренных примесей в обнаруженных центрах.

В частности, обнаружено, что облучение γ -квантами приводит к увеличению концентрации некоторых примесных центров ($E_c - 0.33 \pm 0.02 \text{ eV}$ в n-Si<P, Ir>, $E_7 = E_c - 0.32 \pm 0.02 \text{ eV}$ в n-Si<P, Rh>, $E_{11} = E_c - 0.53 \pm 0.03 \text{ eV}$ в n-Si<P, Pt>). Относительно низкие температуры распада этих центров и выше проведенный нами анализ позволяют связать их с комплексами междоузельных атомов примесей с вакансиями. Обнаруженные нами другие центры этих примесей скорее связаны с их узельными положениями. Распад примесных центров при γ -облучении происходит только для $E_c - 0.23 \pm 0.02 \text{ eV}$ центра меди, который мы приписываем к его узельному положению. Скорость распада этого центра в медленно охлажденных больше, чем в быстро охлажденных образцах. Кроме того, только в образцах с медью уменьшается радиационные дефекты типа A-центра по сравнению с контрольными образцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и их химическая связь. (Новосибирск, 1962) 296 с.
2. A.A. Istratov, E.R. Weber, *Appl. Phys A* 66, 123 (1998).
3. М. Каримов, А.К. Караходжаев. Известия вузов. Физика 7, 3 (2000).
4. Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями, под ред. проф. В.И. Фистуля (М., Металлургия, 1987) с.232.
5. Каримов М., Махкамов Ш., Турсунов Н., Махмудов Ш.А., Сулаймонов А.А. Влияние быстрых нейтронов на электрофизические свойства ядерно-легированного кремния р-типа // Известия вузов, Физика. – Томск. 2011. – Вып.5 – С.75-78.
6. Karimov M., Makhkamov Sh., Makhmudov Sh.A., Muminov R.A., Rakhmatov A.Z., Sulaimanov A.A., Tursunov N.A. Peculiarities of influence of radiation defects on photoconductivity of silicon irradiated by fast neutrons. (*Applied Solar Energy, Allerton Press, Inc., 2010*) vol. 46 (4), pp. 298-300.Sh.
7. Makhmudov and oth..Study of after diffusion regions in highly doped silicon // International scientific journal Science and Innovation, ISSN: 2181-3337, V-1, №6, 9.10/2022,- Pp. -402-404.
8. M. Yu. Tashmetov, Sh. A. Makhmudov, A. A. Sulaymonov, A. K. Rafikov, B. Zh. Abdurayimov. Photosensors Based on Neutron Doped Silicon // ISSN 0003-701X, *Applied Solar Energy*, 2019, Vol. 55, No. 1, pp. 71–73.
9. Mahmudov Sh.A., Rafikov A.K., Mirzarayimov J.Z.. Effect of Radiation ^{60}Co on the Photosensitivity of Overcompensated Silicon. / *International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT)*/ISSN: 2509-0119, August 2020, pp. 12–15. <https://ijpsat.ijshj-journals.org/index.php/ijpsat/article/view/2043>
10. M Karimov, Sh Makhkamov, NA Tursunov, Sh A Makhmudov, AA Sulaimonov. “The effect of fast neutrons on the electrophysical properties of nuclear-doped p-silicon” // *Russian Physics Journal* 2011/10. vol 54. Pp589-593.
11. Sh.A. Makhkamov, M.Yu. Tashmetov, Sh.A. Makhmudov, A.K. Rafikov, A.A. Sulaimonov. Диффузия атомов примесей в кремнии для датчиков // FRANCE international conference: “Scientific approach to the modern education system” Part 10, 5th December, - Pp. -95-98.
12. Ш.А. Махмудов, Н.Т. Сулайманов, А.А. Сулаймонов, А.К. Рафиков, С.Ж. Рахманов. 3 МэВ энергияли электронлар оқимида нурлантиришнинг кремний кристалларининг электрофизик хоссаларига таъсири // «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики», Труды международной конференции, 19 - 21 октября 2023 г., с. 182-186.
13. Сулаймонов А. А. Терморезистор на основе компенсированного кремния // *Proceedings of International Scientific Conference on Multidisciplinary Studies, Hosted online from Moscow, Russia, 11- April, 2023, pp-52-56.*

14. Сулаймонов А. А. Особенности нейтронной трансмутации легированного кремния // Proceedings of International Scientific Conference on Multidisciplinary Studies, Hosted online from Moscow, Russia, 11- April, 2023, pp-57-61.

15. Сулаймонов А. А. Рафиков А. К. Детекторы ядерного излучения на основе нейтроннолегированного кремния // Proceedings of International Scientific Conference on Multidisciplinary Studies, Hosted online from Moscow, Russia, 11- April, 2023, pp-62-66.

16. Ш.А. Махмудов, А.К. Рафиков, А.А. Сулаймонов. Исследование влияния фоточувствительности кремния, компенсированного родием и серой// XIX Ежегодной молодежной научной конференции «Достижения и перспективы научных исследований молодых ученых Юга России» г. Ростов-на-Дону, 17–28 апреля 2023 г. С. -271.

17. Sh.A. Makhmudov, A.A. Sulaimonov, A.K. Rafikov. Investigation of the electrical activity of silicon doped with rhodium atoms// “Renewable energy and energy efficiency in the xxi century” may 18–19, 2023 Kyiv, pp.-231-232.

18. Sh.A. Makhmudov, A.A. Sulaimonov, A.K. Rafikov. Исследование концентрации примесей Si<Rh> и их электрического состояния // XIII Исык-Кульской Международной школа-конференции по радиационной физике, посвященная 90- летию А.А. Алыбакова - основателя физики твердого тела в Кыргызской Республике, 31 июля - 6 августа 2023 года, с. -22-25.

19. Ш.А. Махмудов, А.А. Сулаймонов, А.К. Рафиков. Скорости уменьшения носителей тока в легированного кремния с атомами родия под воздействием быстрых нейтронов // 6-Международная конференция по оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро - и наноструктурах (OPPSMN-2023), Фергана (Узбекистан), 28-30 сентября 2023 г. С. 7-10.

20. Сулаймонов А,А. Дўсназаров Э.М. Фотопроводимости в кремнии р-типа компенсированном атомами фосфора. Журнал. Образование наука и инновационные идеи в мире. 2023 вып №30 том 2 ст 93-98.

21. Сулаймонов А,А. Рафиков А.К. Кинетика отжига радиационных дефектов нейтронно-компенсированного кремния. Журнал. Образование наука и инновационные идеи в мире. 2023 вып №30 том 2 ст 88-92.

22. Arof A.K., Mat N.A., Aziz N., Kufian M.Z., Mamatkarimov O.O. Investigation on morphology of composite poly(ethylene oxide)-cellulose nano fibers. Materials Today: Proceedings 17 (2019) pp.388–393.

23. Mamatkarimov O.O., Khamidov R. The relative current change, concentration, and carrier mobility in silicon samples doped nickel and at pulse hydrostatic pressure. Materials Today: Proceedings 17 (2019) 442–445.

24. Shahan Sh., Teo L.P., Buraidah M.H., Abidin Z.H.Z., Mamatkarimov O.O., Arof A.K. Characteristics of dye-sensitized solar cells (DSSCs) using liquid and gel polymer electrolytes with tetrapropylammonium salt. Optical and Quantum Electronics. 2020. 3. Vol.52.pp.1-15.



25. Ikhwan Syafiq Mohd Noor, Odiljon Mamatkarimov, Abdul Kariem Mohd Arof. [“Influence of charge carrier density, mobility and diffusivity on conductivity–temperature dependence in polyethylene oxide–based gel polymer electrolytes”](#) High Performance Polymers. November 4, 2021.

26. Ш.А. Махмудов, А.А. Сулаймонов, А.К. Рафиков, С.Р. Эгамов. Электронлар билан нурлантирилган легирланган кремнийга таъсирини тадқиқ қилиш // Тенденции развития физики конденсированных сред: Тезисы докладов Международной научной конференции (30-31 октября 2023 года, г.Фергана, Узбекистан). – Фергана 2023. С.32-34.

27. Н.Т. Сулайманов, А.К. Рафиков, А.А. Сулаймонов, С.Р. Эгамов. Влияние атомов теллура на структуру и электронные свойства нейтронно-трансмутационного кремния // Тенденции развития физики конденсированных сред: Тезисы докладов Международной научной конференции (30-31 октября 2023 года, г.Фергана, Узбекистан). – Фергана 2023. С. 76-77.