**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**
**ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**
**АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи
УДК 621.315, 592.3, 535.376

**САТТИЕВ АБДУЛАЗИЗ РАСУЛЖОНОВИЧ**

# РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОРМИРОВАНИИ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ПАЛЛАДИЕМ, СЕРОЙ И ЦИНКОМ

**01.04.07- Физика конденсированного состояния**

**ДИССЕРТАЦИЯ**
на соискания ученой степени доктора философии (PhD)
по физико-математическим наукам

**Научный руководитель:**
Зайнабидинов Сиражидин, д.ф.-м.н., профессор, академик

**Ташкент – 2019**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения ……... 4

Введение……. 5

I. Свойства и параметры кремния, легированного примесями палладия, серы и цинка……. 17

§1.1. Кремний, легированный примесью Pd…….. 17

§1.2. Кремний, легированный примесью S…… 23

§1.3. Кремний, легированный примесью Zn…….. 27

§ 1.4. Подготовка легированных образцов и измерение их параметров…….……. 34

Выводы по первой главе…… 36

II. Исследование кремния, легированного серой, палладием и цинком при радиационном воздействии……..... 39

§ 2.1. Легирование кремния изотопами серы- 32 с использованием метода нейтронной трансмутации…… 39

§ 2.2. Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации кремния и влияние атомов водорода на свойства кремния, легированного палладием……. 42

§ 2.3. Радиационная деградация в кремниевых солнечных элементах, легированных цинком…… 52

Выводы по второй главе…… 62

III. Нанокристаллиты и типы дефектных комплексов в кремнии, легированном палладием и медью и их радиационный распад…… 65

§3.1. Низкоразмерные дефектные состояния в твердом растворе кремний-медь……. 65

§3.2. Трансформация и перестройка примесных дефектных состояний в кремнии легированном Pd, при радиационном воздействии ……. 75

Выводы по третьей главе..... 84

IV. Процессы рекомбинации дефектных состояний в легированном кремнии при радиационном воздействии ……..…… 86
§4.1. Радиационно-дефектные состояния в легированном монокристаллическом кремнии…… 86
§4.2. Кинетические уравнения для описания комплексобразования в монокристаллах с участием примесей …….……. 90
§4.3. Радиационно-стимулированная рекомбинация дефектов в легированном кремнии…….. 96
§ 4.4. Модель радиационно-стимулированной рекомбинации вакансий с атомами примеси…… 102
Выводы по четвертой главе……. 107
Заключение……. 109
Список использованной литературы…… 113

## ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

DLTS – нестационарная емкостная спектроскопия глубоких уровней.

NDS – нейтронно трансмутационный легированный кремний.

НЛК–нейтронно-легированный кремний.

ИВП – изовалентные примеси.

ХРИ – характеристическое рентгеновское излучение.

ГЭУ – глубокие энергетические уровни.

ТД – точечные дефекты.

ННЗ – неосновные носители заряда.

СМА – собственный междоузельный атом.

ЖХТ–жидкостное химическое травления.

СЭ – солнечных элементов.

ПЭ – переходных элементов.

ДСО – дефектоспособный область.

КЧ –координационное число.

ФЕ – фотоемкостная спектроскопия.

ИФ – индуцированная фотоемкость.

РД – радиационный дефект.

$\tau_{n,p}$– время жизни неосновных носителей заряда.

$\sigma_{n,p}$ – сечения захвата носителей заряда.

I – междоузельный атом.

V – вакансия.

$V_2$ , W – дивакансия.

$Si_i$ – междоузельный атом кремния.

$E_c$ – дно зоны проводимости.

$E_v$ – потолок валентной зоны.

$E_f$ – положение уровня Ферми.

$E_i$ – энергия ионизации глубокого уровня.

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В современном мире в области твердотельной электроники управление электрофизическими параметрами полупроводников с использованием процессов легирования их примесями, приводящими к формированию глубоких энергетических уровней в запрещенной зоне, стало одним из перспективных способов управления свойств материалов. При этом для выбора оптимальной легирующей примеси в зависимости от типа (донорный, акцепторный или амфотерный), параметры и характеристики легированного кристалла претерпевают изменения, с приданием материалу таких важных свойств, как фоточувствительность, термочувствительность, тензочувствительность и радиационная стойкость. На практике, в основном, для получения легированного полупроводникового кристалла используют быстродиффундирующие примеси, создающие электронные уровни в запрещенной зоне кристалла. В кристаллической решетке кремния такие примеси, создающие глубокие дефектные центры обычно имеют ограниченную растворимость и низкую концентрацию электрически активных состояний, невысокую склонность к образованию комплексов с неконтролируемыми и технологическими примесями.

В последние годы в мировой практике для управления примесными дефектными состояниями, в полупроводниковых кристаллах наряду с другими технологическими способами широко используются различные виды физических воздействий, одним из которых является проникающая радиация. Перестройка дефектных состояний в легированных полупроводниках при таких внешних воздействиях является сложным физико-химическим процессом, который сопровождается трансформацией, распадом или формированием новых неоднородностей в кристалле, зависящих от структурного совершенства исходного кристалла, степени легирования материала примесью, содержания технологических и

газообразующих химических элементов в исходном кристалле и определяются однородностью распределения структурных и примесных дефектов в объеме. В связи с этим, проведенный анализ результатов экспериментальных и теоретических работ многих исследователей мира в области модификации легированного кремния показывает, что почти отсутствуют сведения о кристаллической структуре, образовавшихся дефектных состояний в легированном материале при радиационном распаде примесных комплексов. Не изучен механизм распада твердого раствора кремний-примесь при внешних воздействия и взаимодействие их компонентов с собственными, неконтролируемыми примесными, точечными дефектами и другими неоднородностями кристалла. Все это требует поиска новых теоретических и практических подходов, чтобы на атомарном уровне выявить механизмы образования и перестройки структурных дефектных комплексов для целенаправленного управления свойствами легированных полупроводниковых материалов внешними воздействиями, что является одним из актуальных и бурно развивающихся направлений радиационной технологии, т.е. так называемая – «инженерии дефектов».

В соответствии со Стратегией действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан по пяти приоритетным направлениям на 2017 – 2021 годы[1] отмечены задачи «…освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних ринках». В этом аспекте поиск новых механизмов образования и перестройки структурно – дефектных комплексов для целенаправленного управления свойств легированных полупроводниковых материалов воздействующими факторами, разработка на их основе полупроводниковых структур и электронных приборов, обладающих большей

[1]Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию РеспубликиУзбекистан» от 07 февраля2017 г.

эксплуатационными ресурсами, являются важнейшими задачами современной физики и техники полупроводников.

Исследования, проводимые в рамках настоящей диссертационной работы в определенной степени служат решению задач по развитию фундаментальных и прикладных проблем современной твердотельной микроэлектроники и радиационной физики полупроводников, что соответствует, обозначенным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 гг.» от 7 февраля 2017 года и Постановления Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Диссертационное исследование проведено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан II. “Энергетика, энерго- и ресурсосбережение”.

**Степень изученности проблемы.** Исследования в области легированных полупроводниковых материалов и приборах на их основе и изучения физических процессов, приводящих к формированию дефектных состояний в указанных материалах, проводились многими учеными, например, американскими (Милнс А.,CorbettJ.M., SahC.T., WatkinsG.D., BekmanH.H.), российскими (Фистуль В.И., Лебедев А.А., Мильвидский М.Г.), узбекскими (Бахадырханов М.С., Абдурахманов К.П., Мамадалимов А.Т., Зайнабидинов С.) и др.

В результате этих исследований рассмотрены виды и состояния примесных атомов в полупроводниках, их диффузия, термодинамика и кинетика расстворимости, характер образующихся ими глубоких центров, энергетических уровней, зарядовых состояния и комплексообразований.

Проанализированы теоретические и экспериментальные данные о миграции и взаимодействии некоторых легирующих примесей с неконтролируемыми химическими элементами в монокристаллах и полупроводниковых соединениях. Рассмотрены состояния изученности и поведения водородоподобных, газообразующих, амфотерных и изовалентных примесей.

Однако, специалисты и разработчики мало внимания обращали на такие важные явления, как взаимодействие атомов примеси с собственными и радиационными дефектами кристалла, дислокациями и другими протяженными дефектами кристаллической решетки, а также процессы адсорбции. Отсутствуют сведения о структуре, размерах, стабильности и перестройке образованных структурных дефектов при внешних физических воздействиях, не обращено внимание на специфику поведения отдельных примесей, а также на механизмы формирования кластеров и низкоразмерных нанокомпозиций в легированных кристаллах, в особенности с участием кислорода, углерода и водорода. Для модификации параметров и характеристик легированного полупроводникового кристалла и придания им новых функциональных свойств, в данной работе предлагается новый подход – использование радиационного воздействия в комбинации с термической обработкой с целью управления свойствами легированных полупроводников, на базе монокристаллического кремния.

**Связь темы диссертационного исследования с результатами научно-исследовательских работ учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики ФА-Ф2-Ф066+Ф072 «Свойства и структуры полупроводниковых материалов, содержащих низкоразмерные нанокомпозиции и наночастицы» (2007 – 2011) и Ф2-ФА-Ф121 «Формирование микронеоднородностей и их влияние на фундаментальные свойства ядерно-легированного кремния при гидрогенизации» (2012-2016 гг.) и ОТ-Ф2-20 «Низкоразмерные структурные превращения в легированном

кремнии при радиационном воздействии и влияние их на свойства монокристалла» (2017-2020).

**Целью исследования** является изучение радиационно-стимулированных процессов перестройки примесно-дефектных состояний в кремнии в зависимости от типа легирующей примеси и выявление способов терморадиационной модификации их свойств.

**Задачи исследования:**

определить вид оптимальных примесей, создающих глубокие энергетические уровни донорного, акцепторного и амфотерного характера и разработать способ однородного легирования кремния примесями цинка, серы и палладия;

выявить структурные параметры и энергетические уровни сформированных дефектных состояний в кремнии, легированном Zn, S и Pd, и определить их влияние на электрофизические и рекомбинационные свойства кристалла;

установить механизмы структурных превращений, обусловленных радиационно-индуцированными процессами, в кремнии в зависимости от степени легирования материала и концентрации электрически активных структурных дефектных центров;

разработать теоретический подход для описания различных квазихимических реакций, протекающих в легированном кремнии с участием радиационных и примесных дефектов при воздействии проникающей радиации;

определить оптимальные условия структурных превращений в легированном кремнии при радиационном воздействии и выявить способ радиационной модификации свойств легированного материала.

**Объектом исследования** являются монокристаллический и нейтронно-трансмутационные образцы кремния, легированные примесями цинка, серы и палладия.

**Предметом исследования** являются термо радиационно-стимулированные процессы перестройки дефектных состояний в легированных монокристаллах Si<Pd>, Si<S> и Si<Zn>.

**Методы исследования.** Нестационарная емкостная спектроскопия глубоких уровней (DLTS); фотоемкостная спектроскопия (ФЕ); индуцированная фотоемкость (ИФ); стационарная фотопроводимость; рентгенофлуоресцентный и рентгенодифракционные методы; инфракрасная микроскопия и измерения времени восстановления обратного сопротивления p-n структур.

**Научная новизна исследований** заключаются в следующем:

впервые предложен и реализован двухстадийный способ получения легированного кремния примесями серы и родия, основанный на ядерной трансмутации введенных изотопов фосфора и палладия, и идентифицированы энергетические уровни сформированных глубоких центров серы, палладия и родия в ядерной- трансмутационно легированном кремнии;

выявлено, что примесь палладия в кремнии формирует низкоразмерные дефекты в виде вакансионного комплекса [Pd–V] и химического соединения с водородом в виде комплекса [Pd–H], с уровнями $E_c$–0,18 эВ, $E_v$+0,34 эВ и $E_v$+0,32 эВ, а примесь цинка в p-Si<Zn> приводит к возрастанию стабильности фотоэлектрических характеристик СЭ при воздействии радиации и повышению в ИК области их спектральной чувствительности;

впервые выявлено, что формирующиеся медь-кислородные нанокристаллиты в легированных монокристаллах кремния находятся в трех состояниях: в виде отдельных атомов в междоузельном положении в решетке матрицы и в составе нанокристаллитов $Cu_2O$ и CuO, а каждое из них формирует дискретные глубокие уровни, количество которых определяется режимами диффузии и скоростью охлаждения образцов после диффузии;

получено квазистационарное решение системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику образования дефектных состояний в

монокристаллах, с учетом наличия в их объеме различных примесей и предложена модель формирования структурно дефектных состояний в полупроводниках, обусловленных радиационно – стимулированной рекомбинацией вакансий с атомами примеси.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработан способ получения образцов твердого раствора на основе монокристаллического кремния, содержащего примеси Pd, Zn и S с заданной концентрацией, и определены оптимальные условия однородного легирования кремния указанными примесями;

предложен способ получения легированного серой и палладием кремния путем ядерной трансмутации, позволяющий исключить эрозию и стабилизировать поверхности пластин кремния, а также формирование термо – структурных дефектных состояний в объеме кристалла;

выявлено, что использование кремния, легированного цинком, для изготовления кремниевых солнечных элементов обеспечивает повышение стабильности их фотоэлектрических характеристик к радиационному воздействию и возрастанию спектральной чувствительности в ИК области.

**Достоверность результатов исследования** обуславливается применением комплекса высокоинформативных, независимых экспериментальных методов и проведением теоретических расчетов параметров дефектных состояний, сопоставлением полученных результатов с литературными данными и не противоречием результатов существующим общефизическим понятиям и закономерностям.

**Научная и практическая значимость результатов исследования** заключается в изучении радиационно- стимулированных процессов и выявлении закономерности протекания квазихимических реакций, установлении механизмов образования, и трансформации формированных дефектных комплексов в легированном кремнии при внешних физических воздействий.

Практическое значение определяется разработкой физических основ получения новых или модификацией свойств легированного полупроводникового материала путем радиационной обработки.

**Внедрение результатов исследования**. На основе полученных результатов по исследованию монокристаллического кремния, легированного примесями палладия, серы и цинка, и влиянию радиации на процессы трансформации примесно-дефектных центров:

установленная закономерность возрастания стабильности фотоэлектрических характеристик солнечных элементов с увеличением содержания цинка в кремнии была внедрена в АО «FOTON» при производстве диффузионных диодов на основе кремния n-типа проводимости, разработанная радиационно управляемая технология по формированию рекомбинационных центров в кремниевых $p^+$-n-$n^+$ структурах с использованием линейного электронного ускорителя «Электроника У-003» и обнаруженный эффект по зависимости концентрации вводимых радиационных дефектов от толщины формированного $p^+$ слоя в диффузионных диодах использованы на предприятии АО «FOTON» для повышения быстродействия импульсных диодов (Справка о внедрении «UZELTEXSANOAT» № 04-4 / 694 от 13.06. 2019). Использование научных результатов в АО «FOTON» позволило создать управляемую технологию по формированию рекомбинационных центров в кремниевых $p^+$-n-$n^+$ структурах путем радиационной обработки;

полученное квазистационарное решение системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику образования дефектных состояний в полупроводниковых монокристаллах при радиационном воздействии с учетом наличия в их объеме различных примесей, механизм процесса образования терморадиационно-стимулированных дефектов с участием вакансий и их рекомбинации с примесными атомами в кристаллах использован для разработки технологических режимов получения компенсированного кремния *i*-типа путем облучения на атомном ректоре

ВВР-СМ, на базе полученного кристалла изготовлен кремниевый термодатчик для приборов дистанционного контроля температуры в рамках прикладного проекта № А3-ФА-Ф003 «Разработка устройства дистанционного контроля температуры и влажности в хранилищах на основе датчика из компенсированного кремния» (2015–2017 гг.) (Справка о внедрении Академии наук Республики Узбекистан № 2/1255-1712 от 14.06.2019). Полученные научные результаты позволило разработать и изготовить лабораторные образцы кремниевых датчиков для контроля температуры и влажности.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования докладывались и обсуждались на 6 Международных и 2 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 8 научных статей в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, в том числе 4 в международных научных журналах.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 126 страницы.

**Список опубликованных работ:**

1. Makhkamov Sh., Tursunov N.A., Karimov M., Sattiev A.R., Ashurov M., Erdonov M., Kholmedov Kh.M. Two-stage doping of silicon with phosphorus-32 and sulfur-32 isotopes // Technical Physics Letters. –New York, 2008. –V.34, N7. –pp. 574–576.
2. Makhkamov Sh., Tursunov N.A., Karimov M., Zainabidinov S., Sattiev A.R., Erdonov M. N., Kholmedov Kh. M. Investigation of the electrophysical properties and structures of impurity-defective complexes in silicon doped with palladium // Russian Physics Journal. –New York, 2010. –V.53, N5. –pp. 499-503.

3. Makhkamov Sh., Muminov R.A., Karimov M., Tursunov N.A., Sattiev A.R., Erdonov M.N., Kholmedov Kh.M. Influence of the Conductivity Type of Silicon on the Process of Radiation Degradation of Solar Sells // Applied Solar Energy. –New York, 2013. –V.49, N2. –pp. 62–66.
4. Makhkamov Sh., Muminov R.A., Karimov M., Abdurakhmanov K.P., Tursunov N.A., Sattiev A.R., Erdonov M.N., Kholmedov Kh.M. Formation of radiation defects in zinc- doped silicon Solar Sells // Applied Solar Energy. –New York, 2013. –V.49, N4. –pp.185–191.
5. Махкамов Ш., Хугаев А.,Турсунов Н.А., Каримов М., Умарова Ф.Т., Нормурадов А.Б., Саттиев А.Р. Радиационно – стимулированная рекомбинация дефектов в полупроводниках // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2014. –Т.16, №3. –С. 214–218.
6. Махкамов Ш., Каримов М., Турсунов Н.А., Хугаев А., Саттиев А.Р., Холмедов Х.М., Махмудов Ш., Умарова Ф.Т., Эрдонов М.Н. Решение системы кинетических уравнений для описания взаимодействия дефектных состояний в легированных полупроводниках // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2014. –Т.16, №4. –С. 265–270.
7. Махкамов Ш., Умарова Ф.Т., Хугаев А.В., Саттиев А.Р., Нормуродов А.Б., Холмедов Х.М. О модели радиационно – стимулированной рекомбинации вакансий с примесями в полупроводниках с учетом обратных реакций их взаимодействия с междоузельными атомами // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2015. – Т.17, № 5. –С. 295–300.
8. Саттиев А.Р., Зайнабиддинов С., Махкамов Ш., Ташметов М.Ю., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М., Сабиров С.С. Исследование времени жизни носителей заряда в кремнии при легировании примесью цинка и серебра // Научно-технический журнал ФерПИ. – Фергана, 2019. – Т.23, № 2. –С. 140– 143.
9. Makhkamov Sh., Tursunov N.A., Karimov M., Zaynabidinov S., Ashurov M., Sattiev A.R., Erdonov M.N., Kholmedov Kh.M. Special features of

recombination processes in silicon alloyed by palladium // The Seventh International Conference «Modern problems of nuclear physics»:Book of Abstracts, 22–25 September, 2009. –Tashkent, 2013. –pp. 152–153.

10. Махкамов Ш., Муминов Р.А., Каримов М., Турсунов Н.А., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М. Влияние облучения на фотоэлектрические свойства кремниевых фоторезисторов, легированных серой и родием // Материалы Международной конференции, посвященной 70–летию Физико–технического института «Фундаментальные и прикладные вопросы физики», 14–15 ноября, 2013. –Ташкент, 2013. –С. 178–180.
11. Makhkamov Sh., Karimov M., Zainabidinov S.Z., Tursunov N.A., Sattiev A.R., Erdonov M.N. Radiation induced degradation of zinc doped silicon solar elements// 7–th Evrasian Conference «Nuclear science and ist application»: Book of Abstracts, 21–24 October, 2014.–Baku, 2014. –pp. 184–185.
12. Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Махкамов Ш., Зайнабидинов С.З., Эргашев Х.А., Холмедов Х.М. Влияние гамма излучения $^{60}$Co на электрофизические свойства нейтронно-трансмутационного кремния легированного медью // Материалы III Международной конференции «Оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро- и наноструктурах», 14–15 ноября, 2014. –Фергана, 2014. –С. 358–360.
13. Махкамов Ш., Зайнабидинов С.З., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М., Эргашев Х.А. Управление быстродействием диффузионных диодов электронным облучением // Республика илмий–амалий конференцияси материаллари «Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва технологиялари», 4–5 декабря, 2015. –Андижан, 2015. –С. 7–8.
14. Махкамов Ш., Каланов М.У., Зайнабидинов С.З., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Эргашев Х.А., Холмедов Х.М. Влияние водорода на состояние

медь-кислородных преципитатов в монокристаллах кремния // XIII международная научная конференция «Физика твердого тела», 26–28 апреля, 2016. –Астана, 2016. –С. 94–97.

15. Махкамов Ш., Ташметов М.Ю., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М. Влияние водорода на электрофизические свойства кремния, легированного палладием // Труды международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики», 13–14 июня, 2017. – Ташкент, 2017. –С. 264–266.
16. Саттиев А.Р., Махкамов Ш., Ташметов М.Ю., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М. Легирование кремниевых эпитаксиальных слоев быстродиффундирующими примесями // XII Международная конференция «КРЕМНИЙ-2018», 22–26 октября, 2018. – Черноголовка, 2018. –С. 103.

# I. СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСЯМИ ПАЛЛАДИЯ, СЕРЫ И ЦИНКА

Исследованию свойств кремния с примесями палладия, цинка и серы посвящено достаточно большое количестко работ [1; с.562, 2; с.1438-1441, 3; с.177-187, 4; с.3988-3995, 5; с.31-41, 6; с.307-312]. Согласно имеющимся результатам, введение палладия в кремний приводит к образованию в запрещенной зоне двух глубоких акцепторных $E_c$-0,18 эВ и $E_v$+0,34 эВ и донорных $E_v$+0,32 эВ уровней [7; с.129-141], а введение цинка в кремний приводит к появлению в его запрещенной зоне двух глубоких акцепторных уровней $E_v$+0,31 и $E_c$ -0,55 эВ, а также серии более мелких, расположенных вблизи валентной зоны уровней – 0,08; 0,09 и 0,13 эВ, приписываемых к комплексам цинка с вакансией, либо с атомами III группы [3; с.177-187, 4; с.3988-3995]. При введении серы в кремний образуются по данным [8; с.211-215] два донорных уровня $E_c$-0,18 и $E_c$-0,37 эВ. В других работах сообщается об образовании еще уровней $E_c$-0,10 и $E_c$-0,50 эВ [9; с.485-487, 10; с.314], причем из них $E_c$-0,37 эВ расположен в полосе $E_c$- (0,28 ÷ 0,37) эВ. Предполагается, что уровень $E_c$-0,18 эВ обусловлен жестко связанным атомом S, расположенным в узле решетки Si, а уровень $E_c$-0,50 эВ представляет собой комплекс S-V, уровень $E_c$-0,37 эВ – комплекс сера - неконтролируемая примесь. На основе анализа опубликованных данных можно заключить, что палладий является амфотерной примесью, цинк акцепторной, а сера донорной примесью в кремнии.

## §1.1. Кремний, легированный примесью Pd

В одной из первых опубликованных работ по измерениям электропроводности и постоянной Холла на образцах кремния до и после диффузионного легирования палладия, а также образцах, прошедших термообработку без палладия, был выявлень характер поведения примесей

атомов палладия в кремнии. Как показали эксперименты, введение Pd в кремнии n- типа приводит либо к частичной компенсации (при $N_d>N_{Pd}$), либо к изменению типа проводимости (при $N_d<N_{Pd}$). А в кремнии p- типа наличие палладия приводит к некоторому увеличению концентрации дырок. Такое поведение образцов привело к заключению авторов работы [2; с.1438-1441], что палладий, в основном, вводит в запрещенную зону кремния акцепторные уровни.

Для выявления положения энергетических уровней палладия в Si измерялись температурные зависимости электропроводности и постоянной Холла легированных и контрольных образцов. Показано, что палладий вводит в кремний уровень, расположенный на 0,34±0,01 эВ от потолка валентной и 0, 18 ±0,02 эВ от дна зоны проводимости. При легировании относительно малыми (по сравнению с исходной концентрацией электронов) концентрациями палладия (диффузия при 1120 $^0$C) образец кремния n- типа сохранял тип проводимости, но концентрация электронов значительно уменьшалась. В легированных образцах p- типа кремния авторы работ [11; с.446-473] не наблюдали компенсации дырок, т.е. обнаруженные уровни в Si<Pd> были отнесены к акцепторным уровням.

В работе [12; с.2395-2398] при изучении фотоемкости в диодах из Si<Pd>, обнаружено наличие темновой релаксации емкости после включения обратного смещения, что указывало на возможности существования уровня $E_c\leq$ 0,18 эВ. Уменьшение емкости при освещении светом $h\nu\geq$0,93 эВ авторам позволило установить наличие этого уровня и выполнение следующего условия сечения захвата фотонов $\chi_p>>\chi_n$. Необходимо отметить, что в этих диодах не был обнаружен уровень $E_v$+0,34 эВ, а его отсутствие объяснено малым значением $\chi_n$ и $\sigma_p$ по сравнению с $\chi_p$ и $\sigma_n$, ($\sigma_p$, $\sigma_n$- сечение захвата дырок и электронов на эти уровни).

В работе [13; с.5-384] методом нейтронно-активационного анализа и электрическими измерениями исследованы и определены основные диффузионные параметры атомов палладия в кремнии. Полученные

результаты показали, что коэффициент диффузии палладия в интервале температур 1000 – 1200 $^0$C изменяется от $10^{-5}$ до $5\cdot10^{-5}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$. Растворимость палладия имела ретроградный характер с максимумом $2{,}9\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ при температуре 1200 $^0$C причем концентрация электрически активных центров палладия составляла лишь 2-7 % от общей концентрации растворенных атомов примеси.

Автором работы [14; с.100-115] было обнаружено аномальное явление – увеличение концентрации электрически активных центров палладия при термообработке, которое сопровождается возникновением уровней $E_c$-0,28 эВ и $E_v$+0,17 эВ акцепторного характера. Определены сечения захвата фотонов и носителей тока на эти уровни и показано, что зависимость $\chi=f(h\nu)$ для уровня $E_c$-0,28 эВ имеет немонотонный характер.

Установлено, что заметный распад центров палладия, обуславливающих уровни $E_v$+0,34 эВ и $E_c$-0,18 эВ, начинается при температуре выше 300 $^0$C, а распад центров палладия, ответственных за уровни $E_c$-0,28 эВ и $E_v$+0,17 эВ, происходит при 600 $^0$C и выше.

Сделано предложение, что электрически активные уровни $E_c$-0,28 эВ и $E_v$+0,17 эВ обусловлены образующимися комплексами и возможно связано с силицидом палладия в виде палладий+междоузельный кремний и палладий+вакансия.

Кроме того, в выше отмечанной работе с помощью структурных исследований показано, что концентрация атомов палладия, находящихся после диффузионной закалки в электрически неактивном состоянии в виде скоплений и включений вокруг дислокаций, при термообработке уходят в объем кристалла, в результате чего наблюдается уменьшение плотности дислокаций, скоплений и включений и изменение однородности распределения примесных атомов палладия в объеме материала.

В этом аспекте достаточно подробно изучены диффузия, растворимость, а также электрофизические, фотоэлектрические и рекомбинационные свойства кремния с примесью палладия в работах [12; с.2395-2398, 13; с.6-20,

15; с.1177-1180, 16; с.295-297]. Однако мало уделено внимания влиянию исходной концентрации примеси фосфора и бора в Si на эффективность формирования уровней Pd, поведению электрически неактивной концентрации палладия, при воздействии внешних факторов, степени однородности легированного материала от содержании примеси, а также структурным дефектным состояниям в Si<Pd> [16; с.295-297].

В связи с этим электрическими, спектрометрическими и структурными исследованиями нами изучены зависимости изменения концентрации носителей тока от степени легирования и типа исходного кристалла, структуры сформированных дефектных комплексов и начальные стадии формирования примесных преципитатов на поверхности Si<Pd> и влияния дефектных комплексов на свойства кремния.

В экспериментах использовались монокристаллы кремния n- и p-типа проводимости с удельным сопротивлением от 2 до 20 Ом·см. Легирование кремния палладием осуществлялось термодиффузионным методом в интервале температур 1050 ÷ 1250$^{o}$C, что позволяло изменять концентрацию вводимых центров. На всех образцах до и после диффузии проводились измерения удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда. Полученные при этом данные о концентрации и подвижности носителей заряда в образцах позволили качественно выявить характер влияния электрически активного палладия на свойства кремния.

Результаты измерения концентрации носителей заряда в интервале температур 100 ÷ 600К в образцах кремния n-типа проводимости, легированного палладием при T =1150 $^{0}$C, и контрольных образцах с различными исходными удельными сопротивлениями приведены на рис 1.1. Как видно из рисунка, в легированных образцах наблюдается возрастание концентрации носителей заряда с повышением температуры, наклон которой соответствует уровню с энергией ионизации $E_c$ – 0,18 эВ. Разность концентраций носителей заряда в контрольном и легированном образцах кремния (рис. 1.1, кривые 1 и 4, 2 и 5) в низкотемпературном постоянном участке дает величину

концентрации уровня $E_c$ – 0,18 эВ, равную $9{,}4\cdot10^{14}$ см$^{-3}$ и является акцепторным. А разность концентрации в высокотемпературной области плато дает величину концентрации акцепторного уровня, который расположен в нижней половине запрещенной зоны кремния, равную $1{,}0\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ [55; с.60-61].

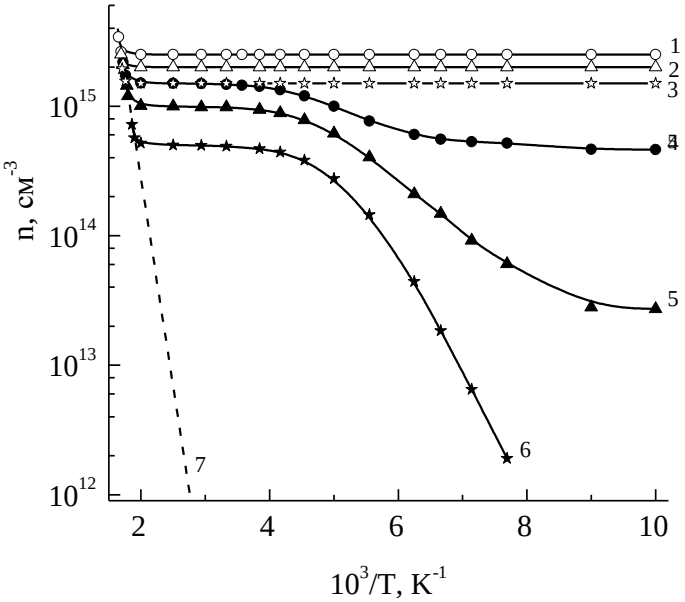


**Рис. 1.1. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в легированном Pd (4-6), контрольном (1-3) и собственном (7) кремнии n-типа проводимости с различным содержанием фосфора: $N_P$, см$^{-3}$: 1 и 4- $2{,}5\cdot10^{15}$; 2 и 5- $2\cdot10^{15}$; 3 и 6- $1{,}5\cdot10^{15}$; $T_{диф}$=1150$^o$C, t=5 час. [7; с.134, 55;с.61]**

Для определения значения глубины залегания этого уровня были исследованы температурные зависимости концентрации носителей заряда в кремнии p-типа проводимости, которые представлены на рис. 1.2. Как видно из рисунка, на кривых температурной зависимости концентрации носителей заряда (рис. 1.2, кривые 7 и 9) в легированных образцах кремния p-типа и в образцах, конвертированных из n- в p-тип, наблюдается наклон, который соответствует уровню $E_v$+(0,32÷0,34) эВ. Анализ показал, что разность концентраций носителей заряда в контрольном и легированном образцах

кремния (рис. 1.2, кривые 1 и 4, 2 и 5) в низкотемпературной области плато дает величину концентрации уровня $E_v$+ 0,32 эВ равную $1{,}5\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. А разность концентрации в высокотемпературной области плато соответствует концентрации уровня $E_v$+ 0,34 эВ, равной величине $1{,}0\cdot10^{15}$ см$^{-3}$, определенной и в кремнии n-типа проводимости [55; с.60-61].

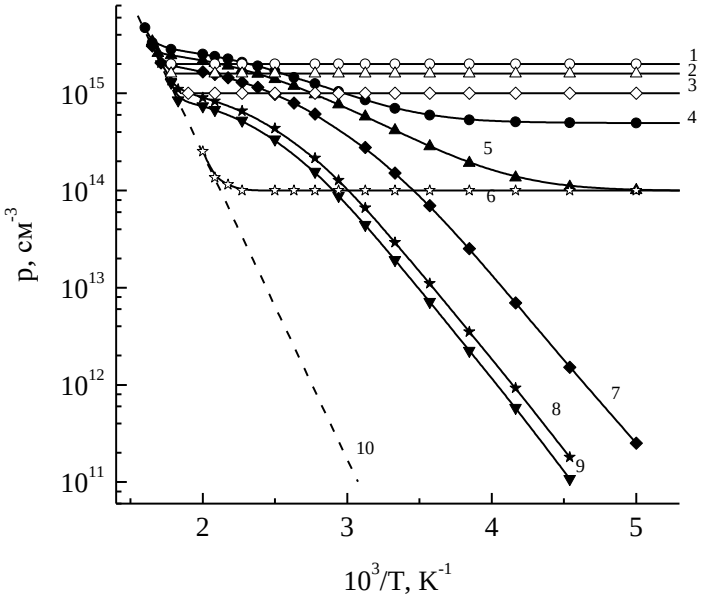


**Рис. 1.2. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в легированном Pd (4,5,7-9), контрольном (1-3,6) и собственном (10) кремнии p-типа проводимости с различным содержанием бора: $N_B$, см$^{-3}$:1,4-2·10$^{15}$; 2,5- 1,6·10$^{15}$; 3,7- 10$^{15}$; 6,8- 10$^{14}$; 9 – конвертированный из n- в p-тип с содержанием фосфора $N_P$ =10$^{14}$ см$^{-3}$: $T_{диф}$ =1150$^o$C, t=5 час. [7; с.135, 55;с.61]**

Такой вид температурной зависимости концентрации носителей заряда показывает, что несмотря на невозможность раздельного определения двух уровней, расположенных друг от друга ближе, чем kT, можно выявить их характер, который заключается в том, что уровень $E_v$+ 0,32 эВ является донорным, а уровень $E_v$+ 0,34 эВ – акцепторным, что хорошо согласуется с литературными данными.

## §1.2. Кремний, легированный примесью S

Известно, что при легировании кремния серой, последний проявляет донорское свойство [8; с.211-215]. Анализ литературных данных по исследованию электрических, спектрометрических и фотоэлектрических свойств n-Si<S> показывает, что примесь серы в кремнии ведет себя довольно сложным образом, создавая в запрещенной зоне несколько энергетических уровней, количество которых зависит от режимов диффузии и условий после диффузионного охлаждения образцов Si<S>. Поэтому, несмотря на достаточное количество экспериментальных результатов, полученных различными авторами, сегодня трудно однозначно утверждать, какие именно состояния примесей серы реализуются в кремнии и какие энергетические уровни они обусловливают. Например, в существующей литературе приводятся данные о формировании семи глубоких примесных центров серы в кремнии с соответствующими энергетическими уровнями: $E_1$= $E_c$- 0,13 эВ, $E_2$= $E_c$- 0,27 эВ, $E_3$= $E_c$- 0,36 эВ, $E_4$= $E_c$- 0,5 эВ, $E_5$= $E_c$- 0,18 эВ, $E_6$= $E_c$- 0,31 эВ, $E_7$= $E_c$- 0,62 эВ [8; с.211-215, 17; с.41-54, 18; с.230-233, 19; с.1899-1917, 20; с.22-24, 21; с.615-626, 22; с.2152-2155, 23; с.911-926]. Обнаруженные глубокие уровни $E_3$ и $E_5$ в [8; с.211-215], $E_2$ и $E_4$ в [17; с.41-54], $E_1$, $E_3$, $E_5$ и $E_7$ в [18; с.230-233], $E_1$, $E_3$, и $E_5$ в [19; с.1899-1917], $E_1$, $E_2$, $E_3$, $E_4$ в [20; с.22-24], $E_6$, $E_7$ в [21; с.615-626], $E_3$, $E_5$ в [22; с.2154], $E_1$, $E_2$, $E_4$ и $E_6$ в [23; с.911-916] авторы выше отмеченных работ его связывают с узловым состоянием атомов серы, а уровни $E_4$ и $E_6$ в работе [22; с.2154] – с комплексами с участием междоузельных атомов кремния, тогда как $E_1$ и $E_3$ – с парой атомов серы или атома серы с железом [24; с.1520-1530].

При введении серы в кремний p- типа происходит компенсация носителей заряда ($p_0$). При этом в зависимости от соотношения концентраций исходных дырок $N_{p_0}$ и легирующей примеси серы $N_s$ можно получить частично ($N_{p_0}$>$N_s$), полностью компенсированный ($N_{p_0}\approx$ $N_s$) и даже перекомпенсированный ($N_{p_0}$<$N_s$) n- Si<S>.

В образцах p- типа Si<S> в первом ($N_{p_0}$>$N_s$) и втором ($N_{p_0}\approx$ $N_s$) случаях практически все центры серы являются ионизированными, а в третьем ($p_0$ <$N_s$) случае в зависимости от положения уровня Ферми – полностью или частично ионизированными. Легирование кремния n- типа серой приводит у росту концентрации носителей. Анализ температурной зависимости концентрации носителей тока легированных образцов показывает, что в перекомпенсированном из p- в n- тип материале наблюдаются (в зависимости от положения уровня Ферми) уровни серы с энергиями ионизации $E_c$-0,13 эВ и $E_c$-0,18 эВ, а в n- после диффузии серы обнаружен уровень $E_c$-0,18 эВ.

Измерение фотоэлектрических и спектрометрических параметров образцов Si<S> показало образование энергетических уровней $E_c$-0,26 эВ, $E_c$-0,37 эВ и $E_c$-0,5 эВ. Причём выяснено, что основную долю (~90%) электрически активных центров серы, образующихся в кремнии, составляют центры $E_c$-0,13 эВ и $E_c$-0,26 эВ. Эти уровни в образцах Si<S> с ρ≥ 5 Ом·см при комнатной температуре практически ионизованы, поэтому концентрация электрически активных атомов серы ($N_s$) n- и p- типа может быть определена по изменению концентрации носителей заряда:

$$N_s = \begin{cases} n - n_0 Bn - Si < P, S > \\ p_0 - pBp - Si < B, S > \\ p_0 + nBp \rightarrow n - Si < B, S > \end{cases}$$

Где $n_0$, $p_0$ – концентрация электронов и дырок до диффузии; n, p – после диффузии серы.

Концентрация электрически активных центров серы в кремнии при ~ 1280 $^0$C достигает ~ $10^{16}$ см$^{-3}$ и в интервале температур 1050 – 1300 $^0$C описывается выражением [25; с.80-82]:

$$N_S = 1{,}7 \cdot 10^{22} exp\left(-\frac{1{,}85 \pm 0{,}15\ эВ}{kT}\right), \text{ см}^{-3} \qquad (1.1)$$

которое удовлетворительно соответствует литературным данным [8; с.211-215].

При исследовании спектров ФЕ в n-Si<P,S> (рис 1.3, *a*) обнаружено, что после включения обратного смещения в темноте наблюдается рост эффективной концентрации носителей заряда ($N_{эфф}$). Этот рост обусловлен термической ионизацией уровня $E_c$- 0,18 эВ. При освещении светом hν = 0,36 эВ и 0,51 эВ также наблюдается рост $N_{эфф}$ из-за ионизации уровней $E_c$- 0,37 эВ и $E_c$- 0,50 эВ. Спад концентрации заряженных центров в слое объемного заряда в спектральной области hν ≥ 1,1 эВ связан с тем, что для уровней серы $\chi_p >> \chi_n$ ($\chi_p$, $\chi_n$ – сечение захвата фотонов дырками и электронами, соответственно). Это и приводит к частичному заполнению уровня $E_c$- 0,18 эВ, о чем свидетельствует восстановление максимального значение $N_{эфф}$ после выключения света hν ≥ 1,1 эВ.

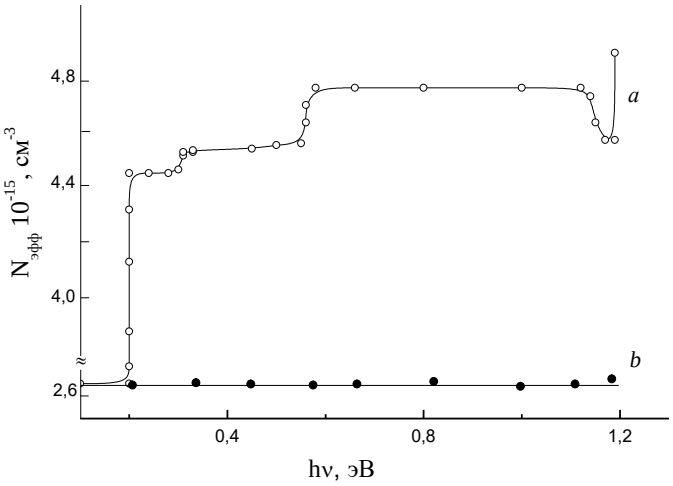


**Рис. 1.3. Спектры ФЕ диодов n-Si<P, S> (*a*) и p-Si<B,S> (*b*) после диффузии при температурах 1250 $^0$C [26; с.1016-1017]**

Измерения емкости в контрольных и легированных серой образцах n-Si сразу после включения обратного смешения, а также после прекращения термической релаксации емкости показали, что зависимость $1/C^2 \sim f(V)$ является линейной. Сопоставление концентраций заряженных центров в слое объемного заряда легированных и контрольных образцов приводит к тому, что образующиеся уровни проявляют донорный характер. Рост концентрации в легированных образцах по сравнению с контрольными свидетельствует о наличии еще одного уровня с энергией ионизации, меньшей $E_c$- 0,18 эВ.

Положение этого уровня не удается точно определить из ФЕ измерений, поскольку этот центр при 77 К ионизован [26; с.1016-1017].

Исследования спектров ФЕ в p-Si<B,S> (рис 1.3, *b*) показали, что при включении обратного смещения в темноте из-за малой скорости термической генерации вышеуказанные уровни остаются пустыми, т.е. уровни серы практически полностью ионизованы, т.е. данные ФЕ совпадают и подтверждают полученные ранее значения энергии ионизации S в n- и p- Si [26; с.1016-1017].

Из спектров ФЕ видно, что при освещении светом до $h\nu \geq 0{,}60$ эВ $N_{эфф}$ практически не меняется. В области $0{,}62 \leq h\nu \geq 0{,}65$ эВ и $0{,}78 \leq h\nu \geq 0{,}80$ эВ наблюдается рост концентрации носителей, обусловленный заполнением уровней $E_c$- 0,5 эВ и $E_c$- 0,36 эВ. В интервале $0{,}80 \leq h\nu \geq 1{,}1$ эВ $N_{эфф}$ остается постоянной, а затем начинается новый рост до максимального значения, который соответствуют $h\nu \leq 1{,}2$ эВ. После выключения света емкость уменьшается по экспоненциальному закону с постоянной времени $\theta$=26 с, что связано с термической ионизацией уровней $E_c$- 0,18 эВ, заполненных в процессе освещения собственным светом с $h\nu$= 1,2 эВ [26; с.1016-1017].

С увеличением концентрации примеси серы в p- кремнии время жизни основных носителей уменьшается.

Анализируя наши эксперименты и сопоставляя их с литературными данными считаем, что центры с энергией ионизации $E_c$- (0,31 – 0,36) эВ и $E_c$- 0,50 эВ, по всей вероятности, представляют собой различные зарядовые состояния комплекса «междоузельный атом серы + вакансия». Что касается центров с энергией ионизации $E_c$- 0,13 эВ и $E_c$- 0,26 эВ в Si<S>, то они являются преобладающими по концентрации и термически весьма стабильными. Это указывает на то, что данные центры серы представляют собой центры замещения. Эти соображения можно рассмотреть на основе правил Хунда [27; с.457], т.е. с точки зрения конфигурации внешних электронных оболочек примесных атомов. Действительно, атомы серы, находящиеся в узлах кристаллической решетки кремния, образуют

устойчивую связь $3sp^3$. Они и становятся одно- и двухкратно заряженными донорами, обусловливая соответственно энергетические уровни $E_c$- 0,13 эВ и $E_c$- 0,26 эВ. Данное наше предположение о природе центров с энергетическими уровнями $E_c$- 0,13 эВ и $E_c$- 0,26 эВ находится в удовлетворительном согласии с теорией [28; с.621-637, 29; с.5-20, 30; с.5-40, 31; с.3910-3914]. Особенно следует отметить работу Пантелидиса и Саха [28; с.621-637], в которой модифицированным методом эффективной массы исследовалась электронная структура примесей, в частности, серы в кремнии. Показано, что такие центры как «сера в узле» вносят в запрещенную зону кристалла локальные уровни с энергией ионизации $E_c$- 0,129 эВ. Методом функции Грина [29; с.5-20, 30; с.5-40], который позволяет учитывать одновременно периодичность кристаллической решетки и локальные возмущения дефектной области, показано, что центр «сера в узле» создает два локальных уровня с энергиями $E_c$- 0,58 эВ и $E_c$- 0,21 эВ [30; с.10-38], а в [31; с.3910-3914] $E_c$- 0,23 эВ. Такое различие теоретических расчетов по количеству формированных глубоких энергетических уровней в Si<S> с экспериментальными данными показывает, что теория глубоких дефектных центров требует своего дальнейшего совершенствования.

## §1.3. Кремний, легированный примесью Zn

Легирование быстродиффундирующей примесью цинка широко используется для получения полупроводниковых материалов с необходимыми электрофизическими и оптическими свойствами. Известно, что введение цинка в кремний приводит к появлению в его запрещенной зоне двух глубоких акцепторных уровней $E_v$+ 0,31 и $E_c$- 0,55 эВ, а также серии более мельких уровней, расположенных вблизи валентной зоны: 0,08; 0,09 и 0,13 эВ, приписываемых комплексам цинка с вакансией, либо с атомами III группы [3; с.177-187, 32; с.132]. Авторами исследовано влияние примесей Zn на электрические и рекомбинационные свойства кремния в широком

интервале степени легирования этой примесью. Установлено, что независимо от степени легирования кремния цинком, атомы Zn в Si образуют два акцепторных уровня, параметры которых хорошо согласуются с литературными данными. Установлено, что для определенной области номиналов кремния и температур диффузии Zn исходные параметры материала (концентрации основных и время жизни неосновных носителей) остаются практически неизменными, в то время как эти же параметры без указанных примесей претерпевают значительные изменения под воздействием тех же термических обработок. Следовательно [32; с.132, 33; с.23-24], примеси Zn в p-Si оказывают стабилизирующее воздействие на параметры кремния в пределах концентрации этих примесей, не превышающей концентрации основных носителей заряда [60; с. 3-4].

Авторами работы [34; с.490] обнаружены взаимосвязанные эффекты тушения и регенерации фотопроводимости в кремнии n- и p- типа, легированном цинком, и показали, что эти метастабильные эффекты обусловлены долговременными процессами перезарядки изолированного центра цинка, которые находят объяснение в рамках модели глубокого акцептора, туннелирующего между позициями различной симметрии в решетке кремния. Обнаружено влияние внешнего электрического поля на спектры тушения и регенерации фотопроводимости, что свидетельствует о значительной роли линейного и квадратичного эффектов Штарка на глубоком центре в одно и двухэлектронных процессах захвата и рекомбинации неравновесных носителей в монокристаллах кремния.

Авторами работы [35; с.285] изучены рекомбинационные характеристики кремния, легированного примесью цинка, и показано, что при легировании n-Si примесью цинка наблюдается понижение значения $\tau_p$ более чем на порядок, а значение $\tau_n$ практически не изменяется по сравнению с контрольным образцом. Такие различия в образцах Si<Zn> в значениях $\tau_n$ и $\tau_p$ возможно связано со следующими обстоятельствами: во-первых, с высокой растворимостью Zn в Si и формированием только акцепторных уровней; во-

вторых, концентрации уровней цинка $E_v$+ 0,31 эВ и $E_c$- 0,55 эВ имеют близкие значения, что указывает на то, что эти дефектные центры принадлежат одному и тому же атому Zn и расположены в междоузлиях кристаллической решетки Si. Такое свойство Zn в Si позволяет управлять значением $\tau_{n,p}$ в широких переделах, выбором исходного кристалла и температуры диффузии примеси (рис. 1.4) [35; с.284].

В продолжение вышеизложенных исследований, изучено влияние дефектных центров, связанных с цинком, на электрофизические свойства легированного кремния, рассматриваются энергетические характеристики соответствующих уровней и предлагаются оптимальные условия легирования Si примесями Zn для стабилизации электрофизических параметров кремния.

Для наших исследований были использованы образцы кремния n- и p-типа проводимости с различными удельными сопротивлениями. Легирование цинком проводилось при температурах 1050 ÷ 1280 $^0$C как из твердых источников сильно легированного цинком кремния, так и из нанесенного на поверхность водного раствора солей $ZnCl_2$. Для учета влияния термической обработки, а также неконтролируемых примесей на параметры кремния были изготовлены контрольные образцы, из прошедших параллельно термообработку при идентичных условиях.

На рис 1.4 приведен спектр ФЕ кремния, легированного Zn. Из рисунка видно, что в диодах из p-Si<Zn> наблюдаются два уровня, расположенные как в нижней, так и верхней половине $E_g$ с $E_c$- 0,55 эВ и $E_v$+ (0,31÷0,41) эВ, т.е. данные ФЕ совпадают и подтверждают полученные ранее значения энергии ионизации Zn в p- Si [36; с.696].

Проведенные измерения электрофизических параметров образцов кремния до и после легирования цинком показали, что Zn приводит к компенсации кремния n- типа и вводит в запрещенную зону кремния акцепторные уровни $E_v$+0,31 и $E_c$-0,55 эВ. Значения обнаруженных уровней цинка в кремнии хорошо согласуются с литературными данными [32; с.132].

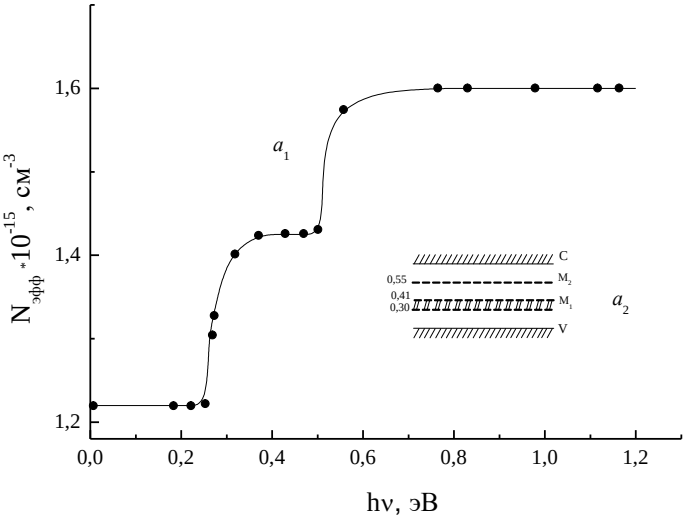


**Рис. 1.4. Спектр ФЕ в диодах из p-Si<Zn>($a_1$) и зонная схема энергетических уровней Zn($a_2$) [35; с.284, 36; с.696]**

На рис. 1.5 представлены зависимости изменения концентрации примесных уровней в отдельности от температуры диффузии. Как видно, концентрации акцепторных уровней Zn в n- и p-Si имеют различные значения. Например, даже для одного и того же уровня цинка $E_c$-0,55 эВ при одинаковой температуре диффузии, температурные зависимости в n- и p-Si отличаются примерно в 6-8 раз. Такой характер изменения концентрации можно объяснить тем, что этот уровень находится почти на середине запрещенной зоны кремния и для этого уровня сечение захвата электронов ($\sigma_n$) существенно меньше, чем сечение захвата дырок ($\sigma_p$) [62; с. 173].

Проведенные измерения удельного сопротивления, концентрации основных и времени жизни неосновных носителей заряда в образцах кремния, в случае кремния, легированного Zn, наличие только акцепторных уровней в запрещенной зоне стабилизируют параметры кремния p-типа проводимости [37; с.3-90, 62; с. 173,].

Отметим, что при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, в полупроводниках имеют место переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости и обратная рекомбинация их с дырками. Такие же переходы имеют место между зонами и локальными уровнями примесей и

структурных дефектов. В результате этих процессов при каждой температуре устанавливается некоторое стационарное электронейтральное состояние, т.е. суммарный заряд в кристалле равен нулю, который характеризуется определенным положением уровня химического потенциала системы или значениями концентрации носителей заряда в зонах и на локальных уровнях. [37; с.3-90, 62; с. 175,].

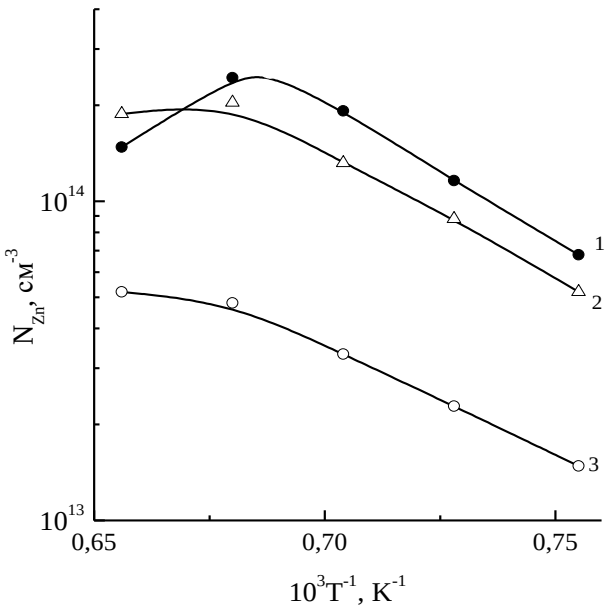


**Рис. 1.5. Зависимость изменения концентрации уровней Zn в p-Si (1,3) и n- Si (2) от температуры диффузии: 1– $E_v$+0.31 эВ; 2, 3 – $E_c$-0.55 эВ. [62; с. 174]**

Для выявления зависимости концентрации носителей заряда от содержания примеси в кристалле рассмотрим уравнение электронейтральности для полупроводника с системой донорных ( $N_{d_1}, N_{d_2}, N_{d_3}$ ,…) и акцепторных ( $N_{a_1}, N_{a_2}, N_{a_3}$,…) уровней которое записывается в виде

$$n + N_{a_1}^{e} + N_{a_2}^{e} + ... = p + N_{d_1}^{h} + N_{d_2}^{h} + ..., \qquad (1.2)$$

где $n$ и $p$ – концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, а $N^e_{a_1}, N^e_{a_2}, ...$ и $N^h_{d_1}, N^h_{d_2}, ...$ – концентрация электронов на акцепторных уровнях и дырок на донорных уровнях [38; с.3-37, 62; с. 177,]. При этом в соответствии со статистикой Ферми $n$, $p$, $N^e_{a_{1,2,...}}, N^h_{d_{1,2,...}}$ могут быть представлены следующим образом [39; с.462, 40; с.124]:

$$n = cf_e^{-3/2}T^{3/2}F_{1/2}(\mu^*)\ , \qquad p = cf_h^{-3/2}T^{3/2}F_{1/2}(-\mu^* + \Delta E^*)\,,$$

$$N^e_{a_i} = \frac{N_{a_i}}{1+\delta_i \exp[E^*_{a_i} - \mu^*]}, \quad N^h_{d_i} = \frac{N_{d_i}}{1+\delta_i \exp[-E^*_{d_i} + \mu^*]}\ , \quad i = 1,2,\ldots \qquad (1.3)$$

где $c = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2\pi m_0 k}{h^2}\right)^{3/2}$, $f_e = \frac{m_0}{m_e}$, $\quad f_h = \frac{m_0}{m_h}$, $\quad F_{1/2}(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{1+\exp(x-\mu^*)}$ ,

$$\mu^* = \frac{\mu}{kT}, \qquad \Delta E = \frac{\Delta E}{kT}, \qquad E^*_{a,d} = \frac{E_{a,d}}{kT}.$$

В этих выражениях $m_0$ - масса свободного электрона, $m_e$, $m_h$ - эффективные массы электрона и дырки, соответственно, $\mu$- уровень химического потенциала (уровень Ферми), $\Delta E$- ширина запрещенной зоны, $E_{a_i}, E_{d_i}$ - положения в запрещенной зоне акцепторных и донорных уровней соответственно, $N_{a_i}, N_{d_i}$ - концентрация акцепторных и донорных уровней, соответственно, $\delta_i$ - фактор вырождения, $F_{1/2}(\mu^*)$ и $F_{1/2}(-\mu^* + \Delta E^*)$ - интегралы Ферми, взятые по всем электронам и дыркам с различной кинетической энергией [38; с.3-37, 62; с. 176,].

Аналитическое решение уравнения электронейтральности существует для простейших случаев с одним донорным или одним акцепторным уровнем в запрещенной зоне [40; с.124], для остальных случаев это уравнение решается графически или численно.

На основе современного пакета программ для компьютеров такие, как Microsoft Excel, проведено численное решение уравнения электронейтральности, которое позволяет найти химический потенциал системы с несколькими донорными и акцепторными уровнями, а также концентрации $n$ и $p$ носителей заряда и связанные с ними характеристики

полупроводникового материала. Это очень важно, так как на практике часто необходимо заранее оценить ожидаемые значения концентрации носителей, удельного сопротивления и т.д [62; с. 177].

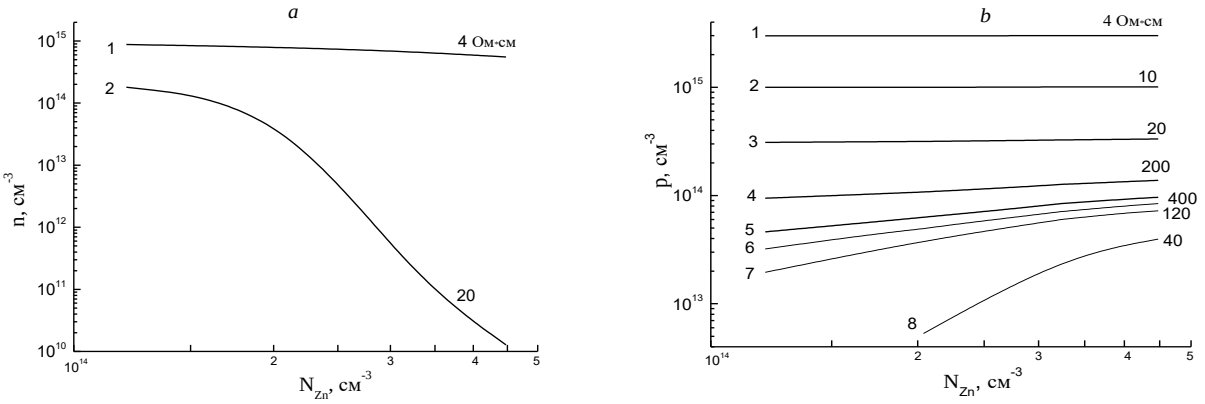


**Рис.1.6. Теоретическая зависимость концентрации носителей заряда в Si от электрически активной концентрации примеси: a- n-Si<Zn>; b- p-Si<Zn> (1-5) и конвертированного из n- в p- Si<Zn> (6-8); цифрами на кривых обозначены исходные удельные сопротивления образцов до легирования [62; с. 178]**

На рис. 1.6 приведено семейство кривых зависимости концентрации носителей заряда в кремнии с различным содержанием фосфора и бора от концентрации глубоких уровней, введенных цинком, вычисленные на основе этой программы. Как видно из рисунка 1.6, акцепторный характер примесей цинка, позволяет получать легированный кремний с электрическими параметрами на уровне исходного материала, только p-Si (рис. 1.6,b). А введение Zn в кремний n-типа, приводит к конверсии типа проводимости из n- в p-тип (рис. 1.6, b). Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментально найденными значениями концентрации носителей заряда.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов и проведенных расчетов параметров легированного кремния можно сделать заключение о том, что наличие акцепторных уровней цинка в нижней

половине запрещенной зоны существенно стабилизирует электрические и рекомбинационные параметры кремния.

## § 1.4. Подготовка легированных образцов

При выполнении настоящей работы были использованы в качестве исходного материала монокристаллические кремниевые образцы n- и p–типа, легированные фосфором и бором, выращенные методом Чохральского (содержание кислорода ~$5\cdot10^{17}$ см$^{-3}$). Основные параметры исходного Si приведены в таблице 1.1.

Образцы изготовлялись в форме параллелепипедов размером: 12×6×1,5 см$^3$. Пластины до легирования подвергались последовательной шлифовке порошками М-20, М-14, М-10. Затем образцы промывались в толуоле, ацетоне и неоднократно в кипящей дистиллированной воде. Для очищения поверхностного слоя, нарушенного при шлифовке, образцы кремния помещались в царскую водку (3HCL=1$HNO_3$). Для осуществления диффузии Pd и S на очищенную поверхность образцов наносилась растворенная в толуоле сера или водные растворы $PdCl_2$, полученные из особочистых солей указанных элементов, образцы размещались в кварцевой кассете для проведения термообработки.

При диффузии цинка на очищенную поверхность образцов в вакууме напылялся металлический Zn с чистотой 99,99 %. Легирование образцов кремния примесями осуществлялось термодиффузионным способом в открытых кварцевых ампулах в интервале температур 1273÷1473 K. Температура контролировалась платино–платинородиевой термопарой, расположенной непосредственно вблизи ампулы.

Время диффузионного отжига варьировалось от 5 до 15 часов, а охлаждение образцов проводилось на воздухе (скорость охлаждения при этом составляла ~ 250÷300 град/мин).

Для контроля исходных параметров образцов параллельно подвергались аналогичной термообработке образцы n-Si<P> и p-Si<B> без примеси.

Перед исследованием объемных свойств как кремния, легированного примесями, так и контрольных образцов, с их приповерхностных областей со всех сторон снимался слой толщиной 50÷100 мкм и стандартным методом изготавливались диффузионные и сплавные p-n переходы и омические контакты.

**Таблица 1.1**

**Параметры использованных образцов**

| Марка | Тип | Плотность дислок., $см^{-2}$ | Концентрация носит.заряда, $см^{-3}$ | Удель.сопротивление, Ом.см | Подвиж. носителей, $см^2/В.с$ |
|---|---|---|---|---|---|
| КДБ-1 | p | $10^4$ | $1,9\cdot10^{16}$ | 1,2 | 286 |
| КДБ-2 | p | 10 | $1,18\cdot10^{16}$ | 1,92 | 390 |
| КДБ-4 | p | $2,1\cdot10^4$ | $5,83\cdot10^{15}$ | 4,14 | 405 |
| КДБ-7,5 | p | 10 | $3\cdot10^{15}$ | 7,9 | 446 |
| КДБ-10 | p | 10 | $1,8\cdot10^{15}$ | 10,12 | 451 |
| КЭФ-1 | n | $10^4$ | $5,2\cdot10^{15}$ | 1,12 | 1134 |
| КЭФ-2 | n | 10 | $1,9\cdot10^{15}$ | 2,24 | 1307 |
| КЭФ-4,5 | n | $2\cdot10^4$ | $7,4\cdot10^{14}$ | 4,92 | 1327 |
| КЭФ-30 | n | 10 | $1,22\cdot10^{14}$ | 30,5 | 1410 |

**<u>Облучение образцов</u>** проводилось в горизонтальном канале реактора ВВР-СМ мощностью 10 МВт с интенсивностью быстрых и медленных нейтронов ~$3\cdot10^{10}$ $см^{-2}с^{-1}$, γ- квантами изотопа $^{60}Co$ и ускоренными электронами с E=6МэВ, плотность потока от $10^{12}$ до $10^{13}$ $эл/см^2\cdot с$ при температуре ~320 К. При получении компенсированного нейтронно-трансформированного кремния, наведенную концентрацию фосфора

рассчитывали по формуле: $N_P=1,7\cdot10^{-4}\cdot Ф$ [41; с.296], где Ф-плотность потока медленных нейтронов, $см^{-2}$. Ошибка при измерении концентрации носителей заряда и параметров глубоких центров при использованных методах составляла от 3 до 5%. Доза γ- облучения определялась с помощью глюкозных детекторов ДОГ-25/200, с точностью $\pm$5 %, а поток тепловых нейтронов кремниевым дозиметром [42; с.31-35, 86; с. 116-117].

Для исследования свойств параметров и характеристик легированных и радиационно обработанных образцов использованы комплекс методы такие, как – эффект Холла, фотоемкость, нестационарная емкостная спектроскопия (DLTS), инфракрасная микроскопия, измерение времени восстановления обратного сопротивления диодов и рентгеновская дифрактометрия. При использовании перечисленных методов погрешность измеряемых параметров и характеристик легированных образцов и p-n структур на их основе находилась в интервалах 3÷5 процентов.

## Выводы по первой главе

1. Проведен анализ свойств и параметров кремния, легированного примесями палладия, серы и цинка. На основе анализа литературных данных по исследованию поведения примесей в кремнии сделано заключение, что палладий является амфотерной, цинк акцепторной, а сера донорной примесью в кремнии.

2. Электрическими, спектрометрическими и структурными исследованиями изучены изменения концентрации, носителей тока от степени легирования кремния палладием и типа исходного кристалла. Изучены данные о концентрации электрически активных центров палладия, энергии ионизации глубоких уровней, типах формирующихся примесных центров и температурной зависимости концентрации носителей заряда в Si<Pd> с различным содержанием фосфора и бора. Показано, что палладий в

Si образует уровень $E_v$+ 0,32 эВ донорного и $E_c$ – 0,18 эВ и $E_v$+ 0,34 эВ акцепторного характера.

3. Выявлено, что для кремния, легированного серой, максимальная концентрация электрически активных центров достигает $10^{16}$ $см^{-3}$ при температуре 1280 $^0$C и сера в кремнии формирует донорные уровни с энергией ионизации $E_c$ – 0,18 эВ, $E_c$ – 0,36 эВ и $E_c$ – 0,50 эВ, находящиеся в междоузлиях кристаллической решетки кремния. Обнаружено наличие зависимости количества формирующихся глубоких центров от степени легирования и скорости охлаждения образцов Si<S> после высокотемпературной диффузии.

4. Изучены оптимальные условия легирования Si примесями Zn и влияния его на электрофизические характеристики и параметры кристалла, определены концентрации глубоких уровней цинка от степени легирования и энергетические уровни образующихся центров в n- и p- Si в зависимости от исходного удельного сопротивления кристалла. На основе электрических и спектрометрических исследований и решения уравнений электронейтральности подтверждено, что в Si<Zn> формируются уровни $E_v$+ 0,31 эВ и $E_c$ – 0,55 эВ акцепторного характера.

5. Приведены данные о параметрах использованных исходных образцов монокристаллического кремния, способе получения легированных образцов примесями Pd, S, и Zn, температуре и времени диффузии примесей, а также параметры и характеристики ядерно-физических установок для радиационной обработки легированных образцов.

На основе анализа литературных данных и приведенных выводов сформированы цель и задачи диссертации. Основной целью данной диссертационной работы является изучение радиационно-стимулированных процессов перестройки примесно-дефектных состояний в кремнии в зависимости от типа легирующей примеси и выявление способов терморадиационной модификации их свойств.

Для достижения основной цели были поставлены следующие задачи:

определить оптимальные примеси, создающие глубокие энергетические уровни донорного, акцепторного и амфотерного характера, и разработать способ однородного легирования кремния из твердых источников, содержащих примеси цинка, серы и палладия;

выявить структурные параметры и энергетические уровни сформированных дефектных состояний в кремнии, легированном Zn, S и Pd, и влияние их на электрофизические и рекомбинационные свойства кристалла;

изучить механизмы структурных превращений, обусловленных радиационно-индуцированными процессами в кремнии, в зависимости от степени легирования материала и концентрации электрически активных структурных дефектных центров;

разработать теоретический подход для описания различных квазихимических реакций, протекающих в легированном кремнии с участием радиационных и примесных дефектов при воздействии проникающей радиации;

определить оптимальные условия структурных превращений в легированном кремнии при радиационном воздействии и выявить способ радиационной модификации свойств легированного материала.

# II. ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СЕРОЙ, ПАЛЛАДИЕМ И ЦИНКОМ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

## § 2.1. Легирование кремния изотопами серы- 32 с использованием метода нейтронной трансмутации

Диффузионное легирование кремния глубокоуровневыми примесями, в частности серой, может быть использовано для создания фоточувствительных элементов, работающих в инфракрасной области спектра излучения. Однако введение серы в кремний традиционным методом из паровой фазы в запаянных ампулах, неизбежно вызывает эрозию его поверхности. Это обстоятельство не позволяет провести диффузию серы в эпитаксиальный кремний для создания пленочных фоторезисторов. Используемые при этом другие методы, например, диффузия из нанесенных на поверхность кремния растворенных атомов серы в толуоле, также малоэффективны, так как в этом случае не достигается высокой однородности легирования тонких слоев кремния [43; с.257-269].

В данном разделе рассматриваются радиационно-индуцируемые процессы, протекающие в кремниевых структурах с нанесением на поверхность фосфора, подвергнутых нейтронному облучению, при котором наряду с реакцией

$$^{30}\mathrm{Si}\,(\mathrm{n},\gamma)\;^{31}\mathrm{Si}\,\frac{\beta^-}{2{,}62\,ч}\,^{31}\mathrm{P}+\beta^- \qquad (2.1)$$

проявляется ощутимый вклад реакции

$$^{31}\mathrm{P}\,(\mathrm{n},\gamma)\;^{32}\mathrm{P}\,\frac{\beta^-}{14{,}5\,дн}\,^{32}\mathrm{S}+\beta^- \qquad (2.2)$$

и возможность получения кремниевых структур с примесью серы методом диффузии из трансмутационно-легированного слоя, обогащенного изотопом

$^{32}S$. Такая технология в перспективе позволит получать более однородно легированный материал [43; с.257-269, 44; с 69-73,].

Первая реакция широко используется в радиационной технологии для получения нейтронно-трансмутационно легированного кремния n-типа проводимости. Однако данные об использовании второй реакции для ядерного легирования кремния в литературе практически отсутствуют.

Формирование структур с большей поверхностной концентрацией фосфора, на кремний n- и p-типа проводимости с исходными удельными сопротивлениями 1 ÷ 40 Ом·см проводилось в интервале температур 1100÷1250ºС при одновременной диффузии фосфора и бора в течение 20÷30 минут. При этом поверхностные концентрации фосфора и бора изменялись в пределах $10^{19}$÷$10^{20}$ см$^{-3}$. Облучение проводилось флюенсами нейтронов в интервале $5\cdot10^{18}$ ÷ $5\cdot10^{19}$ см$^{-2}$. Отжиг радиационных дефектов осуществлялся в интервале температур 1000 ÷ 1200ºС в течение 5÷10 часов, который достаточен для разгонки фосфора и бора, а также проникновения образовавшихся атомов серы из поверхности в объем кремниевых структур. В результате были получены $n^+$-p-$p^+$и $n^+$-n-$p^+$ структуры, легированные примесью серы. Для сопоставления параметров радиационно- и термолегированного Si<S> параллельно при тех же температурах была проведена диффузия серы в кремний n- и p-типа проводимости из полимерных источников, и изготовлялись как диффузионные p-n-структуры, так и сплавные диоды из Si<S>. На рис. 2.1 представлен спектр DLTS кремниевых $p^+$-n-$n^+$-структур, легированных примесью серы нейтронной трансмутацией. Как видно из рисунка, на спектре DLTS появляются пять пиков. Эти пики связаны с появлением в запрещенной зоне кремния глубоких уровней с энергиями ионизации $E_c$-0,12; $E_c$-0,27; $E_c$- 0,37; $E_c$- 0,45 и $E_c$-0,50 эВ донорного характера и обусловлены проникновением примесей серы в объем кремния. Аналогичные уровни появляются и в спектре DLTS кремниевых $p^+$-n-$n^+$-структур, изготовленных из кремния, легированного примесью серы термодиффузионным методом (рис. 2.2). Пик D, ответственный за уровень

$E_c$-0,45 эВ, по-видимому, обусловлен возникновением термодефектов после отжига. Концентрация образованных уровней серы возрастает с ростом флюенса нейтронов и температуры диффузии [44; с 69-73].

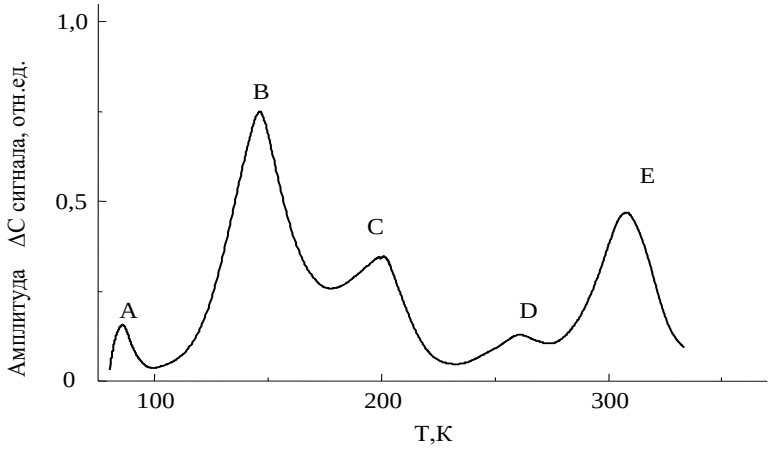


**Рис. 2.1. Спектр DLTS в диодах облученных флюенсами нейтронов $10^{19}$ $см^{-2}$ и отожженных при температуре 1100 $^0$C нейтронно-трансмутационным способом легированных серой кремниевых $p^+$-n-$n^+$-структур. A - $E_c$-0,12 эВ; B - $E_c$-0,27 эВ; C - $E_c$-0,37 эВ; D - $E_c$-0,45 эВ; E - $E_c$-0,50 эВ [44; с 69-73]**

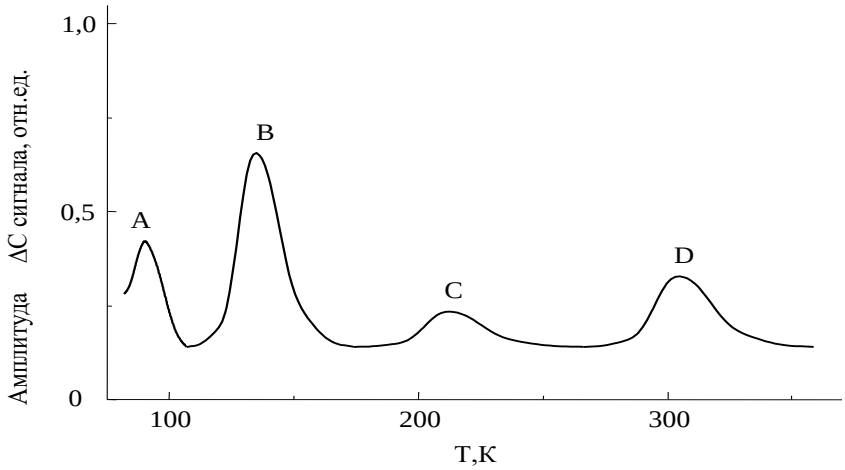


**Рис. 2.2. Спектр DLTS в диодах, изготовленных из кремния, легированного примесью серы термодиффузионным способом при температуре 1100$^0$C. A - $E_c$-0,12 эВ; B - $E_c$-0,27 эВ; C - $E_c$-0,37 эВ; D - $E_c$-0,50 эВ**

Идентичность значений энергии ионизации серы в нейтронно-легированном Si с образцами, легированными термодиффузионным методом, позволяет подтвердить реализуемость предложенного метода получения Si<S> методом нейтронной трансмутации [44; с 69-73].

Следует отметить, что нейтронная трансмутация кремниевых p-n-структур в отличие от монокристаллов имеет следующие преимущества:

1. Существенно возрастает вклад ядерной реакции образования изотопа $^{32}S$ с участием атомов фосфора;
2. При диффузии серы из этого слоя исключается эффект эрозии поверхности кремния;
3. Появляется возможность точно управлять концентрацией серы в объеме кремния, задавая необходимые значения флюенса нейтронов и температуру термообработки.

## § 2.2. Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации кремния и влияние атомов водорода на свойства кремния, легированного палладием

Данный раздел посвящен изучению закономерностей физических процессов, протекающих в Si<Pd> при ядерной трансмутации, идентификации и установлению микроструктуры дефектов и однородности их распределения, исследованию взаимодействия ядерно-превращенных изотопов с атомами палладия и влиянию их на свойства кристалла.

Для исследования использовались монокристаллический кремний n- и p-типа проводимости, с удельным сопротивлением от 1 до 40 Ом·см, плотностью дислокаций ~$10^4$ см$^{-2}$ и содержанием кислорода ~$10^{17}$ см$^{-3}$. Легирование пластин кремния исследуемой примесью, проводилось термодиффузионным методом в интервале температур 1050 ÷ 1250$^0$C в течение 0,5 ÷ 5 часов. Облучение проводилось реакторными нейтронами

флюенсами $5\cdot10^{18} \div 5\cdot10^{19}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом при $800^0$С в течение 30 мин [45; с.86-87].

Эффективность образования примесных центров в кремнии до и после нейтронно-трансмутационного легирования, влияние концентрации формированных примесно-дефектных центров на электрофизические, фотоэлектрические и рекомбинационные параметры легированного кремния и выявление типа и состояния образующихся дефектов, контролировались электрическим, спектрометрическим и рентгенофлуоресцентным методами [45; с.86-87, 46; с 95-98].

Проводимые экспериментальные исследования по оптимизации технологии термодиффузионного легирования кремния быстродиффундирующими примесями и нейтронная трансмутация сопровождались предварительными расчетами с использованием теории диффузии, уравнений непрерывности и электронейтральности системы, а также теории рекомбинации Шокли-Рида-Холла в полупроводниках [45; с.86-87, 46; с 95-98].

Используя рентгенофлуоресцентный метод анализа нами были определены также профиль распределения атомов палладия, введенных в нейтронно-трансмутационный кремний при температуре $1200^0$С в течение 5 часов. Для этого проводились измерения спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) после химической обработки последовательно в плавиковой кислоте, а потом в «царской водке» поверхности кремния, легированного примесью палладия (рис. 2.3) и после каждого снятия слоев толщиной 0,5 ÷1 мкм. При этом, как показали измерения спектров ХРИ, амплитуда $K_a$ с энергией 21,123 keV атомов палладия монотонно убывает и после снятия слоя 4 мкм практически выходит на плато (рис. 2.4) [45; с.86-87, 46; с 95-98].

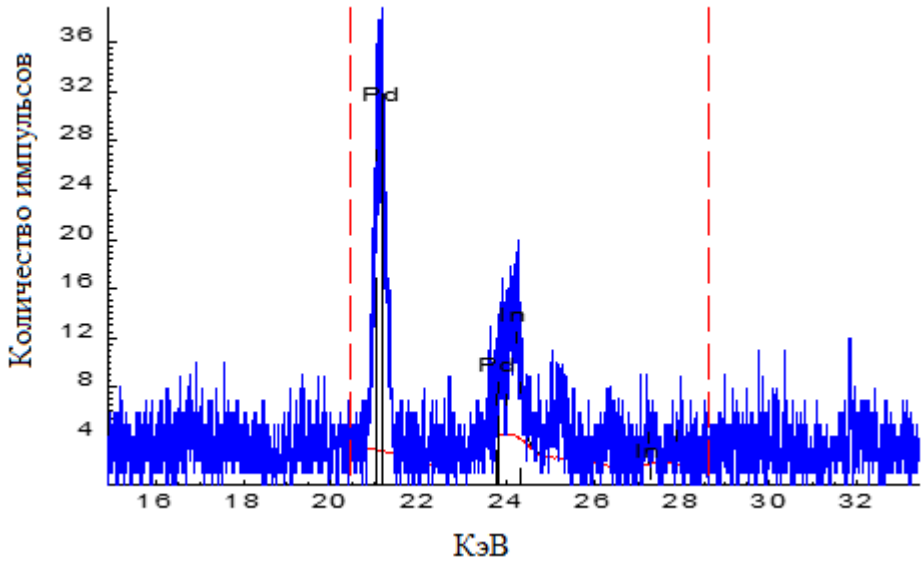


**Рис. 2.3. Спектр характеристического рентгеновского излучения образцов кремния, легированного палладием при температуре $1200^0$С. [7; с.134, 46; с 95-98]**

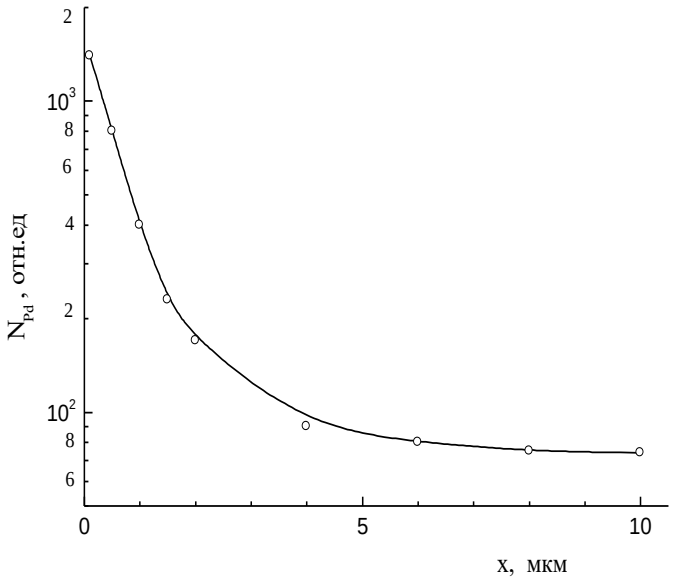


**Рис. 2.4. Распределение примесей палладия по толщине нейтронно-трансмутационноголегированного кремния [46; с 95-98]**

В работе [3; с.177-187] показано, что равномерный участок в концентрационном распределении палладия в кремнии начинается после нескольких десятков микрон. Не соответствие полученных результатов с

литературными данными, может быть объяснено тем, что степень однородности нейтронно-трансмутационно легированного кремния гораздо выше, чем у обычного промышленного кремния, что стимулирует протекание диффузии примесей палладия по различным нарушениям кристаллической решетки, из-за наличия неоднородности в промышленном кремнии, которые отсутствуют в нейтронно-трансмутационном кремнии [45; с.86-87, 46; с 95-98].

На основании проведенных измерений показано, что в запрещенной зоне кремния после термической диффузии Pd образуются акцепторные ($E_c$ – 0,18 и $E_v$ + 0,34 эВ) уровни и уровень $E_v$+ 0,32 эВ донорного характера, обусловленные примесью палладия.

Облучение легированных палладием образцов кремния нейтронами приводит к ядерным превращениям изотопов $^{102}$Pd и $^{104}$Pd в $^{103}$Pd в объеме кристалла с последующим электронным захватом в стабильный изотоп $^{103}$Rh (рис 2.5) [46; с 95-98].

Обнаружено, что в образцах Si<Pd> после облучения флюенсами нейтронов в интервале $5\cdot10^{18} \div 5\cdot10^{19}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом, наряду с уровнями палладия формируются уровни $E_c$-0,32 и $E_c$-0,55 эВ, принадлежащие образовавшейся примеси родия при нейтронной трансмутации. Полученные значения образованных уровней Rh в кремнии хорошо согласуются с литературными данными в Si<Rh>, полученным термодиффузионным методом. При этом выявлено, что с ростом флюенса облучения концентрация образующихся центров растет [46; с 95-98].

Для изучения типа и структуры примесных дефектов, а также их трансформации при воздействии нейтронами, проводился анализ структуры дефектных состояний в легированных образцах до и после облучения.

На рис. 2.6 представлены микрофотографии образцов кремния, легированных Pd при 1200 $^0$C в течение 2 часов до и после облучения нейтронами флюенсом $10^{18}$ см$^{-2}$. Как видно из рисунка, примесные атомы палладия при диффузии образуют в объеме кремния скопления в виде

различных преципитатов и кластеров. Размеры этих овальных и круглых дефектов достигают до 20 микрон (рис. 2.6, *a*).

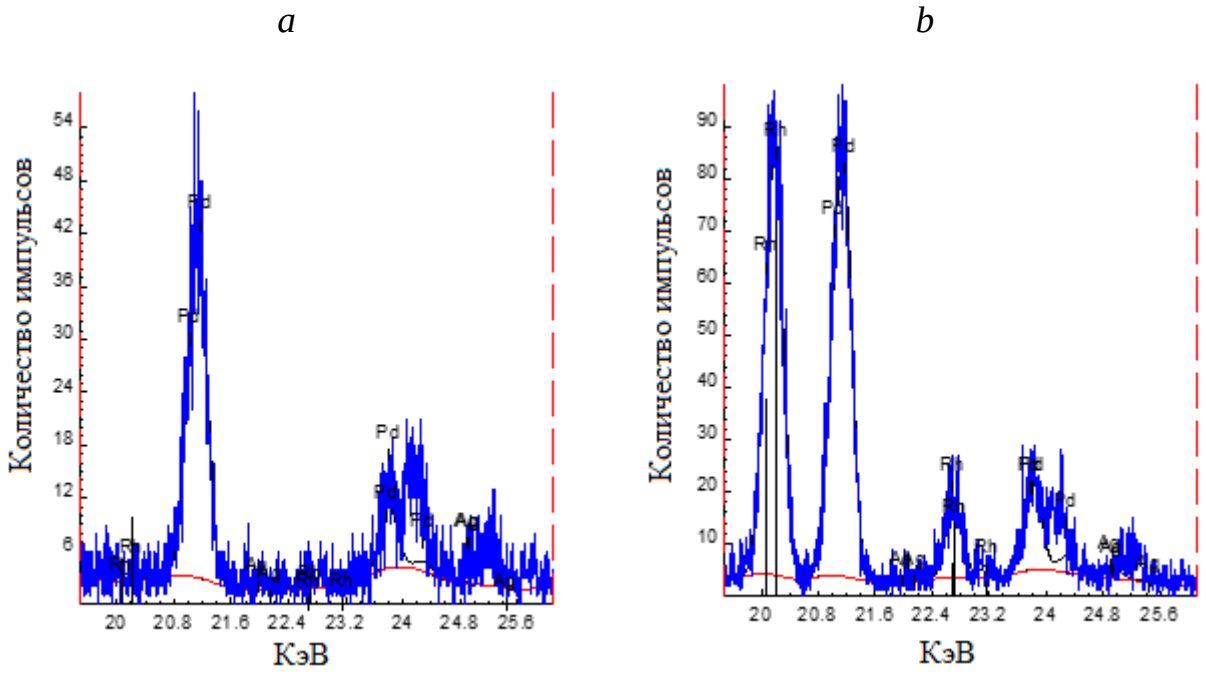


**Рис. 2.5. Спектры характеристического рентгеновского излучения образцов кремния, легированного палладием при температуре 1250$^0$С до(*a*) и после облучения нейтронами флюенсом 5·10$^{19}$ см$^{-2}$ (*b*) [46; с 95-98]**

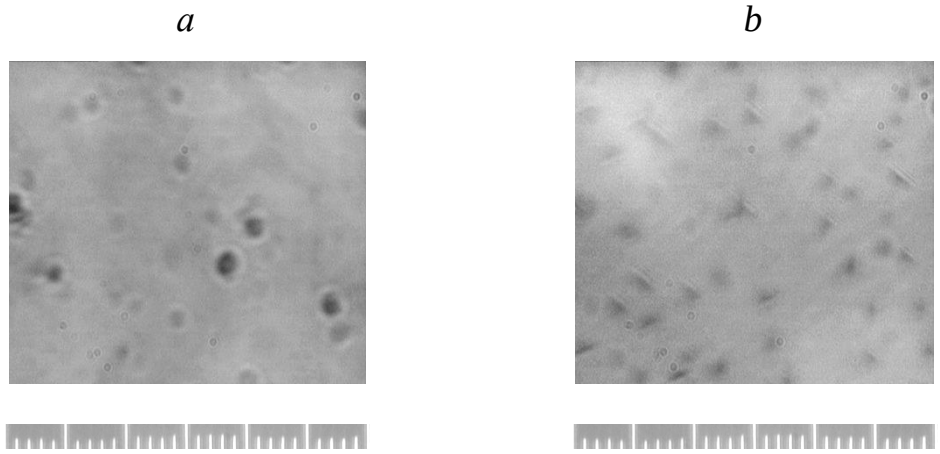


**Рис. 2.6. Микрофотографии образцов кремния, легированного Pd при температурет 1200 $^0$С в течение 2 часов до (*a*) и после облучения нейтронами флюенсом 10$^{18}$ см$^{-2}$ (*b*). Микрометрическая шкала с шагом 10 мкм**

Таким образом, перестройка наблюдаемых дефектов в Si<Pd> при терморадиационных обработках может быть объяснена следующим образом. В процессе диффузионного отжига атомы палладия скапливаются в отдельных, термодинамически более выгодных местах кристаллической решетки и в дальнейшем остаются электрически нейтральными.

Зародышами образования скоплений служат междоузельные атомы кислорода или вакансии. Образование таких скоплений приводит к деформации решетки и появлению новых структурных дефектов, обусловленных образованием комплексов точечных и радиационных дефектов с примесными атомами палладия и нейтронно - превращенным родием [46; с 95-98].

**Влияние атомов водорода на свойства кремния, легированного палладием**. Успешное использование легированного монокристаллического кремния для изготовления различных изделий полупроводниковой электроники определяется правильностью выбора лигатуры. Однако в процессе легирования в объеме материала, наряду с основными примесями вводятся и другие сопутствующие химические элементы, которые могут повлиять на их свойства. Одним из таких сопутствующих элементов является водород. Известно, что на различных этапах технологических обработок кристалла водород (источником которого являются большинство используемых реактивов, и даже пары воды) может легко проникать в кристаллический кремний вследствие своей высокой диффузионной способности даже при комнатных температурах [47; с.179-198, 48; с.257-268]. Водород из-за высокой химической активности, легко вступает в квазихимическую реакцию с примесями и дефектами кристаллической решетки, пассивируя электрическую активность целого ряда дефектов с мелкими и глубокими уровнями [49; с.24-28]. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание исследованию состояний водорода (H) в полупроводниках, процессов пассивации и реактивации электрической активности дефектов. Авторы [50; с.361, 51; с.384-388] при исследовании

DLTS спектров образцов n-Si, обработанных в H–плазме, установили ряд не наблюдавшихся ранее особенностей в процессе пассивации и реактивации уровней переходных элементов (ПЭ) Au, Pt, Ir и Rh и серы (S). После обработки образцов в H–плазме при 200 $^0$C в течение 1 часа наблюдается удаление дефектных уровней в Si<Pt> ($E_c$-0,24 эВ), Si<Au> ($E_c$-0,21 эВ; $E_c$-0,55 эВ), Si<Ir> ($E_c$-0,24 эВ; $E_c$-0,28 эВ; $E_c$-0,56 эВ), Si<Rh> ($E_c$-0,32 эВ; $E_c$-0,55 эВ) и Si<S> ($E_c$-0,18 эВ; $E_c$-0,27 эВ; $E_c$-0,52 эВ). Изохронный отжиг образцов в диапазоне 250 – 700ºC с шагом 50ºC обусловливает частичное (>20%) восстановление уровней ПЭ и S при 400–450ºC. Кроме этого, в спектрах образцов с примесями ПЭ наблюдается появление ряда новых пиков. Уровень Pt ($E_c$-0,24 эВ) после частичного восстановления перестраивается в уровень $E_c$-0,56 эВ. Подобная трансформация наблюдается и в случае уровней Rh ($E_c$-0,32 эВ; $E_c$-0,55 эВ) [52; с 107-109].

В связи с изложенным изучение механизма взаимодействия водорода с примесными дефектными состояниями и разработка методов контролируемого управления состоянием дефектов с участием водорода в полупроводниках является одной из актуальных проблем современной микроэлектроники.

Для изучения поставленных задач в работе использовались монокристаллические слитки кремния n- и p-типа проводимости, выращенные методами Чохральского и бестигельной зонной плавки, с удельным сопротивлением 2÷1000 Ом·см, плотностью дислокаций ~$10^4$ см$^{-2}$ и содержанием кислорода ~$10^{16}$ ÷ $10^{18}$см$^{-3}$. Легирование пластин кремния примесью палладия производилось термодиффузионным методом в кварцевых ампулах в интервале температур 1000 ÷ 1280ºC в течение 5 ÷ 10 часов. Для учета влияния термической обработки, а также неконтролируемых примесей, параллельно при идентичных условиях проводился отжиг контрольных образцов кремния, не содержащих примеси Pd [52; с 107-109].

Водород вводился в легированные и контрольные кристаллы в результате жидкостного химического травления (ЖХТ) в растворе

фтористоводородной и азотной кислот ($HF:HNO_3$= 1:7) при комнатной температуре, при этом скорость травления составляла 2-4 мкм/мин. [53; с.1417-1422].

Электрофизические параметры образцов измерялись на стандартной установке Холла. Спектры глубоких уровней измерялись методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в диапазоне температур от 80 до 400К на стационарной установке с временным окном скоростей эмиссии $t_1$=50 мкс ($t_2/t_1$=5) [52; с 107-109].

На всех образцах до и после диффузии палладия проводились измерения удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда. При этом образцы n-типа с ρ<4 Ом·см после диффузионного отжига при температурах 1150 ÷ 1280ºС в течение 5 ÷ 10 часов сохраняли тип проводимости. А в образцах с ρ> 4 Ом·см наблюдалось изменение типа проводимости на дырочную с ρ≈ $10^3$ Ом·см. В образцах кремния p-типа с ρ≥ 10 Ом·см после диффузии палладия обнаружено повышение удельного сопротивления до ≈$10^3$ Ом·см. В более низкоомных образцах p-типа значение ρ существенно не изменялось. Это показывает, что палладий является амфотерной примесью и одновременно вводит в запрещенную зону кремния акцепторные и донорные уровни [52; с 107-109].

На рис. 2.7 и 2.8 приведены спектры DLTS сплавных диодов из n- и p-Si<Pd>, а также контрольных образцов до и после ЖХТ.

Как видно из рисунка 2.7 (кривая 3) до ЖХТ для диода p-Si<Pd> при температуре 243К в спектре DLTS наблюдается пик, обусловленный уровнем палладия $E_v$+ 0,34 эВ с сечением термической эмиссии дырок $\sigma_p=1{,}1\cdot10^{-15}$ см$^2$. А в спектре DLTS контрольных образцов появляется небольшой пик при температуре 238 К (рис. 2.7, кривая 1). В спектре DLTS диодов с базой p-типа (рис. 2.7, кривая 4) после ЖХТ обнаружен широкий пик с максимумом при температуре 238К, обусловленный двумя уровнями $E_v$+0,34 эВ и $E_v$+ 0,32 эВ. В спектре контрольных образцов (рис. 2.7, кривая 2) наблюдается пик при температуре 238К, который соответствует уровню $E_v$+ 0,32 эВ.

Обнаруженный уровень $E_v$+ 0,32 эВ и в контрольных образцах (рис. 2.7, кривая 1) в небольших концентрациях, по-видимому, связан с остаточными примесями в образцах [52; с 107-109].

В спектре DLTS диодов Si<Pd> с базой n-типа (рис. 2.8) наблюдается только один пик при температуре 130К с энергией ионизации $E_c$ - 0,18 эВ, для которого сечение термической эмиссии электронов составляет $\sigma_n$= 4,9·$10^{-15}$ $см^2$. Глубина залегания обнаруженных уровней палладия хорошо согласуются с литературными данными [11; с.466-473, 51; с.384-388, 54; с.113-117, 55; с.59-63].

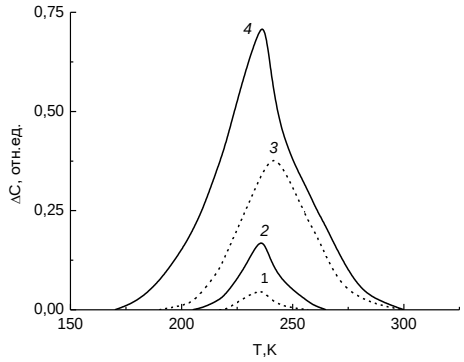


**Рис. 2.7. Спектры DLTS диодов из p-Si<Pd> (3,4) и p-Si<контр> (1,2) до (1,3) и после (2,4) ЖХТ. $T_{диф}$ = 1200°C, $t_{диф}$= 5 час [52; с 108]**

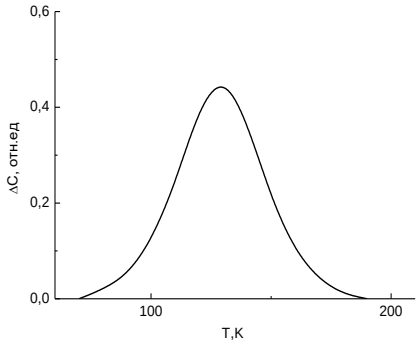


**Рис. 2.8. Спектры DLTS диода из n-Si<Pd>. $T_{диф}$ =1200°C, $t_{диф}$= 5 час [52; с 108]**

Известно, что образование локальных энергетических уровней примеси в запрещенной зоне кремния связывается со структурой внешней электронной оболочки примесного атома и характером расположения его в узле или междоузлии кристаллической решетки кристалла [56; с.1281-1284].

Если учесть электронную структуру атома палладия и возможности формирования примесных центров в узле или междоузлии кристаллической решетки кремния [57; с.203-222], то атомы палладия с заполненной внешней электронной оболочкой $4d^{10}$ не должны проявлять электрическую активность ни в узле, ни в междоузлии. Однако, как показали проведенные

эксперименты [51; с.384-388], при введении палладия в запрещенную зону кремния образуются уровни $E_c$–0,18 и $E_v$+0,34 эВ акцепторного и $E_v$+ 0,32 эВ донорного характера.

Поэтому, анализируя экспериментальные результаты и особенности электронной структуры атомов палладия можно предположить, что эти атомы не могут нормально изоморфно занимать узлы кристаллической решетки кремния. Для них выгодно образование электронной связи с кристаллической решеткой кремния с возможно меньшим числом электронов, вероятнее всего, образование комплексов палладия с дефектами структуры типа примесь-вакансия [Pd–V]. Модель такого комплекса предложена в работе [55; с.59-63, 57; с.203-223], согласно которой ион $Pd^{-}$ расположен вблизи вакансии и образует ковалентные связи только с двумя из четырех ближайших соседних атомов матрицы, а два оставшихся атома матрицы связываются друг с другом. При этом комплекс [Pd–V] может находиться в трех зарядовых состояниях – нейтральном, однократно и двукратно отрицательно заряженном, которым соответствуют обнаруженные акцепторные уровни в запрещенной зоне кремния. Близкие значения концентрации акцепторных уровней подтверждают принадлежность их одному и тому же атому палладия [52; с 107-109].

Обнаруженный донорный уровень $E_v$+ 0,32 эВ также не связан с чисто междоузельным положением примесного атома палладия, а скорее всего, является продуктом его химического соединения с сопутствующими такими технологическими примесями как кислород или водород. Для выяснения природы образования этого уровня $E_v$+ 0,32 эВ проводились исследования электрофизических свойств легированного кремния с различным содержанием кислорода в пределах $10^{16} \div 10^{18}$ см$^{-3}$ [51; с.384-388]. При этом, как показали проведенные эксперименты, каких-либо изменений концентрации наблюдаемого уровня не обнаружено. Поэтому возникновение этого уровня возможно связано с образующимся комплексом палладий-водород. Если учесть, что водород легко проникает в объем кремния при

химическом травлении [53; с.1417-1422, 56; с.1281-1284, 83; с.262-265] и способность одного объема палладия «впитывать» в себя до 900 объемов водорода при комнатной температуре, то вероятность образования примесной пары [Pd–H] по сравнению с примесными парами бор-водород [57; с.203-223, 58; с.421-428, 83; с.262-265] очень велика. При этом, в образованных примесных парах [Pd–H] электрон из электронной оболочки $1s^1$ атома водорода становится общим и легко может участвовать в проводимости, энергия отрыва его соответствует донорному уровню $E_v$+ 0,32 эВ [51; с.384-388]. Такое состояние электронного уровня $E_v$+ 0,32 эВ подтверждает, что этот центр по всей вероятности связан с примесью водорода и находится в слабо связанном состоянии в кристаллической решетке кремния и легко распадается при термическом воздействии, что и подтверждается при термическом отжиге примесных центров Si<Pd> [52; с 107-109].

## § 2.3. Радиационная деградация в кремниевых солнечных элементах, легированных цинком

Известно, что в полупроводниковых материалах, используемых для изготовления солнечных элементов (СЭ), в том числе и монокристаллическом кремнии, в процессе воздействия проникающей радиации изменяется концентрация, подвижность и времена жизни носителей заряда, вследствие возникновения радиационных дефектов [41; с.296].

Изучение процесса формирования радиационных дефектов в кремниевых СЭ, выявление механизма и природы радиационных дефектных состояний позволит прогнозировать деградацию параметров и характеристик различных полупроводниковых приборов и материалов при их эксплуатации в условиях наличия радиационного фона [60; с. 3-9].

Среди эффективных способов стабилизации свойств кремния к внешним воздействиям, особое место занимает легирование его различными химическими элементами, создающими глубокие энергетические уровни в запрещенной зоне [59; с.184-185]. Следовательно, проведение комплексных исследований влияния легирующих примесей на процесс радиационного дефектообразования в кремнии и кремниевых структурах, позволит выявить и разработать новые способы модификации полупроводниковых приборов [60; с. 3-9].

Целью данного раздела являлось исследование микроструктуры кремния, легированного цинком, и влияние указанной примеси на эффективность введения радиационных дефектов в солнечных элементах на их основе.

Выбор примеси цинка обусловлен тем, что цинк имеет хорошую растворимость и высокий коэффициент диффузии в кремнии, технологически удобный и дешевый элемент из числа быстро диффундирующих примесей. Согласно литературным данным, введение цинка в кремний приводит к появлению в его запрещенной зоне двух глубоких акцепторных уровней $E_v$+0,31 и $E_c$–0,55 эВ и серии более мелких, расположенных вблизи валентной зоны, уровней – 0,08; 0,09 и 0,13 эВ, приписываемых к комплексам цинка с вакансией, либо с атомами III группы [3; с.177-187, 32; с.132-139, 57; с.203-223, 61; с.170-181]. В работе [62; с.277-280] методом наведенного тока в растровом электронном микроскопе в образцах n-Si<Zn> были обнаружены дефекты, размерами в несколько микрометров. Дефекты связывались с преципитатами цинка, осевшими на дислокациях. Наличие таких дефектов может привести к расширению спектральной чувствительности СЭ в инфракрасной области (ИК) спектра солнечного излучения [60; с. 3-9].

Для исследования были изготовлены образцы монокристаллического кремния p-типа проводимости, толщиной ~340 мкм с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Для электрических измерений легирование кремния

цинком осуществлялось при температурах 1050÷1250°С как из твердых источников сильно легированного цинком кремния, так и из нанесенного на поверхность водного раствора солей $ZnCl_2$. СЭ изготовлялись формированием p-n-перехода методом диффузии фосфора при тех же температурах в течение 0,5 ÷ 1,0 час. Источником диффузии служила фосфор содержащаяся композиция, разлагающаяся при температуре диффузии с выделением $P_2O_5$. Использование такого источника позволило получать p-n-переходы с глубиной залегания не более 1 мкм в пластинах кремния с диаметром 60 мм и более. В качестве токосъемных контактов применялась многослойная система титан-никель-медь. Контакты формировались последовательным термическим напылением указанных материалов в вакууме через маски, которые затем залуживались в горячем припое ПОС-61 [63; с.224-225].

Для учета влияния термической обработки и неконтролируемых примесей на параметры легированного кремния использовались контрольные образцы, не содержащие примеси Zn, которые также подвергались термообработке при идентичных условиях.

Радиационная обработка пластин кремния и СЭ на его основе, проводилась γ- квантами изотопа $^{60}Co$ с интенсивностью ~$10^{11}$ $см^{-2}\cdot с^{-1}$ в интервале флюенсов $10^{16} \div 10^{19}$ $см^{-2}$ [60; с. 3-9].

Энергетическое положение уровней Zn, а также радиационных дефектов в запрещенной зоне легированного кремния, их концентрация, а также сечение захвата носителей заряда, определялись методом DLTS [64; с.115-126].

На рис. 2.9 приведен спектр DLTS p-n-структуры, изготовленный из легированного p- кремния. Как видно из рисунка, в спектре, из p-Si<Zn> наблюдаются два пика – А и В, относящиеся к двум глубоким уровням $E_v$+0,31 и $E_i$ - 0,55 эВ соответственно. Уровень $E_i$ - 0,55 эВ по данным [6; с.307-312] и из измерений вольт-фарадной характеристики диодов из Si<Zn> до и после ионизации, является акцепторным и имеет значение $E_c$-0,55 эВ.

Обнаруженные уровни цинка хорошо согласуются с литературными данными [3; с.177-187, 32; с.132-139, 57; с.203-223, 61; с.170-181, 64; с.115-126]. Концентрации обоих уровней Zn с повышением температуры диффузии возрастают и достигают насыщения при температуре 1200°С (рис. 2.10).

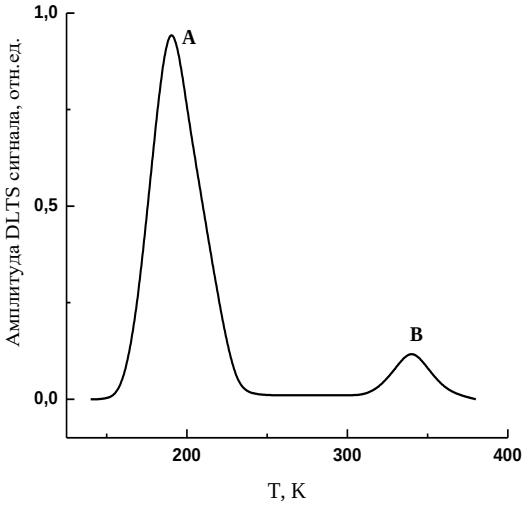


**Рис. 2.9. Спектр DLTS диода из p-Si<Zn>: A – $E_v$+0.31эВ; B – $E_c$-0.55 эВ [60; с. 4]**

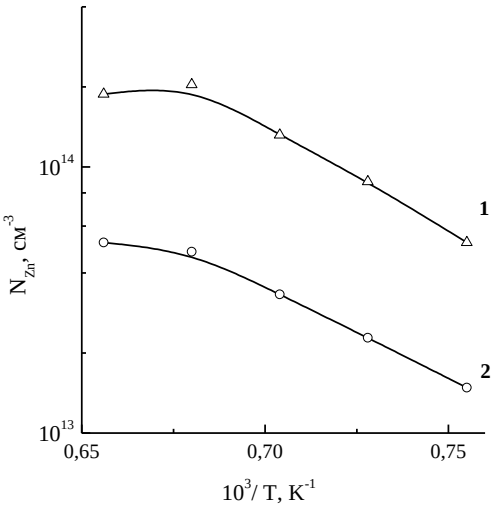


**Рис. 2.10. Зависимость изменения концентрации уровней Zn в p-Si от температуры диффузии:1 – $E_v$+0.31 эВ; 2 – $E_c$-0.55 эВ [60; с. 5]**

Проведенные измерения электрофизических параметров образцов кремния, легированных Zn, показали, что наличие акцепторных уровней $E_v$+0.31 и $E_c$-0.55 эВ в запрещенной зоне, в основном, стабилизирует параметры кремния p-типа проводимости и согласуется с расчетными данными [40; с.124, 60; с. 3-9].

Сопоставление концентрации обнаруженных уровней цинка с общей концентрацией, которая по данным [57; с.225-315, 63; с.224-225] при температуре 1250°С составляет $6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, показывает, что лишь 1-2 % примеси Zn являются электрически активными. Это, возможно связано с тем, что основная часть атомов цинка, подобно атомам некоторых примесей [40; с.124], находится в электрически пассивном состоянии в виде скоплений

вокруг дислокаций или же других нарушений кристаллической решетки кремния. Для определения природы примесно-дефектных комплексов в легированном кремнии изучалось состояние, размеры и типы микродефектов, а также их однородность распределения в кристалле [60; с. 3-9].

На рис. 2.11 представлены микрофотографии исследованных образцов кремния, полученные на просвет в инфракрасном свете. Как видно из рисунка 2.11 (а), в нелегированных образцах наблюдаются микродефекты вакансионного типа [60; с.3-9], размеры которых не превышают ~10 мкм. В образцах, легированных цинком при 1150ºС, микродефекты укрупняются (10 ÷ 15 мкм) и распределены неоднородно по объему кремния, что на наш взгляд обусловлено скоплением атомов цинка на этих микродефектах в виде преципитатов и образованием примесных облаков вокруг них (рис. 2.11, b). Полученные результаты согласуется с данными [57; с.277-280]. Как видно из рисунка, вокруг микродефектов появляются светлые бездефектные области размером 2 ÷ 5 мкм. Эти области образуются, по-видимому, в результате притягивания к ядру микродефектов различных кластеров из-за кулоновского взаимодействия [60; с. 3-9].

*a* *b*

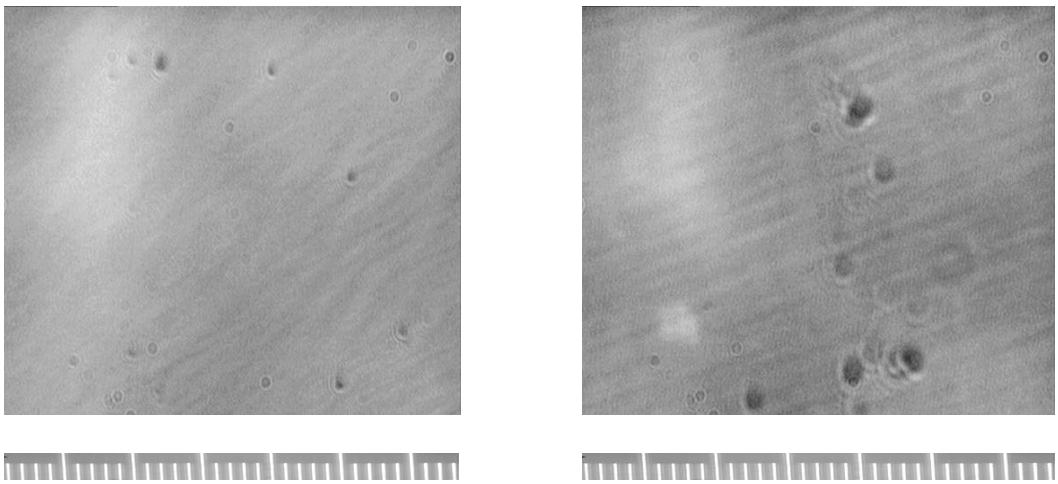

**Рис.2.11. Микрофотографии образцов кремния: *a* – нелегированный образец; *b* – образец, легированный цинком при температуре 1150ºС. Микрометрическая шкала с шагом 10 мкм [60; с. 5]**

Учитывая, что Zn стабилизирует параметры кремния p-типа, нами исследовано влияние γ- облучения на деградацию солнечных элементов, изготовленных, в основном, из кремния p-типа проводимости, легированного цинком.

Степень деградации СЭ после облучения γ- квантами изотопа $^{60}Co$ определялась по изменениям времени жизни неосновных носителей заряда ($\tau_n$), тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и напряжения холостого хода ($U_{xx}$) СЭ. Тип, параметры и концентрации образующихся уровней РД и Zn контролировались методом DLTS.

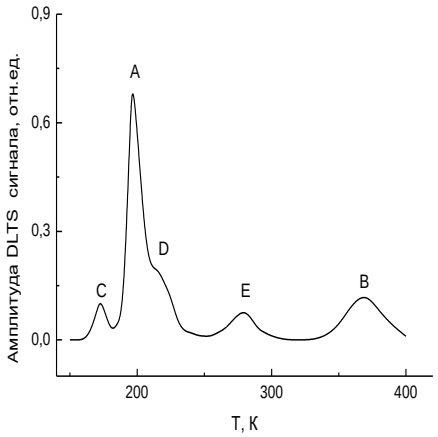


**Рис. 2.12. Спектр DLTS диода из p-Si<Zn>, облученного γ-квантами флюенсом $5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$: A – $E_v$+0.31эВ; B – $E_c$-0.55 эВ; C – $E_v$+0.23 эВ;D- $E_v$+0.31эВ;E – $E_v$ +(0,38÷0,45) эВ [60; с. 6]**

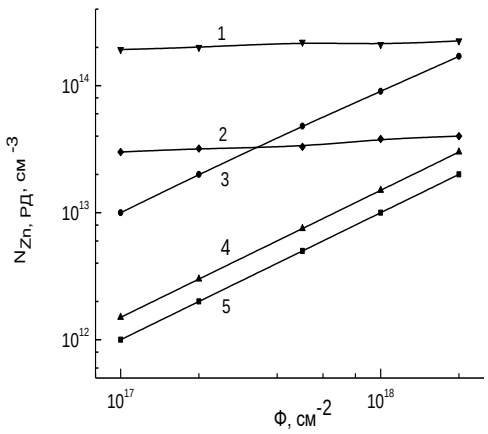


**Рис. 2.13. Зависимость изменения концентрации уровней Zn в p-Si<Zn> (1,2) и РД (3-5) в p-Si<контр.>от флюенса γ-квантов:1– $E_v$+0.31 эВ; 2–$E_c$-0.55 эВ;3–$E_v$+0.31 эВ;4–$E_v$+0.23эВ;5–$E_v$ +(0,38÷0,45) эВ [60; с. 6]**

Проведенные исследования электрофизических и рекомбинационных параметров легированных и контрольных образцов и спектров DLTS СЭ из p-Si<Zn> до и после облучения γ- квантами $^{60}Co$ показали, что во всех образцах наряду с акцепторными уровнями цинка $E_v$+0.31 и $E_c$-0.55 эВ образуются известные центры РД с уровнем $E_v$+ 0,23 эВ (дивакансия) и уровень $E_v$+ 0,31

эВ, принадлежащий К-центру (комплекс V–O–C), а также уровень $E_v$+ (0,38÷0,45) эВ, приписываемый комплексу вакансия–бор в p-Si (рис. 2.12 и 2.13). Появление в спектре DLTS ступени D рядом с пиком A (рис. 2.12) обусловлено формированием К-центра. Из рисунка видно, что энергии залегания уровней Zn и К-центра имеют практически одинаковые значения $E_v$+0.31эВ, но в спектре DLTS их удается различать из-за того, что они имеют разные значения сечений захвата носителей заряда. Как видно из рис. 2.13, концентрации уровней цинка с дозой облучения не претерпевают существенных изменений, в то время как концентрации всех уровней РД с повышением флюенса облучения возрастают на порядок и больше [60; с.3-9].

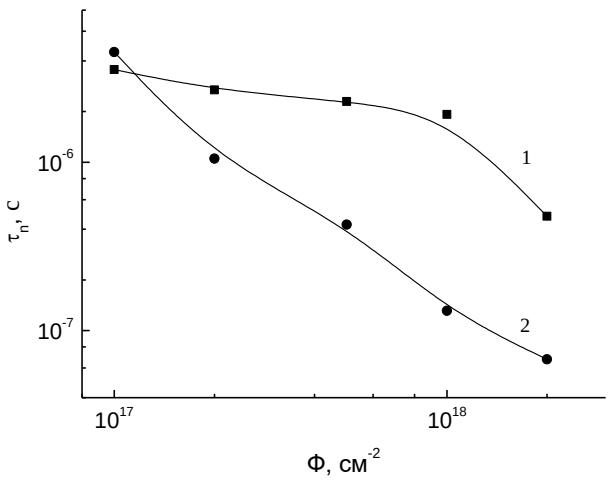


**Рис. 2.14. Зависимости изменения времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии p-типа от флюенса γ-квантов $^{60}$Co. 1-p-Si<Zn> ($N_{Zn}$= 2,0·$10^{14}$ см$^{-3}$); 2- p-Si<контр> [60; с. 6]**

На рис. 2.14 приведены зависимости изменения времени жизни неосновных носителей заряда от флюенса γ-квантов $^{60}$Co. Как видно из рисунка, наличие цинка в кремнии p-типа сохраняет значение $\tau_n$, при облучении до флюенсов $10^{18}$ см$^{-2}$ на уровне исходных величин. Такой характер в поведении $\tau_n$, для легированных образцов обусловлен существенным уменьшением эффективности введения рекомбинационных,

компенсирующих радиационных центров, в запрещенную зону кремния [60; с. 3-9].

В таблице 2.1 приведены параметры и эффективность введения радиационных дефектов в контрольных и легированных различными концентрациями примесей цинка образцах кремния p-типа проводимости. Как видно из таблицы 2.1, эффективности введения комплекса вакансия-бор в легированных и контрольных образцах имеют близкие значения, в то время как эффективность введения комплексов V–O–C в 2,5 ÷3 раза, а дивакансии в 1,5 раза ниже, по сравнению с контрольными образцами и зависит от содержания примесей цинка. Повышение концентрации примесей цинка в p-Si приводит к понижению эффективности формирования радиационных дефектов, в основном, дивакансии и К- центра [60; с. 3-9].

**Таблица 2.1**

**Эффективность введения радиационных дефектов в СЭ из кремния p-типа [60; с. 7]**

| Тип Образца | Эффективность введения уровней РД($\Delta N/\Delta \Phi$), $см^{-1}$ | | | Источник |
|---|---|---|---|---|
| | $E_v$+ 0,23 эВ | $E_v$+ 0,31 эВ | $E_v$+(0,38÷0,45)эВ | |
| p-Si<контр.>, $\rho_{исх}$ =10 Ом·см | $2{,}0\cdot10^{-5}$ | $9{,}0\cdot10^{-5}$ | $1{,}2\cdot10^{-5}$ | [41; с.296] |
| p-Si<контр.>, $\rho_{исх}$ =10 Ом·см | $1{,}5\cdot10^{-5}$ | $9{,}3\cdot10^{-5}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | Наши данные |
| p-Si<Zn>, $\rho_{исх}$ =10 Ом·см,$N_{Zn}$= $1{,}4\cdot10^{14}$ $см^{-3}$ | $1{,}2\cdot10^{-5}$ | $4{,}0\cdot10^{-5}$ | $9{,}4\cdot10^{-6}$ | Наши данные |
| p-Si<Zn>, $\rho_{исх}$ =10 Ом·см, $N_{Zn}$=$2{,}0\cdot10^{14}$ $см^{-3}$ | $1{,}0\cdot10^{-5}$ | $3{,}1\cdot10^{-5}$ | $9{,}0\cdot10^{-6}$ | Наши данные |

Сопоставление концентрации электрически активных глубоких центров в облученных, легированных и контрольных образцах позволяет предположить, что во время радиационного воздействия, в основном, происходит распад электрически пассивных состояний комплекса цинка в кремнии (рис. 2.11, b). При этом освободившиеся после распада комплексов атомы цинка, вступая в квазихимическую реакцию с радиационными дефектами, особенно с комплексом V–O–C и дивакансией, их частично нейтрализуют [60; с. 3-9].

На рис. 2.15, *а* и *б* представлены относительные изменения $I_{кз}$ и $U_{xx}$ СЭ, в зависимости от флюенса γ- квантов $^{60}Co$. Для сравнения приведены кривые для двух значений концентрации Zn и для контрольного кремния. Как видно из рисунка, значения $I_{кз}$ и $U_{xx}$ изготовленных из кремния СЭ с большим содержанием Zn при облучении до флюенсов $10^{18}$ см$^{-2}$ практически не претерпевают изменения, в то время как у СЭ с меньшим содержанием Zn и контрольного кремния значения $I_{кз}$ и $U_{xx}$ существенно уменьшаются. Это обусловлено снижением эффективности введения рекомбинационных радиационных дефектов в СЭ, изготовленные из легированных образцов кремния p- типа проводимости [60; с. 3-9].

Для определения влияния цинка на область спектральной чувствительности СЭ, были изготовлены $p^+$-p-$p^+$- структуры из кремния, легированного цинком (содержание цинка $N_{Zn}$= 2,0·$10^{14}$ см$^{-3}$), и контрольного кремния с исходным удельным сопротивлением $10^3$ Ом·см. Спектральная чувствительность изготовленных структур приведена на рис. 2.16, *а* и б.

Как видно из рисунка, для обоих образцов область спектральной чувствительности лежит от 0,45 до 1,15 мкм при 300 К. При этом максимум спектральной чувствительности в контрольных образцах располагается в области спектра 0,7 ÷0,8 мкм (рис.2.16, *а*, кривая 1). А в образцах из p-Si<Zn> максимум спектральной чувствительности смещается в сторону больших длин волн и становится равной 0,85 ÷0,95 мкм (рис.2.16, *b*, кривая 1). После облучения γ- квантами $^{60}Co$ флюенсом $10^{18}$ см$^{-2}$ спектральная характеристика

контрольного образца претерпевает существенное изменение. При этом спектральная чувствительность уменьшается, а максимум смещается в коротковолновую область, что связано с формированием в структурах глубокоуровневых радиационных дефектов [60; с. 3-9].

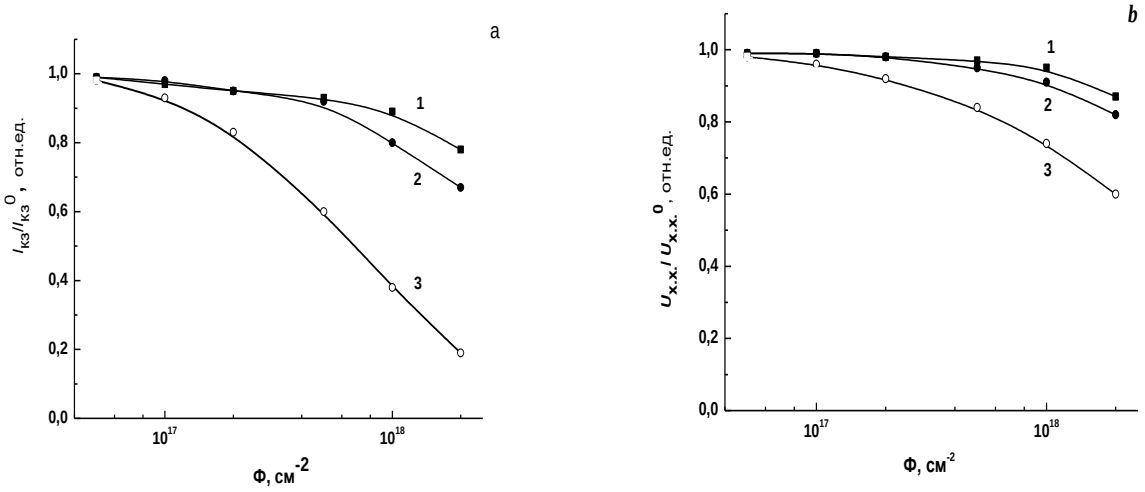


**Рис. 2.15. Изменение $I_{кз}$ (а) и $U_{xx}$ (*b*) солнечных элементов, изготовленных из p-Si<Zn> (1,2) и p-Si<контр> (3) с исходным удельным сопротивлением 10 Ом·см, от флюенса γ- квантов $^{60}$Co. 1- $N_{Zn}$= 2,0·10$^{14}$см$^{-3}$; 2- $N_{Zn}$= 1,4·10$^{14}$см$^{-3}$ [60; с. 8]**

Проведенные измерения спектральной характеристики $p^+$-p-$p^+$- структуры из кремния, легированного цинком, показали (рис.2.16, *б*, кривая 2), что при облучении до флюенсов $10^{18}$ см$^{-2}$ спектральные характеристики практически не претерпевают изменения, за исключением области максимальной спектральной чувствительности – 0,9 мкм, которая уменьшается незначительно. Полученные результаты согласуются с фотоэлектрическими характеристиками СЭ, и дают основание считать, что спектральные характеристики СЭ из p-Si<Zn>, в отличие от СЭ, изготовленных из контрольного кремния, являются более стабильными к радиационному воздействию.

*а* *б*

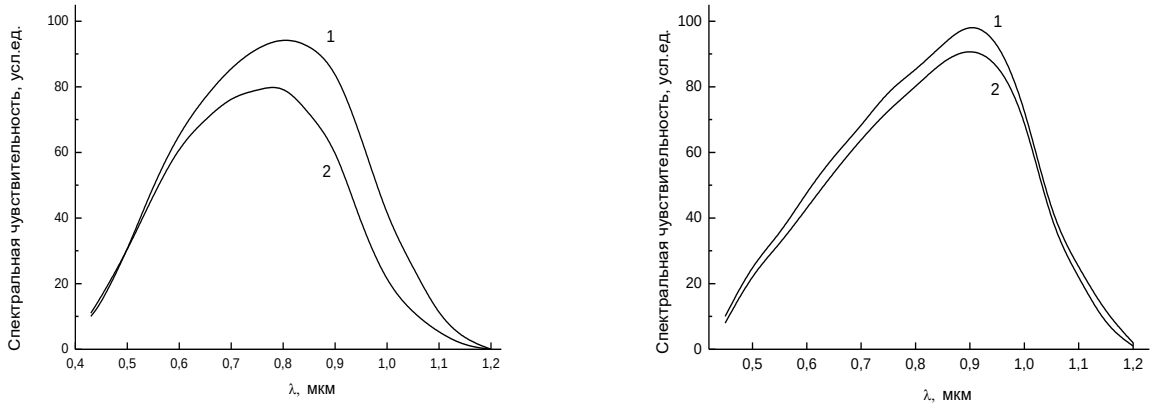


**Рис. 2.16. Спектральные характеристики $p^+$-p-$p^+$- структур, изготовленных из контрольного (а) и легированного (*б)* кремния до (1) и после (2) облучения γ- квантами флюенсом $10^{18}$ $см^{-2}$ [60; с. 3-9]**

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлено, что эффективность введения радиационных дефектов типа дивакансия и К-центр в легированных образцах р-типа с повышением концентрации примесей цинка уменьшается, а эффективности введения комплекса вакансия-бор в легированных и контрольных образцах практически имеют близкие значения. Показано, что степень деградации фотоэлектрических характеристик СЭ определяется содержанием цинка в кремнии. Увеличение концентрации цинка в p-Si<Zn> приводит к повышению в ИК области спектральной чувствительности СЭ, а также к повышению стабильности фотоэлектрических характеристик СЭ для целевой эксплуатации их в радиационных полях [60; с. 3-9].

## Выводы по второй главе

1. Предложен новый способ двухстадийного легирования кремния серой, заключающий в термической обработке нанесенного на поверхность

кремниевых пластин изотопа $^{32}P$ с последующим нейтронно-трансмутационным превращением его в стабильный изотоп $^{32}S$.

2. Впервые показано, что облучение реакторными нейтронами образцов кремния, легированного палладием, приводит к ядерным превращениям изотопов $^{102}Pd$ и $^{104}Pd$ в $^{103}Pd$ в объеме кристалла с последующим электронным захватом в стабильный изотоп $^{103}Rh$ и формированию рекомбинационных центров в запрещенной зоне кремния.

3. Установлено, что после облучения флюенсами нейтронов в интервале $10^{18} \div 5 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом легированных образцов Si<Pd>, наряду с образованным уровнем палладия $E_c$-0,22 эВ, формируются уровни $E_c$-0,32 и $E_c$-0,53 эВ, принадлежащие образованному центру примеси Rh при нейтронной трансмутации.

4. Показано, что примесные атомы палладия при диффузии образуют в объеме кремния низкоразмерные скопления в виде различных преципитатов и кластеров, которые в процессе облучения нейтронами трансформируются в стержнеобразные дефекты.

5. Выявлено, что атому палладия, при легировании кремния, выгодно образование электронной связи с кристаллической решеткой кремния, возможно меньшим числом электронов, с участием формирующих комплексов примесь-вакансия [Pd–V]. Обнаруженные в Si<Pd> акцепторные уровни $E_c$ – 0,18 и $E_v$+ 0,34 эВ, возможно, обусловлены однократно и двукратно отрицательно заряженными состояниями этих комплексов, а донорный уровень $E_v$+0,32 эВ, является продуктом химического соединения с водородом междоузельного положения примесного атома палладия в виде [Pd–H].

6. Выявлено, что эффективность введения радиационных дефектов типа дивакансия и К-центр в солнечных элементах, изготовленных из легированных образцов р- типа, с повышением концентрации примесей цинка уменьшается, а эффективность введения указанных дефектов

определяется содержанием электрически неактивной составляющий примеси Zn в кремнии.

7. Показано, что степень деградации фотоэлектрических характеристик СЭ зависит от концентрации цинка в кремнии. Увеличение концентрации цинка в p-Si<Zn> приводит к повышению спектральной чувствительности СЭ в ИК области и стабилизации фотоэлектрических характеристик СЭ при эксплуатации их в радиационных полях.

# III. НАНОКРИСТАЛЛИТЫ И ТИПЫ ДЕФЕКТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ПАЛЛАДИЕМ И МЕДЬЮ И ИХ РАДИАЦИОННЫЙ РАСПАД

## § 3.1. Низкоразмерные дефектные состояния в твердом растворе кремний-медь

Медь в кремнии, как быстродиффундирующая примесь, привлекает не только академическим интересом с такими необычными свойствами, как большая растворимость, аномальная диффузия, формирование глубоких центров, склонность к комплексообразованию и т.п., но и практической важностью, заключающейся в том, что образуя структурные фрагменты, влияет на электрические параметры изделий твердотельной микроэлектроники [66; с.352]. Анализ литературных данных показывает, что до настоящего времени достаточно хорошо изучены свойства только изолированных атомов меди в кремнии, находящихся в межузельном ($Cu_i$) и в положении замещения ($Cu_s$), тогда как надежная идентификация, даже для простейших структурных агрегатов меди с фоновыми и другими легирующими примесями отсутствует [67; с.90, 68; с.239-243, 69; с.732-736, 70; с.57-62].

В данном разделе приводятся результаты рентгеновской дифрактометрии об образовании наноструктурных фрагментов меди с фоновыми примесями и их видов, а также возможности формирования ими энергетических уровней в запрещенной зоне монокристаллов кремния.

Исходными объектами исследования являлись ростовые (Чохральского) и нейтроннотрансмутационные монокристаллы кремния n-типа с удельным сопротивлением $\rho_o \approx (3 \div 10)$ Ом·см, плотностью дислокаций $N_D \approx 10^1 \div 10^3 cm^{-2}$, концентрацией кислорода $N_O \approx 2 \div 4 \cdot 10^{17} cm^{-3}$. Образцы имели рабочую поверхность (111). Легирование как ростовых, так и нейтронотрансмутационных образцов (NDS) медью было осуществлено в

интервале температур 1373÷1473 К из нанесенного на поверхность образца слоя меди. Концентрация электрически активной меди в образцах составляла $N_{Cu} \approx 10^{14}$ см$^{-3}$. Фазовые и структурные состояния нанокристаллитов исследованы на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение $CuK_{\alpha}$, $\lambda$ = 0,15418 нм) с усовершенствованной оптической системой по схеме Ѳ–2Ѳ в режиме пошагового сканирования при 300 К. Ошибка в определении интенсивности селективных рефлексов не превышала 1 %, а диффузного отражения около 10 % [67; с.91].

Контроль содержания электрически активной составляющей меди в легированных образцах проводился методом ёмкостной спектроскопии (DLTS). На рис 3.1 *a* и *b* приведены спектры DLTS Si, легированного медью. Из рисунка видно, что в p-Si<Cu> наблюдаются глубокие уровни $E_1 = E_V + 0{,}15$ эВ, $E_2 = E_V + 0{,}20$ эВ, $E_3 = E_V + 0{,}24$ эВ и $E_4 = E_V + 0{,}32$ эВ, а в n-Si<Cu>$E_1 = E_C - 0{,}15$ эВ, $E_2 = E_C - 0{,}22$ эВ, концентрация которых повышается с ростом температуры диффузии меди, а их энергия залегания и электрически активная составляющая определяются скоростью охлаждения после термодиффузии [70; с.57-62] и типом проводимости исходного кристалла.

В работах [57; с.432, 71; с.199] на основе анализа результатов многочисленных экспериментальных работ о поведении меди в монокристаллах кремния определено, что медь в кремнии, в основном, формирует три глубоких энергетических уровня $E_1 = E_V + 0{,}24$ эВ, $E_2 = E_V + 0{,}40$ эВ и $E_3 = E_V + 0{,}53$ эВ акцепторного характера.

Для выяснения состояний структурных характеристик формированных примесных энергетических уровней в монокристаллах кремния были исследованы фазовые и структурные фрагменты меди в легированных и контрольных образцах методом рентгеновской дифракции.

На рис. 3.2 *a* и *b* представлены рентгенограммы нелегированного ростового и нейтронотрансмутационного монокристаллического кремния n-типа проводимости. Необходимо отметить, что рентгенограммы образцов n-

Si и n- Si (NDS) почти полностью совпадают, за исключением образцов с завышенным значением интенсивности диффузного отражения в малых углах рассеяния на 67 %, уровня неупругого фона на 75 % и заниженным значением структурного рефлекса (110) на 12 % для n- Si NDS [67; с.91].

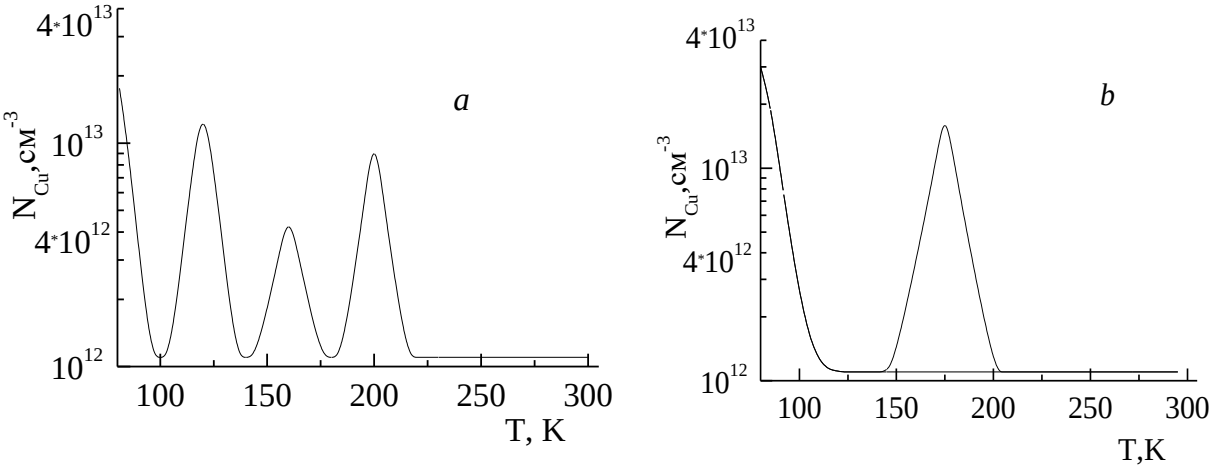


**Рис. 3.1. Спектры DLTS в диодах из Si<Cu>: (*a*) – p-Si<B, Cu>: $E_1$= $E_v$+0,15 эВ; $E_2$=$E_v$+0,20 эВ; $E_3$=$E_v$+0,24 эВ и $E_4$=$E_v$ + 0,32 эВ; ($T_{диф.}$= 1275 ºC); (*b*) – n-Si<P,Cu>: $E_1$ = $E_c$ – 0,15 эВ; $E_2$ = $E_c$ –0,22 эВ; ($T_{диф.}$= 1170 ºC) [67; с.91, 102; с. 64]**

Из рис. 3.2 *a* и *b* видно, что на дифракционных картинах присутствуют несколько структурных рефлексов селективного характера с различной интенсивностью и диффузным отражением в малых углах рассеяния. Анализ показал, что поверхность монокристалла кремния соответствует кристаллографической плоскости (111), что подтверждается присутствием на рентгенограммах интенсивных структурных линий различного порядка от решетки кремния; линии $(111)_{Si}$ с d/n = 0.3121 (2θ = 28.7°), $(222)_{Si}$ с d/n = 0.1568 (2θ = 58.9°) и $(333)_{Si}$ с d/n = 0,1046 нм (2θ = 94.9°). Бета (β) составляющая структурной линии первого порядка $(111)_{Si}$ проявляется при угле рассеяния 2θ = 25.8°, а третьего порядка $(333)_{Si}$ - при угле 2θ = 83.7°. Большая интенсивность и узкая ширина дифракционного отражения $(111)_{Si}$ и $(333)_{Si}$ свидетельствуют о высоком совершенстве кристаллической решетки исходных монокристаллов. Экспериментальные значения параметра решетки

монокристаллов составили: $a_s$ (n-Si) = 0,54265 нм и $a_s$ (n-Si, NDS) = 0,54377 нм, что сравнимо с табличным значением $a_{Si}$ = 0.54307 нм [67; с.92, 72; с.108].

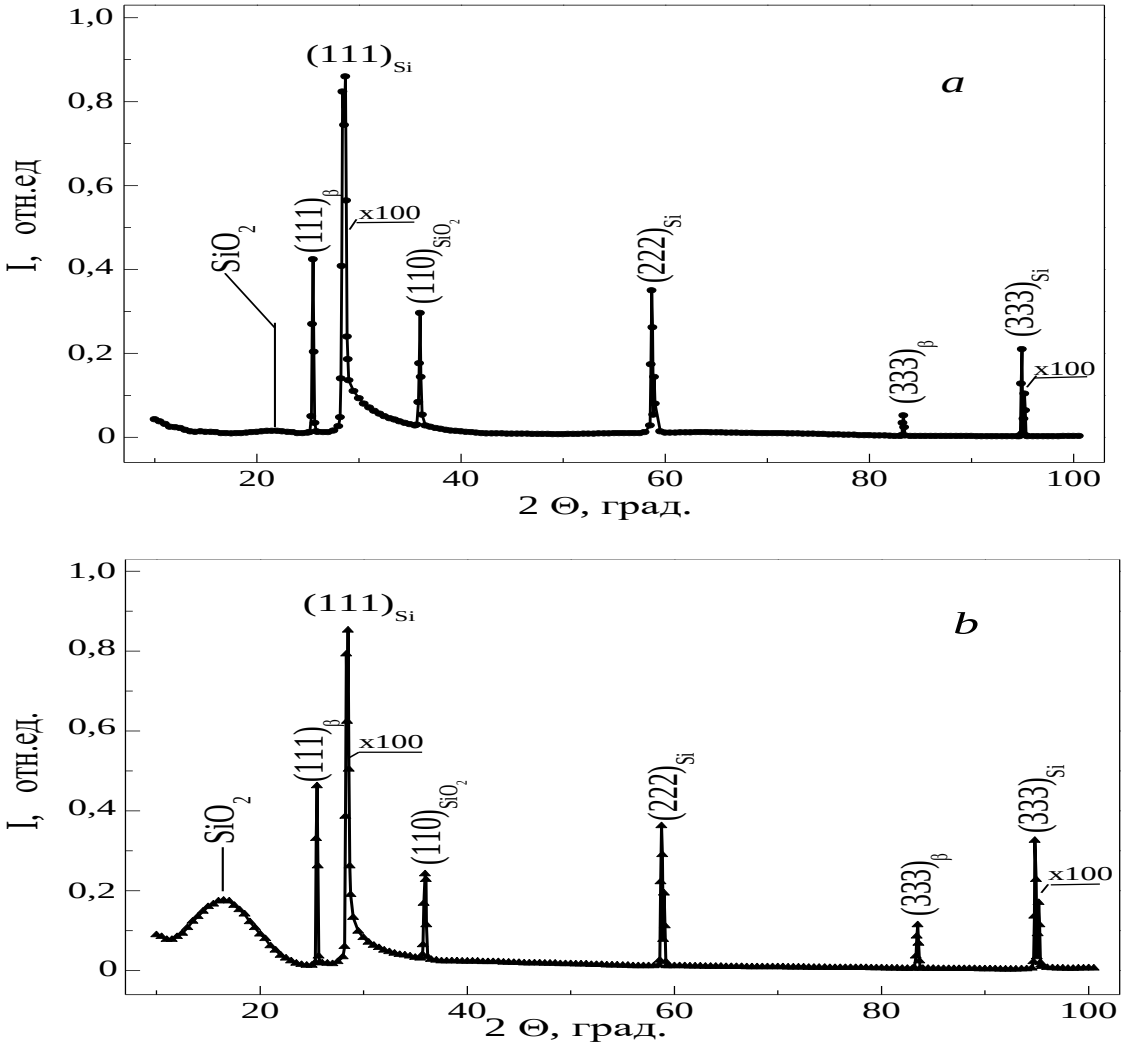


**Рис.3.2. Рентгенограммы ростового n-Si (*a*) и нейтронотрасмутационного n-Si (NDS) (*b*) монокристаллического кремния [67; с.92]**

Присутствие запрещенного отражения $(222)_{Si}$ в дифракционной картине возможно связано с возникновением локального микроискажения, обусловленного неоднородным распределением кислорода в решетке кремния. Это предположение подтверждается также разницей отношений интенсивностей запрещенного отражения $(222)_{Si}$ и интенсивностей основного пика $(111)_{Si}$, - I(222) / I(111) = $1.94\times10^{-2}$, т.е. это значение значительно больше, чем $10^{-4}$, соответствующее для равномерного распределения

кислорода в решетке кремния [73; с.218-222]. Такое неоднородное распределение может быть обусловлено большой разницей ионного радиуса кислорода ($r_o^{2-} = 0{,}140$ нм) по сравнению с кремниевым ($r_{Si}^{4+}$ = 0.042 нм), при этом ионы кислорода энергетически предпочтительно размещаются в дефектоспособных областях (ДСО) решетки монокристалла, то есть на дислокациях, на границах и на стыках раздела. Поэтому не исключено образование пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии с последующим образованием преципитатов кислорода [73; с.218-222]. В ДСО химические связи между атомами могут быть не насыщенными, узлы имеют высокие потенциалы, и часть узлов могут находиться в несколько смещенных состояниях от их идеальных положений, по сравнению с аналогичными узлами в объеме кремния, соответствующей кубической симметрии. Эти факторы способствуют формированию структурных фрагментов с низкой симметрией (в данном случае $SiO_2$) в приповерхностных и приграничных слоях раздела монокристалла, состоящих из собственных кремниевых и кислородных атомов. Об этом свидетельствует присутствие на рентгенограмме с заметной интенсивностью селективного рефлекса (110) с d/n = 0.2495 нм ($2\theta = 36{,}0^{\circ}$), вызванного примесной фазой – $SiO_2$ кремния. Селективность этого рефлекса указывает на образование кристаллического состояния фазы диоксида кремния – $SiO_2$ (рис 3.2 *a* и *b*). Характерные размеры структурных фрагментов примесной фазы составляют ~ 80±3 нм, то есть они являются нанокристаллитами. Плоскости (110) нанокристаллитов примесной фазы оказались более сопряженными с плоскостями (111) монокристаллического кремния. Заниженное значение интенсивности структурного рефлекса (110) на 12 % в случае n-Si (NDS) по сравнению с интенсивностью этой же линии для ростового кристалла, видимо, связано с двумя причинами: либо недостаточным образованием пересыщенного твердого раствора кислорода в трансмутационном кремнии, либо частичным распадом пересыщенного твердого раствора. Как следствие

этих факторов, основная доля кислорода остается в междоузлиях матричной решетки, повышая уровень неупругого фона на рентгенограммах образцов n-Si(NDS), что и наблюдается в эксперименте [67; с.93-94].

Кроме того, на рентгенограммах нелегированных монокристаллов n – Si и n-Si NDS в малых углах рассеяния $2\theta \approx 17.6^{\circ}$ и $2\theta \approx 16.7^{\circ}$, соответственно, наблюдается широкое диффузное отражение (рис.3.2 *a* и *b*). Слишком широкая ширина этого отражения свидетельствует, что вызванные структурные фрагменты имеют малые размеры, химические связи между ними не насыщены и в их расположении отсутствует дальний порядок. Характерные размеры этих фрагментов составляют ~ 1 ± 0,1 нм для n-Si и для n-Si (NDS).

На рис. 3.3 *a* и *b* представлены рентгенограммы легированного медью ростового n-Si<Cu> и нейтронотрансмутационного n-Si<Cu>NDS. Из рис 3. 3 *a* и *b* видно, что рентгенограммы образцов n-Si<Cu> и n-Si<Cu>NDS имеют близкие значении за исключением образцов с несколько завышенным значением интенсивности диффузного отражения в средних углах рассеяния и уровнем неупругого фона для n-Si<Cu>NDS [67; с.94-95].

Сравнения рентгенограмм легированных медью (рис 3.3 *a* и *b*) и нелегированных образцов (рис 3.2 *a* и *b*) показали следующие отличия: в образцах n-Si<Cu>и n-Si<Cu> NDS наблюдалось уменьшение интенсивности рефлекса (110) примесной фазы кристаллического кварца – $SiO_2$ более, чем в шесть раз по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в нелегированных образцах. Аналогичная картина наблюдается и для интенсивности запрещенного отражения $(222)_{Si}$ в образце n-Si NDS по сравнению с интенсивностью этого рефлекса в образцах n-Si. Средний уровень неупругого фона в образцах n- Si<Cu> и n-Si<Cu>NDS более высокий и имеет немонотонный характер относительно ровного уровня фона в нелегированных образцах. В средних углах рассеяния ($2\theta \approx 50 \div 80^{\circ}$) на рентгенограммах n- Si<Cu> и n-Si<Cu> NDS наблюдается широкое диффузное отражение, и четко выделяются три селективных рефлекса со

слабой интенсивностью при углах рассеяния: 2θ = 53,4° (d/n = 0.1658 нм), 2θ = 58,9° (d/n = 0.1568 нм), 2θ = 69,0° (d/n = 0.1361 нм). Кроме того, еще одна селективная структурная линия при 2θ = 29,0° (d/n = 0.3079 нм) наблюдается рядом с основным отражением $(111)_{Si}$ матричной решетки со стороны большого угла рассеяния [67; с.95-96].

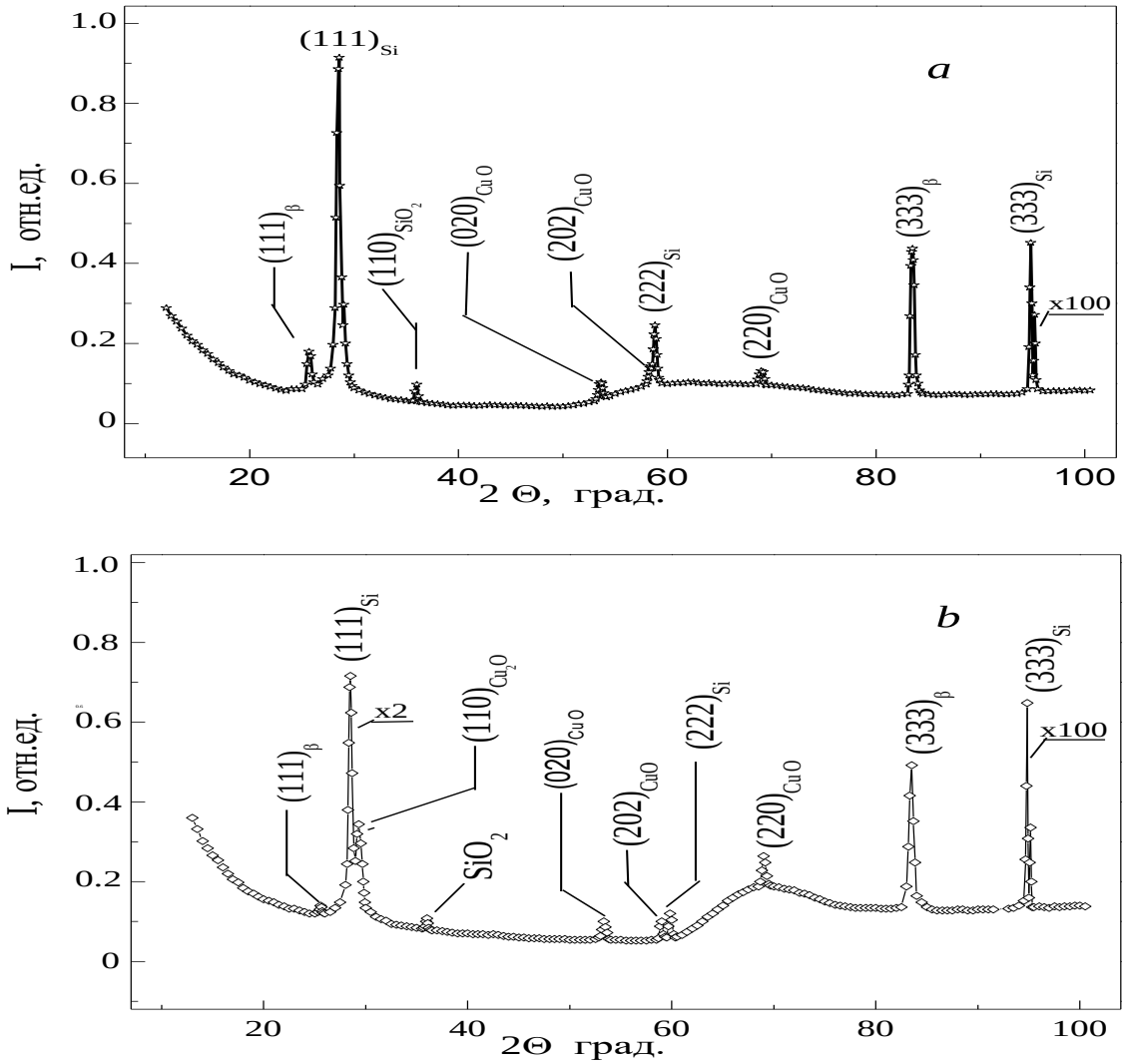


**Рис.3.3. Рентгенограммы легированного медью ростового n-Si<Cu> (*a*) и нейтронотрасмутационного n-Si<Cu>NDS (*b*) монокристаллического кремния [67; с.94]**

Селективный характер основных структурных рефлексов типа {HHH} (где H=1,2,3) показывает достаточную степень совершенства кристаллической решетки легированных образцов n- Si<Cu> и n-Si<Cu> NDS. Немонотонный характер уровня неупругого фона и наличие

диффузных отражений в средних углах рассеяния на рентгенограммах легированных образцов свидетельствуют о неоднородном распределении легированных (медных) и фоновых (кислородных) примесей в матричной решетке кремния. Наличие существенной разницы ионных радиусов атомов кремния, кислорода и меди ($r_{Cu}^{2+}$ = 0.072 нм) с учетом значительной химической активности меди к кислороду [74; с.528], позволяет предположить, что часть атомов кремния замещаются на атомы меди в ДСО решетки кремния. Уменьшение интенсивности дифракционного отражения (110) примесной фазы $SiO_2$ также связано с искажением ее решетки вследствие частичного замещения молекулы Si-O молекулами Cu-O. С другой стороны, все эти факторы, связанные с образованием нестабильных пересыщенных твердых растворов в приповерхностных и приграничных слоях раздела монокристалла в процессе легирования и частичным распадом их с формированием новых структурных фрагментов ($Cu_2O$ и CuO), состоящих из легированных и фоновых атомов примесей (рис 3.3 *a* и *b*), должны привести к повышению уровня неупругого фона на рентгенограммах легированных образцов [67; с.95-97].

Известно, что преципитаты кислорода в кремнии вокруг себя могут создавать локальные упругие напряжения, величина которых достаточна для того, чтобы притягивать быстродиффундирующие примеси, в частности, меди при температурах диффузии и инициировать процессы их выделения в виде кластеров или наночастиц в сочетание с другими примесями [68; с.239-243, 69; с.732-736, 70; с.57-62, 75; с.554, 76; с. 513-522]. Свидетельством этому служит присутствие широкого диффузного отражения со слабой интенсивностью в средних углах рассеяния при 2Θ ≈ 63,4° (d/n ≈ 0.1467 нм) для образцов n-Si<Cu> (рис 3.3 *a*). В образцах n-Si<Cu> NDS этот диффузный максимум проявляется более интенсивнее и наблюдается при 2Θ ≈ 69,0° (d/n ≈ 0.1361 нм) (рис 3.3 b). Характерные размеры этих структурных фрагментов составляют 0,5±0,1 нм для n- Si<Cu> и 0,9±0,1 нм для n-Si<Cu> NDS. Кроме того, над уровнем этого широкого максимума четко выделяются

три сравнительно узких структурных рефлекса со слабой интенсивностью (рис 3.3 *a* и *b*). Анализ природы этих структурных линий показал, что все эти рефлексы вызваны медь-кислородными преципитатами (нанокристаллитами) в кремнии в форме CuO в моноклинной симметрии со средним характерным размером $L_{CuO} \approx 14 \pm 1{,}5$ нм в случае n – Si<Cu> и $L_{CuO} \approx 18 \pm 1{,}5$ нм для n-Si<Cu> NDS. Эти селективные рефлексы имели дифракционные индексы – $(020)_{CuO}$, $(202)_{CuO}$ и $(220)_{CuO}$, соответственно. Экспериментальные значения параметров решетки нанокристаллитов CuO, легированных в двух типах образцов, составляют; $a_{exp} = 0{,}4573$, $b_{exp} = 0{,}3413$, $c_{exp} = 0{,}5239$ *нм* и $\beta = 98{,}9°$, что несколько отличается от табличных ($a_{tab} = 0{,}4662$, $b_{tab} = 0{,}3417$, $c_{tab} = 0{,}5118$ *нм* и $\beta_T = 99{,}85°$), соответственно [72; с.108]). Удельный объем примесной фазы CuO составляет $V_{CuO} \approx 0{,}0808$ нм$^3$, что в два раза меньше, чем удельный объем кремния $-V_{Si} \approx 0{,}160$ нм$^3$. Видимо разница в величине удельного объема является одним из стимулирующих факторов формирования наночастицы оксида меди в кремниевой среде [67; с.94-97].

На рентгенограммах легированных образцов (рис 3.3 *b*) на правых плечах структурной линии (111) четко выделяется селективный рефлекс с заметной интенсивностью при $2\Theta = 28{,}95°$ (d/n = 0,3045 нм). Анализ показал, что этот рефлекс имел дифракционный индекс (110) и вызван медь-кислородными преципитатами в кремнии в форме $Cu_2O$ кубической симметрии со средним характерным размером $L_{Cu2O} \approx 17{,}5 \pm 1{,}5$ нм. Экспериментальное значение параметра решетки нанокристаллитов $Cu_2O$ в легированных n- Si<Cu> и n-Si<Cu> NDS составляет $a_{exp} \approx 0{,}4306$ *нм*, что несколько меньше, чем табличные $a_{tab} = 0{,}4263$ *нм* [67; с.94-97, 72; с.108].

Кроме того, на рентгенограммах легированных медью образцов n-Si<Cu> и n-Si<Cu> NDS не наблюдается диффузное отражение в малых углах рассеяния ($2\Theta \approx 21{,}6°$) (рис 3.3 *a* и *b*), характерное для нелегированных монокристаллов кремния (рис 3.2 *a* и *b*). Причиной этому может быть удаление кислорода из поверхностного слоя кристалла наружу, в виде

газообразного монооксида кремния SiO, в результате химической реакции $SiO_2 + Si = 2SiO$ в процессе высокотемпературной диффузии [75; с.554].

Таким образом, в зависимости от процесса легирования и скорости охлаждения медь в монокристалле кремния присутствует в трех формах: в виде междоузельных атомов в решетке кремния и в составе двух медь-кислородных нанокристаллитов типа $Cu_2O$ и CuO. Как показало изучение энергетических спектров легированных образцов, они образуют глубокие центры, то есть их спектр имеет дискретный характер [75; с.554]. При этом, не исключено, что формированные соответствующие примесные уровни в n-Si<Cu> обусловлены медь-кислородными нанокристаллитами в запрещенной зоне монокристалла кремния, подобно междоузельным атомам меди. Такое предположение хорошо согласуется с экспериментальными результатами двух независимых методик: рентгеноструктурного анализа и измерения параметра примесного центра меди методом DLTS [67; с.95-97].

Из литературных данных известно, что в решетке кремния междоузельные атомы меди обычно находятся в тетраэдрических порах и окружены четырьмя атомами кремния, но не связаны химически ни с одними из них. Из-за отсутствия химической связи между атомами кремния и меди, для ионизации атомов меди в таком окружении необходима небольшая дополнительная энергия. Поэтому можно приписать 0,24 эВ примесного уровня в запрещенной зоне кремния к междоузельному атому меди. Медь-кислородные нанокристаллиты типа $Cu_2O$ (куприт) имеют кубическую симметрию, параметр решетки $a_{exp} \approx 0{,}4306$ нм. $Cu_2O$ представляет собой полупроводник p-типа проводимости с шириной запрещенной зоны в диапазоне $1{,}81 \div 2{,}23$ эВ [77; с.414]. В куприте каждый атом меди химически связан с двумя атомами кислорода (координационное число КЧ = 2), а каждый атом кислорода с четырьмя атомами меди (КЧ = 4). Другой модификацией оксида меди является узкозонный ($E_g$ = 1,2 эВ) полупроводник тоже p-типа проводимости CuO (тенорит) [78; с.724-803], кристаллическая решетка которого моноклинная, низко симметричная по

сравнению с кубической. Параметр решетки $a_{exp}$ = *0,4573*, $b_{exp}$ = *0,3413*, $c_{exp}$ = *0,5239 нм* и β =98,9°. В тенорите каждый атом меди окружен четырьмя атомами кислорода, образующими плоский прямоугольник с размерами 0,262 и 0,288 нм. Расстояние Cu-O = 0,1954 нм. Каждый атом кислорода также окружен четырьмя атомами меди (КЧ = 4), образующими искаженный тетраэдр с теми же расстояниями Cu-O. Согласно работе [79; с.353-389], если ширина запрещенных зон примесных соединений $E_{g,I}$ меньше, чем ширина запрещенной зоны базового монокристалла $E_{g,Si}$, то их уровни находятся в пределах $E_{g,Si}$. Если $E_{g,I}>E_{g,Si}$, то их уровни располагаются в валентной зоне, и они являются валентно-зонными примесями. В силу перечисленных причин, обнаруженные методом DLTS два акцепторных глубоких энергетических уровня меди 0,4 и 0,53 эВ в монокристаллах кремния, можно отнести к двум нанокристаллическим модификациям оксида меди [67; с.94-97].

## § 3.2. Трансформация и перестройка примесных дефектных состояний в кремнии легированном Pd, при радиационном воздействии

Модификация свойств монокристаллического кремния, основанного на использовании процесса легирования полупроводниковых матриц примесями, является одним из широко применяемых технологических методов в современной твердотельной электронике. Однако, в процессе легирования в объеме материала наряду с центрами, создающими глубокие уровни, формируются микродефекты, скопления примесных атомов в виде преципитатов, дефектные комплексы, обусловленные вводимыми и сопутствующими технологическими примесями с собственными точечными дефектами, и др., которые существенным образом могут повлиять на свойства кремния [50; с.59, 80; с.87-88].

В связи с этим целью данного раздела диссертационной работы является исследование процессов формирования и перестройки примесно-дефектных

комплексов при радиационно-термических воздействиях в кремнии, легированном палладием.

Для исследования использовались монокристаллические пластины кремния n- и p-типа проводимости с удельным сопротивлением 2 ÷100 Ом·см, плотностью дислокаций ~$10^4$ $см^{-2}$ и содержанием кислорода ~$10^{18}$ $см^{-3}$. Легирование пластин кремния примесью палладия осуществлялось термодиффузионным методом в интервале температур 1000 ÷ 1280°С в течение 0,5 ÷10 часов. Облучение проводилось нейтронами реактора до флюенсов $3 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$. Изучение типа, структуры и морфологии дефектных состояний осуществлялось на модернизированном инфракрасном микроскопе МИК-1 на базе компьютера Pentium 4 – 2.0 GHz с применением 713X TVCARD и B/WCAMERA [55; с.60, 80; с.87-88].

В результате проведенных исследований установлено, что в нелегированных образцах кремния наблюдаются микродефекты, имеющие овальную и кругловатую форму со слоистым распределением, размеры ядра дефектов не превышают ~10 мкм (рис.3.4 *a*). В образцах, легированных палладием при 1200°С, размеры указанных микродефектов увеличиваются (15 ÷ 20 мкм), что, на наш взгляд, обусловлено скоплением атомов палладия на этих микродефектах с образованием примесных преципитатов (рис 3.4 *b*). Как видно из рисунков 3.4 *a* и *b*, вокруг микродефектов появляются светлые бездефектные области, размеры которых составляют 5÷7 мкм от края ядра преципитатов. Эти области формируются, по-видимому, в результате притягивания к ядру микродефектов различных кластеров из-за кулоновского взаимодействия. Морфология, размер и плотность этих преципитатов зависят от температуры и длительности диффузии. С повышением температуры диффузии палладия и длительности отжига, эти преципитаты трансформируются в скопления дефектов иглообразной формы длиной 20 ÷ 25 мкм в виде объемных многогранников типа колонны (рис 3.4 *c* и *d*). Аналогичная трансформация дефектов в легированных палладием образцах происходит и

при облучении нейтронами флюенсами $10^{17}$ см$^{-2}$ и выше [55; с.62-63, 80; с.87-88].

Такое поведение примесей палладия в кремнии может быть объяснено отличием тетраэдрического радиуса атома палладия от атомного радиуса кремния, т.е. наличие палладия в кремнии приводит к изменению упругой энергии кристалла и образованию примесных скоплений вокруг микродефектов, в результате происходит их укрупнение [80; с.87-88].

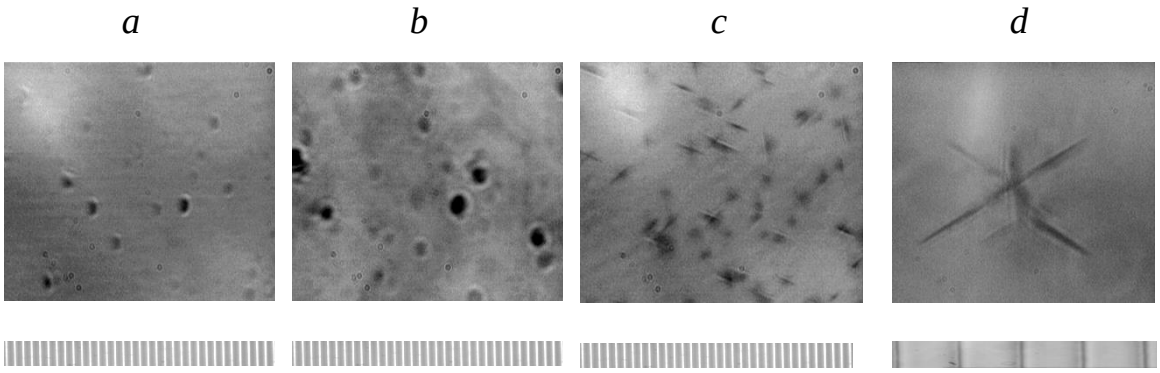


**Рис. 3.4. Микрофотографии образцов кремния: a - нелегированный образец; b - образец, легированный палладием после диффузии при температуре 1200°С; c, d - образец, легированный палладием после диффузии при температуре 1250°С [55; с.62]. Микрометрическая шкала с шагом 10 мкм**

Увеличение концентрации палладия или флюенса облучения приводит к переходу кристалла в метастабильное состояние, наблюдается распад примесных скоплений, уменьшение размеров ядра микродефектов и перестройка атомов палладия с последующим встраиванием их в цепочку в виде иглы [55; с.62-63].

**Природа структурных дефектов в облученном кремнии, легированном палладием.** Для изучения характера и поведения структурных дефектов в Si<Pd> поверхность образцов травилась в обычном селективном травителе «Sirtl», и были проведены металлографические исследования на микроскопе МИК-1 в отраженном свете. Проведенные

структурные исследования показали, что после диффузии палладия на очищенной и протравленной поверхности кремния наблюдается образование структурных дефектов в виде преципитатов (рис 3.5, *a*). Размеры этих скоплений достигают до 10÷20 мкм и определяются концентрацией палладия [7; с.136].

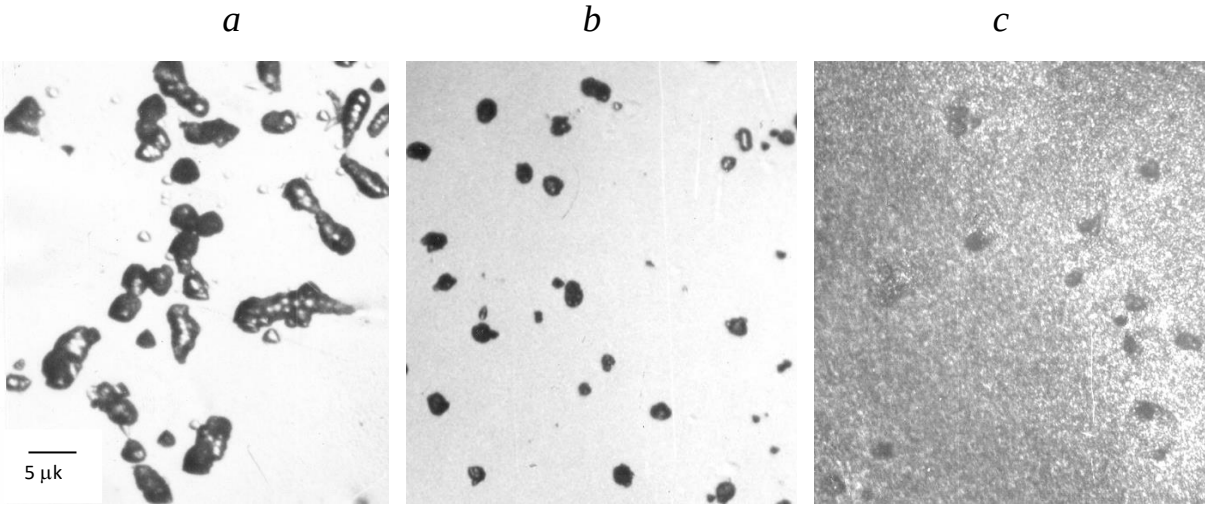


**Рис. 3.5. Структурные дефекты в кремнии, легированном палладием до (*a*) и после термообработки в течение 30 минут при температуре 350°С (*b*) и 530°С (*c*)**

Дополнительная термообработка легированных образцов кремния в интервале температур 100÷600°С приводит к существенному изменению характера этих структурных дефектов. Как видно (рис 3.5, *b* и *c*), по мере повышения температуры термообработки плотность и размеры скоплений существенно уменьшаются до 1 мкм. Это указывает на то, что примесные атомы палладия, сконцентрированы на выделениях в виде гомоатомных скоплений в объеме кристалла и не проявляют электроактивность. Образовавшиеся примесные скопления, по-видимому, при термообработке разлагаются и уходят в объем кристалла с изменением степени компенсации легированного кремния. В результате происходит однородное распределение атомов палладия, как на поверхности кремния, так и в объеме. При этом как показали фотоэлектрические исследования, этот процесс сопровождается

образованием новых электрически активных комплексов в виде силицидов палладия с энергетическими уровнями, акцепторного характера [7; .136-137].

На рис 3.6 представлены микрофотографии поверхности кремния, легированного палладием, до и после воздействия реакторными нейтронами. Как видно из рис 3.6 (*a*), в легированном кремнии до облучения наблюдаются два типа дефектов: мелкие, размеры которых не превышает 3-5 мкм, и более крупные (скопления вокруг дислокаций), размеры которых достигают до 10-20 мкм. Возникновение таких дефектов связано со спариванием и движением дислокаций и скоплением атомов палладия вокруг них, что является результатом активного взаимодействия примеси палладия с дислокациями в кремнии при высокотемпературной диффузии [7; с.137].

*a* *b* *c*

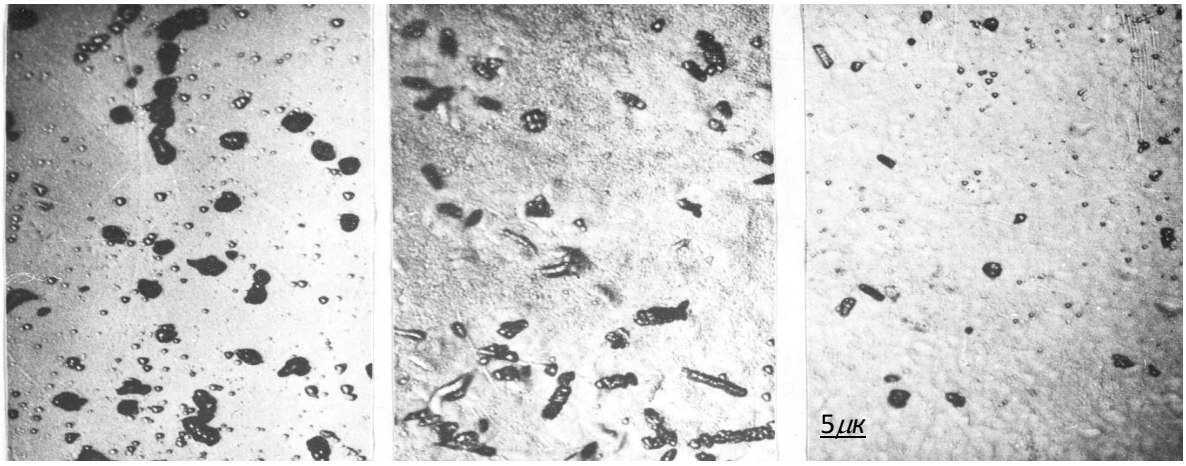


**Рис. 3.6. Структурные дефекты в кремнии, легированном палладием, до (*a*) и после облучения флюенсами нейтронов $2{\cdot}10^{14}$ см$^{-2}$ (*b*) и $8{\cdot}10^{14}$ см$^{-2}$(*c*) [7; с.137]**

Радиационное воздействие нейтронами в интервале флюенсов $10^{14}\div10^{15}$ см$^{-2}$ приводит к существенному изменению вида и характера распределения структурных дефектов. Из рис 3.6 (*b, c*) видно, что по мере повышения флюенса нейтронов, плотность и размеры скоплений уменьшаются. Это указывает на то, что примесные атомы палладия, находящиеся в этих скоплениях в электрически неактивном состоянии, по-видимому, как и в

случае термообработки и медленном охлаждении, рассасываются в объем кристалла, образуя более однородный твердый раствор Si-Pd с новым дефектным состоянием. В результате происходит перераспределение этих преципитатов, как на поверхности кремния, так и в объеме [7; с.138].

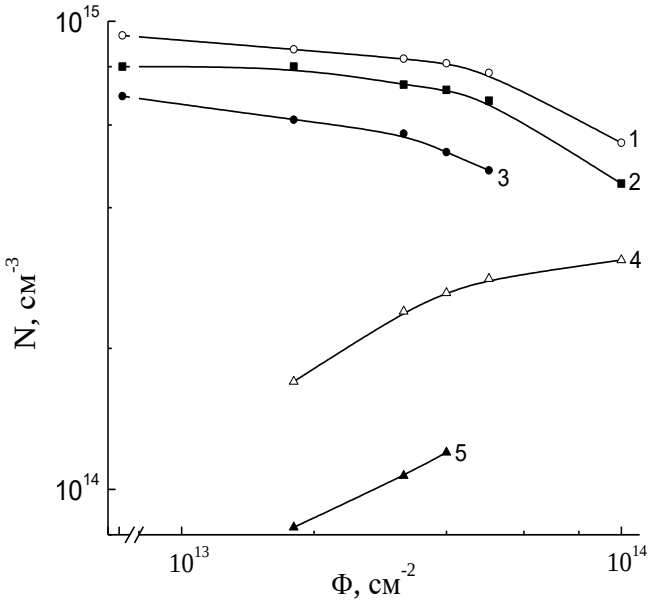


**Рис. 3.7. Зависимость изменения концентрации уровней палладия в кремнии от флюенса нейтронов: 1 – $E_v$+ 0,32 эВ; 2 – $E_v$+ 0,34 эВ; 3 – $E_c$- 0,18 эВ; 4 – $E_v$+ 0,17 эВ; 5 – $E_c$- 0,28 эВ [7; с. 138]**

Электрические и спектрометрические исследования влияния радиации на свойства Si<Pd> показали, что после указанных внешних воздействий в объеме кремния образуются акцепторные уровни $E_c$– 0,28 и $E_v$+ 0,17 эВ, причем концентрация уровня $E_v$+ 0,17 эВ намного больше, чем уровня $E_c$– 0,28 эВ (рис 3.7). Такое различие в концентрациях позволяет предположить, что эти уровни относятся к различным дефектным центрам типа вакансия-палладий, дивакансия-палладий и др. Они образуются в результате распада преципитатов палладия, находящихся в электрически пассивном состоянии [7; с.138].

**Исследование влияния терморадиационной обработки на состояние примесных центров палладия в кремнии.** На рис 3.8 приведены зависимости изменения эффективной концентрации электрически активных центров палладия до и после терморадиационной обработки флюенсами нейтронов $3\cdot10^{18}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом при 800°С от температуры диффузии. Из рис 3.8 (кривые 1′–3′) видно, что концентрация электрически активных центров палладия по сравнению с необлученными и не отожженными образцами (рис 3.8, кривые 1–3) возрастает с повышением температуры диффузии. При этом, как показали микроскопические исследования, размеры и плотность дефектов структуры существенно изменяются (рис 3.6).

Следует отметить, что в необлученных образцах Si<Pd> после отжига наблюдается уменьшение электрически активных центров до некоторой остаточной концентрации вследствие распада глубоких дефектных центров палладия [81; с.393].

Изменения эффективной концентрации электрически активных центров палладия от температуры диффузии до ($N^o_{Pd}$) и после ($N_{Pd}$) терморадиационной обработки могут быть описаны уравнениями:

$N^o_{Pd} = 9{,}0\cdot10^{19}\exp(-1{,}50/kT)$ и $N_{Pd} = 5{,}7\cdot10^{19}\exp(-1{,}30/kT)$

для акцепторного уровня $E_c$- 0,18 эВ;

$N^o_{Pd} = 1{,}1\cdot10^{20}\exp(-1{,}55/kT)$ и $N_{Pd}= 6{,}7\cdot10^{19}\exp(-1{,}32/kT)$

для акцепторного уровня $E_v$+ 0,34 эВ;

$N^o_{Pd}= 2{,}3\cdot10^{21}\exp(-2{,}10/kT)$ и $N_{Pd}= 4{,}5\cdot10^{21}\exp(-2{,}10/kT)$

для донорного уровня $E_v$+ 0,32 эВ.

Как видно, энтальпия центров для акцепторных уровней уменьшается после терморадиационной обработки по сравнению с необлученными образцами. Однако для донорных уровней энтальпия центра остается без изменений [81; с.393].

Таким образом, в системе кремний-палладий изменение свободной энергии в случае акцепторных центров происходит за счет изменения, как энтропии, так и энтальпии. А в случае донорного центра изменение свободной энергии обусловлено изменением энтропийного множителя (таблица 3.1). Однако для донорных уровней энергия образования центра остается без изменений. Если учесть, что акцепторные уровни относятся к узельным, а донорные – междоузельным конфигурациям центров, то уменьшение энергии образования узельного центра, по сравнению с междоузельным, связано с появлением после облучения в решетке кремния упругих деформационных полей вокруг каждого акцепторного центра [56; с.59-63, 66; с.3-25]. Сохранение величины энергии образования донорного центра обусловлено, по-видимому, отсутствием этих полей вокруг междоузельных атомов примеси, так как ионный радиус примесных атомов палладия $Pd^{4+}$ равен 0.64 Å и меньше размера междоузлий [81; с.393].

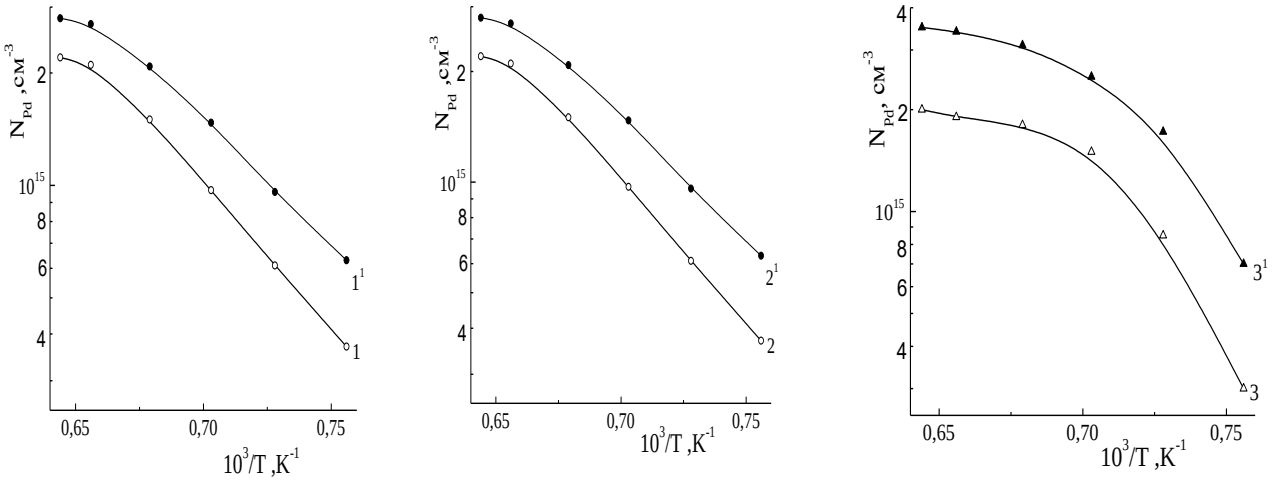


**Рис. 3.8. Изменение концентрации центров палладия с уровнями $E_c$- 0,18 эВ (1,1′), $E_v$+ 0,34 эВ (2, 2′) и $E_c$+ 0,32 эВ (3, 3′) от температуры диффузии. 1–3- после диффузии; 1′–3′- после облучения флюенсами нейтронов Ф = 3·10$^{18}$ см$^{-2}$ и отжига [81; с.394]**

В таблице 3.1 приведены полученные значения энергий образования ΔH и энтропийного множителя K для изученных центров до и после терморадиационного воздействия. Как видно из таблицы 3.1 энергия образования центров с акцепторными уровнями существенно уменьшается после терморадиационных воздействий по сравнению с необлученными образцами независимо от того, где расположен акцепторный уровень.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов по «электроактивации» примесных центров в легированном кремнии при терморадиационной обработке рассмотрим следующий наиболее вероятный механизм взаимодействия атомов примеси с радиационными дефектами [81; с.396].

**Таблица 3.1**

**Значения энергии образования ΔH и энтропийного множителя K [81; с.396]**

| Примесь | Энергия ионизации примесных центров, эВ | Тип центра | После диффузии | | После терморадиационной обработки | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ΔH, эВ | K, см$^{-3}$ | ΔH, эВ | K, см$^{-3}$ |
| Pd | $E_c$ - 0.18 | A | 1,50 | $9.0\cdot10^{19}$ | 1,30 | $5.7\cdot10^{19}$ |
| | $E_v$ + 0.34 | A | 1,55 | $1.1\cdot10^{20}$ | 1,32 | $6.7\cdot10^{19}$ |
| | $E_v$ + 0.32 | D | 2,10 | $2.3\cdot10^{21}$ | 2,10 | $4.5\cdot10^{21}$ |

Как известно, при облучении генерируются первичные радиационные дефекты типа пары Френкеля, формируя дивакансии с последующей перестройкой в более сложные дефекты, такие как V+O, V+P, $V_2$+O и др. [41; с.296, 82; с.48-54]. В процессе облучения при комнатной температуре возможно и дефектообразование с участием исследуемых примесных атомов и радиационных дефектов, но их электрически активная концентрация незначительна ($\leq10^{12}$ см$^{-3}$) и не может вносить существенный вклад в

изменение общей концентрации электроактивных центров примесей. Последующая термообработка при температурах ниже, чем температура диффузии примесей (T≤ 800°C) приводит к интенсивному отжигу как радиационных, так и примесных центров. В результате система кремний - примесь стремится к равновесному состоянию. Переход облученного кристалла кремния, легированного вышеуказанными примесями, в равновесное состояние сопровождается образованием дополнительных стоков для примесных атомов. Такими эффективными стоками при отжиге облученного кремния могут быть распадающиеся компоненты радиационных дефектов. В процессе отжига скорость миграции компонентов радиационных дефектов и атомов примеси сильно повышается. При этом вероятность взаимодействия атомов примеси с вакансией и трансформация их из бывшего электрически неактивного состояния в электрически активное состояние, существенно возрастает. Абсолютная концентрация их определяется степенью легирования кремния и количеством генерируемых при облучении и отжиге вакансий [81; с.396-397].

## Выводы по третьей главе

1. Методом рентгеновской дифракции изучены фазовые и структурные фрагменты меди в исходном и нейтронно-трансмутационном кремнии, легированном медью, и впервые показано, что образующиеся преципитаты в легированном кремнии являются нанокристаллитами в форме CuO в моноклинной симметрии со средним размером 14 ± 1,5 нм в случае исходного Si<Cu> и 18 ± 1,5 нм для нейтронно-трансмутационного Si<Cu>, а обнаруженные нанокристаллиты в форме $Cu_2O$ имеют кубическую симметрию с размером 17,5 ± 1,5 нм.

2. Выявлено, что формирующиеся медь-кислородные нанокристаллиты в легированных монокристаллах кремния находятся в трех состояниях: в междоузельном положении в решетке матрицы и в составе нанокристаллитов

$Cu_2O$ и CuO, а каждое наносостояние меди с кислородом формирует соответствующие дискретные глубокие уровни, количество и концентрация электрически активных центров которых определяется режимами диффузии и скоростью охлаждения образцов.

3. Показано, что при облучении нейтронами образцов Si<Pd> происходит распад переципитатов Pd, находящихся в электрически пассивном состоянии с образованием дополнительных акцепторных $E_c$– 0,28 и $E_v$+ 0,17 эВ уровней с различной концентрацией, которые, всего вероятнее, связаны с комплексами дефектных центров типа вакансия-палладий и дивакансия-палладий соответственно.

4. Предложен механизм процесса распада твердого раствора кремний+палладий при отжиге радиационно обработанных образцов, заключающийся в распаде и миграции примесных атомов палладия с последующим захватом их вакансией и формированием новых рекомбинационных центров в объеме кристалла.

# IV. ПРОЦЕССЫ РЕКОМБИНАЦИИ ДЕФЕКТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЛЕГИРОВАННОМ КРЕМНИИ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

## § 4.1. Радиационно-дефектные состояния в легированном монокристаллическом кремнии

Изучение свойств полупроводников при воздействии проникающего излучения, является одним из актуальных направлений радиационной физики и привлекает внимание широкого круга исследователей. Облучение кремния высокоэнергетичными быстрыми частицами и γ - квантами приводит к возникновению в кристалле различных типов структурных дефектов и их комплексов [33; с.65-81, 83; с.262-265, 84; с.58-66, 85; с.993-997]. При облучении частицами с малой энергией, в основном, образуются точечные дефекты, которые при комнатной температуре легко перемещаются в кристаллической решетке и рекомбинируют с другими дефектными состояниями. Формирование первичных радиационных дефектов более подробно описано в работе [85; с.993-997].

Однако, несмотря на многочисленность исследований влияния облучения на дефектообразование в кремнии, сведения о кинетике изменения свойств кремния, связанные с примесными включениями, изучены недостаточно, а имеющие сведения нередко противоречивы, так как поведение материала при облучении характеризуется многими параметрами, прежде всего, концентрацей и природой примесей, взаимодействующих с первичными радиационными дефектами.

В настоящее время известно, что наличие некоторых примесей, создающих глубокие энергетические уровни (ГЭУ) в запрещённой зоне кремния, приводит к таким полезным эффектам, как повышение термочувствительности, магниточувствительности, фоточувствительности и

быстродействия приборов. Поэтому изучение взаимодействия примесных атомов, создающих ГЭУ, с радиационными дефектами (РД) в кремнии и выявление физических процессов формирования структурных дефектов, при радиационном воздействии, является одной из важных задач материаловедения, поскольку в приборостроении уже применяются полупроводниковые материалы, легированные такими примесями. В связи с этим, в последние годы интенсивно изучаются процессы взаимодействия глубокоуровневых примесных атомов с РД в кремнии. К сегодняшнему дню, в кремнии изучено взаимодействие РД с более чем десятью элементами, формирующими глубокие центры, в основном I, II, VI, VII, и VIII групп таблицы Менделеева [86; с.27-30].

Обширный литературный материал, посвящённый изучению свойств кремния со специально введёнными примесями, создающими ГЭУ в запрещённой зоне кремния, приведены в работах [10; с.314, 14; с.5-33, 40; с.124, 87; с.65-72, 88; с.525-530, 89; с.183, 90; с.9-12, 91; с.109-111, 92; с.86-88, 93; с.1291-1293, 94; с.50-52, 95; с.325-328, 96; с.210-212, 97; с.993-994, 98; с.31-32, 99; с.48-50, 100; с.349-356]. Основной интерес представляют особенности образования комплексов атомов примесей с ГЭУ с первичными РД. Экспериментальные результаты, полученные в последнее время, свидетельствуют о довольно активном участии примесей, создающих ГЭУ в кремнии, в квазихимических реакциях и существенно изменяющих общую картину дефектообразования.

Взаимодействие остаточных примесей Au, Fe, Cu с вакансиями, генерируемыми радиацией, и их переход в электрически активное состояние были отмечены в работах [101; с.4061-4063, 102; с.1287-1294].

В работах [89; с.183, 96; с.210-212] изучалось влияние гамма–квантов $^{60}$Co и нейтронного облучения на электрические свойства кремния, легированного Co, Ni, Mn. Обнаружено, что при потоке γ-квантов ~$5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ удельное сопротивление (ρ) контрольных образцов возрастает на несколько порядков, тогда как в легированных образцах отмечается рост ρ всего на

20÷40 %, что объясняется уменьшением концентрации A-, E- центров и дивакансий (W).

Наиболее полно радиационные явления в легированном кремнии с примесями платиновой группы Pd, Ru, Re, Ir, Rh, Pt, и S исследованы в работах [14; с.34-89, 88; с.525-530, 90; с.9-12, 98; с.31-32, 102; с.1297-1294, 103; с.17-23, 104; с.27-35].

Авторы работ [12; с.2395-2398] с помощью метода фотоёмкости показали, что примеси Pd образуют в запрещённой зоне кремния два акцепторных уровня с энергиями $E_c$–0,18 эВ и $E_v$+0,34 эВ. Облучение образцов Si<Pd> гамма квантами $^{60}$Co приводит к возникновению дополнительных уровней в запрещённой зоне с $E_c$–0,28 эВ и $E_v$+0,17 эВ, эти явления авторы объясняют активацией примесных атомов палладия, находящегося в электрически неактивном состоянии в виде скоплений. Причём с повышением дозы облучения концентрация уровней $E_c$–0,18 эВ и $E_v$+0,34 эВ, обусловленных РД уменьшается, следовательно, общая концентрация заряженных центров в Si<Pd> остаётся постоянной вплоть до доз γ-квантов ~$5\cdot10^{18}$ см$^{-2}$. Авторы отмечают, что в контрольных образцах возникает уровень $E_v$+(0,29÷0,32) эВ, который отсутствует в легированных образцах.

В работе [14; с.121-128] исследовано влияние γ-квантов $^{60}$Co на свойства Si<Ru>. При облучении, наряду с уровнями рутения, в кремнии появляются новые центры с уровнем $E_v$+0,34 эВ, который обнаруживался и в контрольных образцах. Выяснено, что с повышением дозы облучения концентрация уровней рутения $E_c$–(0,20÷0,24) эВ и $E_c$–0,43эВ несколько уменьшается, а концентрация уровня $E_v$+0,32 эВ, обусловленного дивакансией, растёт. Повышение эффективности образования центров $E_v$+0,32 эВ, обусловленное дивакансией, объясняется тем, что при облучении происходит интенсивный распад центров Ru с образованием дополнительных вакансий. Последние связываются с вакансиями, генерируемыми радиацией, что приводит к возникновению дополнительных дивакансий. Установлено,

что присутствие Ru в кремнии n- типа несколько повышает скорость удаления носителей тока при облучении, а p- типа снижает.

В работах [88; с.525-530, 100; с.349-356] исследована кинетика образования радиационных дефектов в монокристаллах кремния n- и p- типа при различных уровнях легирования примесями M (Cu, Ni, Ir, Rh, Pt и Au). Обнаружено, что в легированном и контрольном кремнии, в основном, образуются радиационные центры $E_1=E_v$ +0,25 эВ (дивакансии), $E_2=E_v$ +0,36 эВ [дивакансия+кислород+углерод] и $E_3=$ $E_c$-0,18 эВ (А-центр). Концентрации Е-центров ($E_c$ -0,44 эВ) в этих образцах находятся в пределах чувствительности измерительного прибора, т.е. $<10^{12}$ см$^3$, а в контрольном кремнии n-типа ~$10^{13}$ см$^3$. Установлено, что с ростом концентрации примесей M эффективность образования $E_2$ и $E_3$ радиационных дефектов растет, а $E_1$- снижается [86; с.29-30]. Освобождающиеся при этом собственные междоузельные атомы, активно участвуя в квазихимических реакциях радиационного дефектообразования, существенно изменяют ход этих реакций. Авторами работ [88; с.525-530, 100; с.349-356] показано, что в легированном кремнии с ростом ковалентного радиуса M обнаруживается возрастание концентрации радиационных центров типа A [V+O] и K [$W+O_I+C_I$]. Наблюдаемые эффекты объясняются распадом под воздействием радиации образовавшихся в процессе диффузионного легирования комплексов (вакансия + металл) [VM] и (междоузельный атом кремния + металл) [IM].

В работах [105; с.73-74, 106; с.76-79] показано, что редкоземельные элементы в Si при облучении эффективно взаимодействуют с V и I и могут быть использованы для повышения радиационной стойкости кремния.

В работе [106; с.76-79] предложена теоретическая модель, объясняющая уменьшение подвижности и стабилизацию времени жизни носителей заряда в облученном Si <Gd>. Атомы гадолиния в Si играют при этом роль источника внутренних геттеров для радиационных дефектов, в связи с чем, в области этих стоков образуется повышенная концентрация вторичных радиационных дефектов. Анализ литературных данных показывает, что на

формирование РД в легированном кремнии существенным образом влияет тип концентрации, расположение примеси в кристаллической решетке, исходная концентрация носителей заряда, режимы легирования и др. факторы, что требует разработки единого подхода к процессам радиационного дефектообразовании с учетом параметров и свойств примесных дефектов [106; с.76-79].

## § 4.2. Кинетические уравнения для описания комплексообразования в монокристаллах с участием примесей

Известно, что физические свойства различных материалов зависят от их состава и структуры. Однако, существующие материалы, не всегда имеют нужные свойства для практического использования. Изготовленные изделия, на основе легированных полупроводниковых материалов, при эксплуатации в экстремальных условиях (температуры, давления, проникающей радиации и т.д.), зачастую не удовлетворяют предъявляемым требованиям, необходимым для их устойчивой работы. Эти неустойчивости можно исследовать путем математического моделирования процессов, происходящих после высокотемпературного легирования полупроводниковых материалов, т.е. требуется выяснение эффективности возникновения различных комплексов, в процессе охлаждения, после высокотемпературного легирования примесями [107; с.271].

В работах [69; с.60-61, 108; с.66-67] была составлена и решена система уравнений, описывающих кинетику образования термостимулированных дефектных комплексов в кристаллах, состоящих из атомов различных примесей. С учётом обозначений этих работ, запишем исходную систему кинетических уравнений в виде:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_V}{dt} = -k_1 N_V N_I - k_2 N_V N_Y - \dfrac{N_V}{\tau_V} \\ \dfrac{dN_I}{dt} = -k_1 N_I N_V - k_3 N_Y N_I - k N_I N_0 - \dfrac{N_I}{\tau_V} \\ \dfrac{dN_Y}{dt} = -k_2 N_Y N_V - k_3 N_Y N_I - k_4 N_Y N_0 - \dfrac{N_Y}{\tau_Y} \end{cases} \quad (4.1)$$

эта система была решена в предположениях, что:

$$k_1 N_I N_V,\ k_3 N_Y N_I,\ k_1 N_I N_0 << \frac{N_I}{\tau_I} \quad (4.2)$$

где t- время последиффузионного охлаждения и протекания квазихимических реакций, $k_1$,$k_2$, $k_3$, $k_4$ – вероятности захвата (в частности, $k_1 = 1/N_{V(\text{или } I)}\tau$, см$^{-3}$с$^{-1}$), 1/τ- вероятность ухода $N_V$, $N_I$ и $N_Y$ на стоки и распад комплекса [V-Y], $N_V$,$N_I$,$N_Y$ - концентрации вакансий, собственных междоузельных и примесных атомов, соответственно, $N_0$- концентрация атомов кислорода [107; с.272].

Ограничение (4.2) приводит к недостаточно точному описанию кинетики образования дефектных состояний и их комплексов. В данном разделе приведены решения системы уравнений (4.1) в более общих предположениях, без дополнительного условия (4.2), которое накладывается на искомые решения. Искомыми функциями являются $N_V$, $N_I$, $N_Y$, а величины k, $k_1$-$k_4$ и $N_0$- параметрами задачи. Поэтому представляет интерес изучение устойчивости стационарного решения системы (4.1) и условий его осуществления [107; с.272].

Анализ системы уравнений (4.1) показывает, существует её квазистационарное решение: $\frac{dN_V}{dt} = \frac{dN_I}{dt} = \frac{dN_Y}{dt} = 0$ и исходя из этого, систему уравнений можно представить в виде:

$$\begin{cases} k_1 N_I + k_2 N_Y + \dfrac{1}{\tau_V} = 0 \\ k_1 N_V + k_3 N_Y + \left[ kN_0 + \dfrac{1}{\tau_I} \right] = 0 \\ k_2 N_V + k_3 N_I + \left[ k_4 N_0 + \dfrac{1}{\tau_Y} \right] = 0 \end{cases} \tag{4.3}$$

или в матричном виде, как:

$$\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & 0 \\ 0 & k_3 & k_1 \\ k_3 & 0 & k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_I \\ N_Y \\ N_V \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \dfrac{1}{\tau_V} \\ kN_0 + \dfrac{1}{\tau_I} \\ k_4 N_0 + \dfrac{1}{\tau_Y} \end{pmatrix} \tag{4.4}$$

Решение системы уравнений (4.4) можно получить стандартными методами [109; с.618]. Оно для квазистационарного случая имеет вид:

$$\begin{cases} N_I = \dfrac{1}{2k_1} A - \dfrac{k_2}{2k_1 k_3} B - \dfrac{1}{2k_3} C \\ N_Y = \dfrac{1}{2k_2} A + \dfrac{1}{2k_3} B - \dfrac{k_1}{2k_2 k_3} C \\ N_V = \dfrac{1}{2k_2} C - \dfrac{k_3}{2k_1 k_2} - \dfrac{1}{2k_1} B \end{cases} \tag{4.5}$$

где приняты следующие обозначения:

$$A = -\frac{1}{\tau_V}; \quad B = -kN_0 - \frac{1}{\tau_V}; \quad C = -k_4 N_0 - \frac{1}{\tau_Y} \tag{4.6}$$

Таким образом, нами получено выражение (4.5), являющееся квазистационарным решением системы (4.1). Введем новые обозначения:

$$N_I = N_{0I} + \delta N_I, \quad N_Y = N_{0Y} + \delta N_Y, \quad N_V = N_{0V} + \delta N_V \tag{4.7}$$

где $N_{0I}, N_{0Y}$ и $N_{0V}$ - значения квазистационарных решений, полученные из (4.5) [107; с.273].

Рассмотрим вариации стационарного решения по времени и исследуем их стабильность, в предположении, что существуют малые параметры задачи, такие как:

$$\frac{\delta N_I}{N_{0I}} << 1; \quad \frac{\delta N_Y}{N_{0Y}} << 1 \text{ и } \frac{\delta N_V}{N_{0V}} << 1 \tag{4.8}$$

Тогда очевидно, что при нахождении вычислений $\delta N_I$, $\delta N_Y$ и $\delta N_V$, как функций времени, стационарное решение нестабильно, если они будут расти, решение стабильно, если они со временем будут уменьшаться (разумеется, в предположениях малости параметров (4.8)). При этом, основной интерес вызывает характер влияния параметров k, $k_1$- $k_4$ и $N_0$ на стабильность стационарного решения. Этот результат может иметь практическое значение, поскольку он укажет нам область параметров, которые обеспечивают устойчивый стационарный режим. Поскольку введенные нами функции $\delta N_I$, $\delta N_Y$, $\delta N_V$ зависят от времени, то система (4.1) перепишется, относительно этих функций, в следующем виде [107; с.273]:

$$-\frac{d}{dt}\delta N_I = \left(k_1 N_{0V} + k_3 N_{0Y} + k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_I}\right)[\delta N_I + N_{0I}] + k_3 N_{0I}\delta N_Y + k_1 N_{0I}\delta N_V$$

$$-\frac{d}{dt}\delta N_Y = k_3 N_{0Y}\delta N_I + \left(k_2 N_{0V} + k_3 N_{0I} + k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_Y}\right)\delta N_Y + k_2 N_{0Y}\delta N_V +$$

$$+\left[k_2 N_{0Y} N_{0V} + k_3 N_{0Y} N_{0I} + \left(k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_Y}\right) N_{0Y}\right]$$

$$-\frac{d}{dt}\delta N_V = k_1 N_{0V}\delta N_I + k_2 N_{0V}\delta N_Y + \left(k_1 N_{0I} + k_2 N_{0Y} + \frac{1}{\tau_V}\right)[\delta N_V + N_{0V}] \tag{4.9}$$

Система уравнений (4.9) линеаризована относительно квадратичных членов типа $\delta N_I \cdot \delta N_Y$ и т.д. Введем для удобства, следующие вспомогательные обозначения:

$$A_{11} = k_1 N_{0V} + k_3 N_{0Y} + k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_I}; \quad A_{12} = k_3 N_{0I}; \quad A_{13} = k_1 N_{0I} \tag{4.10}$$

$$A_{21} = k_3 N_{0Y}; \quad A_{22} = \left(k_2 N_{0V} + k_3 N_{0I} + k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_Y}\right); \quad A_{23} = k_2 N_Y \tag{4.11}$$

$$A_{31} = k_1 N_{0V}; \quad A_{32} = k_2 N_{0V}; \quad A_{33} = k_1 N_{0I} + k_2 N_{0Y} + \frac{1}{\tau_V} \tag{4.12}$$

$$B_1 = \left(k_1 N_{0V} + k_3 N_{0Y} + k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_I}\right) N_{0I} \tag{4.13}$$

$$B_2 = \left[ k_2 N_{0V} + k_3 N_{0I} + k_4 N_0 + \frac{1}{\tau_Y} \right] N_{0Y} \tag{4.14}$$

$$B_3 = \left[ k_1 N_{0I} + k_2 N_{0Y} + \frac{1}{\tau_V} \right] N_{0V} \tag{4.15}$$

Тогда, с учетом обозначений (4.10 - 4.15), система (4.9) запишется в матричном виде [107; с.274]:

$$\begin{pmatrix} \frac{d}{dt} + A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & \frac{d}{dt} + A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & \frac{d}{dt} + A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta N_I \\ \delta N_Y \\ \delta N_V \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{pmatrix} \tag{4.16}$$

Вводя, для удобства записи, функции $y_1 \to \delta N_I$; $y_2 \to \delta N_Y$; $y_3 \to \delta N_V$, систему (4.16) можно представить в форме:

$$\sum_{j=1}^{3} \tilde{\mathrm{A}}_{ij} \; y_j = \mathrm{B}_i \tag{4.17}$$

где $\tilde{A}_{ij}$ - в общем случае, дифференциальный оператор, определяемый как:

$$\tilde{\mathrm{A}}_{11} \to \frac{d}{dt} + A_{11}; \qquad \tilde{\mathrm{A}}_{22} \to \frac{d}{dt} + A_{22}; \qquad \tilde{\mathrm{A}}_{33} \to \frac{d}{dt} + A_{33} \tag{4.18}$$

Для не диагональных элементов, выполняется соотношение: $\tilde{\mathrm{A}}_{ij} = \mathrm{A}_{\mathrm{ij}}$. Для уравнений типа (4.16) существует общая схема решения подобных уравнений [110; с.424]. Воспользуемся этим стандартным методом. Для этого, систему уравнений (4.17) запишем в виде:

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_{j=1}^{3} A_{ij} y_j + B_i \tag{4.19}$$

Система уравнений (4.19) с неоднородной правой частью ($B_i \neq 0$) может быть легко сведена к однородной:

$$\frac{d\tilde{y}_{\mathrm{i}}}{dt} = \sum_{j=1}^{3} A_{ij} \tilde{y}_j \tag{4.20}$$

за счет преобразований типа:

$$\tilde{y}_j = y_j + \alpha_j \tag{4.21}$$

где $\alpha_j$ является решением системы линейных уравнений:

$$\sum_{j=1}^{3} A_{ij}\alpha_j = B_i \tag{4.22}$$

Пользуясь стандартным методом для (4.20), запишем решение в виде:

$$\tilde{y}_i = \beta_i e^{\lambda t} \tag{4.23}$$

где λ - находится из решения характеристического уравнения в (4.24):

$$\begin{vmatrix} A_{11}-\lambda & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22}-\lambda & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{4.24}$$

В общем случае, уравнение, записанное в форме (4.24), имеет 3 корня, причём хотя бы один из корней будет действительным. В случае действительного значения корня, условием стабильности решения является его отрицательность. Это обеспечивает экспоненциальное затухание решений со временем, при их отклонении от стационарных решений. Для комплексных корней необходимо потребовать отрицательность их реальной части и, в этом случае, мы получим убывающие и осциллирующие по времени решения. Для значений $\beta_i$ стандартным образом определим их не тривиальные решения, соответствующие каждому корню λ [107; с.274].

На основе проведенных исследований нами развит подход, позволяющий получать условие стабильности стационарных решений кинетических уравнений, для систем типа (4.1). Показано, что этот метод является общим, пригодным для случая существования в системе малых параметров типа $\frac{\delta N_I}{N_{0I}} << 1$, $\frac{\delta N_V}{N_{0V}} << 1$ и $\frac{\delta N_Y}{N_{0V}} << 1$, что является одним из основных требований, при малых возмущениях стационарного решения. Значения $\delta N_I$, $\delta N_V$ и $\delta N_Y$, как следует из описанной нами процедуры, могут быть выражены через параметры k, $k_1$- $k_4$ и $N_0$. Установлено, что при необходимости этот метод легко обобщить на любое число примесей в кристалле. Если в исследуемом объекте число примесей ≤ 4, то решения могут быть выражены через элементарные функции [105; с.121-123], в противном случае, характеристическое уравнение (4.24) должно быть решено

численно. При этом потребуется численный расчет для нахождения комплексных корней характеристического уравнения (4.24), где наиболее практичными представляются осцилляционные, по времени, решения, а также определение области параметров, обеспечивающих стабильность стационарного решения. Последнее представляется особенно важным при разработке изделий электронной техники, эксплуатируемых в условиях воздействия внешних факторов [107; с.276].

## § 4.3. Радиационно-стимулированная рекомбинация дефектов в легированном кремнии

Настоящий раздел отчасти носит методический характер и позволяет провести анализ полученных экспериментальных результатов на основе системы кинетических уравнений, описывающих процессы генерации и рекомбинации дефектных состояний в полупроводниках. На простом примере радиационно–стимулированной рекомбинации, когда облучаемое тело состоит из атомов основного материала $X$ и атомов примеси $Y$, рассмотрим эффективность процесса образования вакансий $V$ и их рекомбинацию с примесью $Y$ [112; с.214].

Предположим, что под действием γ- радиации образуются вакансии - $V$ и собственные междоузельные атомы - I, которые в дальнейшем частично могут рекомбинировать между собой или с атомами примеси $Y$, образуя комплексы типа А. Согласно данным работы [113; с.335], этот процесс можно описать реакциями:

$$\gamma + X \rightleftarrows V + I; \qquad V + Y \rightarrow A \tag{4.25}$$

где $I$, в отличие от вакансий $V$, взаимодействуя с $Y$, образует нестабильные комплексы. Уравнения, описывающие эти процессы можно записать как [113; с.335]:

$$\begin{cases} \dfrac{dV}{dt} = \Lambda - k_{VY} V \cdot Y \\ \dfrac{dA}{dt} = k_{VY} V \cdot Y \end{cases} \tag{4.26}$$

где $\Lambda$ - скорость образования вакансий $V$ (размерность $[V] = cm^{-3} \cdot c^{-1}$),

$k_{VY}$ - вероятность образования связанного состояния вакансии $V$ и атома примеси $Y$ в виде комплексе $A$ [112; с.214].

Решение системы уравнений (4.26) было подробно рассмотрено в работе [111; с.121-123]. Однако, решение этой системы уравнений в таком виде является достаточно сложным и оно приводит к определенным затруднениям при анализе экспериментальных результатов, когда необходимо учесть конкретные пределы применимости полученного результата к условиям эксперимента.

Целью данного раздела является нахождение более простого, в отличие от работы [111; с.121-123], способа решения системы (4.26) для получения более точного аналитического решения.

Для достижения поставленной цели, рассмотрим другой, предложенный нами, более простой метод решения этой задачи. Начальные условия выберем в виде:

$$Y = Y_0; \quad V = A = 0 \tag{4.27}$$

Тогда из системы (4.26), при начальных условиях (4.27), следует очевидное соотношение:

$$V + A = \Lambda t \tag{4.28}$$

С другой стороны, из простых физических соображений следует:

$$A + Y = Y_0 \tag{4.29}$$

что означает сохранение атомов примеси в облучаемом материале и в комплексе типа $A$[2]. Систему дифференциальных уравнений (4.26) с учетом соотношений (4.28) и (4.29), можно переписать в следующем, математически эквивалентном виде:

[2] Заметим также, что комплекс $A$, в нашем предположении, не распадается под действием внешней радиации.

$$\begin{cases} \dfrac{dY}{dt} + k\Lambda\left(t - \dfrac{Y_0}{\Lambda}\right)Y + k \cdot Y^2 = 0 \\ A = Y_0 - Y \\ V = \Lambda t - Y_0 + Y \end{cases} \tag{4.30}$$

где $Y_0$ - начальная концентрация примеси перед облучением и, для упрощения записи, мы приняли, что $k \equiv k_{VY}$ [112; с.215].

Учитывая реальные условия генерации и рекомбинации дефектов, для решения дифференциального уравнения в (4.30) введем новую переменную $\tau$:

$$\tau = \sqrt{k\Lambda}\left(t - \frac{Y_0}{\Lambda}\right) \tag{4.31}$$

С учетом (4.31) для уравнения в (4.30) можно записать:

$$\frac{dY}{d\tau} + \tau \cdot Y + \sqrt{\frac{k}{\Lambda}}Y^2 = 0 \tag{4.32}$$

Используя подстановку $Y = f \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\tau^2\right]$, (4.33)

получим, что функция $f$ удовлетворяет уравнению:

$$\frac{df}{d\tau} + \sqrt{\frac{\gamma}{\Lambda}} f^2 \exp\left[-\frac{1}{2}\tau^2\right] = 0 \tag{4.34}$$

Последнее уравнение легко решается в квадратурах:

$$f = \left[C - \sqrt{\frac{\gamma}{\Lambda}} \int \exp\left[-\frac{1}{2}\tau^2\right] d\tau\right]^{-1} \tag{4.35}$$

где $C$ - константа интегрирования в (4.34). Тогда получим, что:

$$Y = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\tau^2\right]}{C - \sqrt{\frac{\gamma}{\Lambda}} \int \exp\left[-\frac{1}{2}\tau^2\right] d\tau} \tag{4.36}$$

Используя введенное нами обозначение для $\tau$ в выражении (4.31), окончательно получим [112; с.216]:

$$Y(t)=\frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\cdot k\Lambda\left(t-\frac{Y_0}{\Lambda}\right)^2\right]}{C-\int\exp\left[-\frac{1}{2}\cdot k\Lambda\left(t-\frac{Y_0}{\Lambda}\right)^2\right]dt} \tag{4.37}$$

Соотношение (4.37) для $Y(t)$, в совокупности со 2-ым и 3-им уравнениями системы (4.30), полностью определяет динамическое поведение $V(t)$, $A(t)$ и $Y(t)$. Значение константы интегрирования $C$ находится из (4.37) при условии, что $Y(t=0)=Y_0$. Соотношение (4.37) легко переписать в более удобном виде, параметризовав константу интегрирования $C$ следующим образом:

$$C\to C\cdot\exp\left[k\frac{Y_0^2}{2\Lambda}\right] \tag{4.38}$$

Тогда выражение для $Y(t)$ запишется в виде [112; с.216-217]:

$$Y=\frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\cdot k\Lambda\cdot t\cdot\left(t-2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]}{C-\int\exp\left[-\frac{1}{2}\cdot k\Lambda\cdot t\cdot\left(t-2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]dt} \tag{4.39}$$

Для оценки практической значимости выражения (4.39), рассмотрим численные значения параметров в выражении для $Y(t)$: $k$, $\Lambda$ и $Y_0$, входящих в (4.39). Выберем их в соответствии с [113; с.335] равными:

$$k\approx 10^{-15}cm^3c^{-1};\ Y_0\approx 10^{16}cm^{-3};\qquad \Lambda\approx 10^{13}cm^{-3}c^{-1} \tag{4.40}$$

В соотношении (4.39) эти значения входят в комбинациях $k$, $k\Lambda$ и $\frac{Y_0}{\Lambda}$. Вычислим эти комбинации с учетом их численных величин:

$$k\Lambda\approx 10^{-2}c^{-2};\qquad \frac{Y_0}{\Lambda}\approx 10^3c \tag{4.41}$$

Тогда размерность константы интегрирования $[C]=[\gamma][t]=cm^3$ и соотношение (4.39) можно записать в виде [112; с.217]:

$$Y(t)=\frac{\exp\left[-0.005\cdot t^2\right]\cdot\exp\left[10\cdot t\right]}{C-k\int\exp\left[-0.005\cdot t^2\right]\cdot\exp\left[10\cdot t\right]dt} \tag{4.42}$$

Значение множителя в (4.42) можно определить из выражения, приведенного в [114; с.228]:

$$\exp\left[-0.005\cdot t^2\right]=1-\frac{0.005\cdot t^2}{1!}+... \tag{4.43}$$

и следовательно, при малых временах $t$, этот множитель можно считать равным 1. Тогда соотношение (4.42) перепишем в следующем виде:

$$Y(t)=\frac{\exp[10\cdot t]}{C-0.1\cdot k\cdot\exp[10\cdot t]} \tag{4.44}$$

$$\text{или}\ \frac{1}{Y(t)}=C\cdot\exp[-10\cdot t]-0.1\cdot k \tag{4.45}$$

Откуда, для константы интегрирования $C$, получим:

$$C=\frac{1}{Y_0}+0.1\cdot k \tag{4.46}$$

Подставляя численное значение из (4.40), получим:

$$Y(t)=\frac{\exp[10\cdot t]}{2-\exp[10t]}Y_0 \tag{4.47}$$

Здесь $t$ безразмерная величина, с учетом того, что в (4.39) мы уже его использовали. Выражение в виде (4.47) удобно использовать для анализа полученных экспериментальных результатов. При малых значениях $t$, применяя разложение экспоненты, приведенное в [114; с.228], выражение (4.39) принимает вид [112; с.217]:

$$Y(t)=Y_0\cdot\frac{\exp\left[-\frac{1}{2}k\Lambda t\left(t-2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]}{1+kY_0\cdot t\cdot\left(1-\frac{1}{2}\cdot kY_0t\right)} \tag{4.48}$$

или с учетом что $k\cdot Y_0\cdot t<<\sqrt{2}$ [3]:

$$Y(t)=Y_0\cdot\frac{\exp\left[kY_0t\left(1-\frac{\Lambda t}{2Y_0}\right)\right]}{1+kY_0\cdot t} \tag{4.49}$$

Тогда, исходя из (4.30), получим [112; с.217]:

---

[3] $t<<\sqrt{\frac{2}{kY_o}}$

$$A(t) = Y_0 \cdot \left( 1 - \frac{\exp\left[ kY_0 t \left( 1 - \frac{\Lambda t}{2Y_0} \right) \right]}{1 + kY_0 \cdot t} \right) \tag{4.50}$$

$$V(t) = \Lambda t - Y_0 \cdot \left( 1 - \frac{\exp\left[ kY_0 t \left( 1 - \frac{\Lambda t}{2Y_0} \right) \right]}{1 + kY_0 \cdot t} \right) \tag{4.51}$$

Таким образом, для решения системы уравнений (4.26) предложен новый метод решения, достигнутый за счет выбора удобной переменной (4.31) и представления конечного решения концентрации примеси Y, участвующей в комплексе типа A, в виде (4.33) [112; с.217]. Показано, что приближенное решение системы уравнения (4.26), полученное нами при малых значениях t соответствует решению, полученному в [113; с.335]. Более реальная модель должна учитывать зависимость значений вероятности образования комплексов $k_{VY}$ от физических параметров и условий воздействующего внешнего фактора, а также от структуры атомов и молекул, участвующих в рекомбинационных процессах [90; с.9-12, 115; с.513-515, 116; с.141-146, 117; с.1066-1073]. Однако в этих моделях также существуют свои допущения, которые требуют тщательного рассмотрения при их применении к конкретным экспериментальным условиям. Еще раз подчеркнем, что приближения модели должны соответствовать условиям проведения эксперимента. Как правило, это один из возможных источников ошибок при описании эксперимента. Данную модель можно развить с учетом явлений обратной рекомбинации вакансий с межузельным атомом: $V + I \rightarrow X$. При этом потребуется учет потери кинетической энергии фрагментов прямой реакции $\gamma + X \rightarrow V + I$ и их миграции в облучаемом образце. Очевидно, что при больших флюенсах радиационного облучения, сопровождающегося ядерной трансмутацией, система уравнений (4.26) должна быть модифицирована с учетом изменения концентрации основных элементов образца. В этом случае, система рассматриваемых квазихимических реакций

(4.25) должна быть дополнена. В дальнейшем, мы предполагаем развитие этой модели, с целью ее приближения к более реальным условиям экспериментов. В данной постановке задач они представляют теоретический и методический интерес [112; с.217-218].

## § 4.4. Модель радиационно-стимулированной рекомбинации вакансий с атомами примеси

В разделах 4.2 и 4.3 была рассмотрена простейшая модель, когда под действием $\gamma$- радиации в кристаллической решетке, на месте атомов основных элементов $X$, в полупроводнике образуются вакансии $V$ и собственные междоузельные атомы $I$. Вакансии могут рекомбинировать с примесью $Y$, образуя комплексы $A$. Эта простейшая модель описывается реакциями:

$$\gamma + X \to V + I\,; \;\; V + Y \to A \tag{4.52}$$

В модели предполагалось, что междоузельные атомы $I$ не взаимодействуют с атомами примеси и с образованными вакансиями. Тогда уравнения для этих процессов можно записать как[4]:

$$\frac{dV}{dt} = \Lambda - k_{VY} \cdot V \cdot Y \text{ и } \frac{dA}{dt} = k_{VY} \cdot V \cdot Y \tag{4.53}$$

где $\Lambda$ - скорость образования вакансий $V$ и междоузельных атомов $I$,

$k_{VY}$ - вероятность образования связанного состояния вакансии $V$ и примеси $Y$ согласно (4.52) [118; с.295-296].

Из предположений модели, при начальных условиях: $Y = Y_0$ и $V = A = 0$, в работе [119; с.1790-1792] в согласовании с [113; с.335], рассмотрим другой способ решения поставленной задачи. Тогда, полученные в указанных работах результаты, можно записать в виде:

[4] Здесь, для удобства, мы ввели одинаковые обозначения для элементов и их концентраций. К примеру, $V$ - вакансия и в уравнениях ее концентрация имеет то же обозначение и т.д.

$$Y(t) = Y_0 \exp\left[-\frac{1}{2}k_{VY}\Lambda t\left(t - 2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]\cdot\left[1 + k_{VY}Y_0\int_0^t \exp\left[-\frac{1}{2}k_{VY}\Lambda t'\left(t' - 2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]dt'\right]^{-1} \quad (4.54)$$

Следует заметить, что выражение (4.54) можно упростить до более удобного, аналитического вида, воспользовавшись интегралом вероятности [114; с.228]. Вводя вспомогательную функцию $F(t)$:

$$F(t) = \sqrt{\frac{\pi}{2k_{VY}\Lambda}}\exp\left[\frac{k_{VY}Y_0^2}{2\Lambda}\right]\left\{erf\left[\sqrt{\frac{k_{VY}\Lambda}{2}}\left(t + \frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]\right\} - erf\left[\frac{Y_0}{\Lambda}\sqrt{\frac{k_{VY}\Lambda}{2}}\right], \quad (4.55)$$

где $erf$ - стандартное обозначение интеграла вероятности.

Тогда значение $Y(t)$ запишется как [118; с.296]:

$$Y(t) = Y_0 \exp\left[-\frac{1}{2}k_{VY}\Lambda t\left(t - 2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]\cdot\left[1 + k_{VY}Y_0 \cdot F(t)\right]^{-1} \quad (4.56)$$

При малых временах ($t << 1$), соотношение (4.54) переходит, с учетом пренебрежения квадратичными и более высокими по степеням времени членами, в следующее выражение:

$$Y(t) = Y_0 \exp\left[-\frac{1}{2}k_{VY}\Lambda t\left(t - 2\frac{Y_0}{\Lambda}\right)\right]\cdot\left[1 + k_{VY}Y_0 t\right]^{-1} \quad (4.57)$$

Анализ результатов, проведенный в [112; с.214-218], показывает, что имеют место соотношения:

$$V(t) = \Lambda t - A(t) \text{ и } A(t) = Y_0 - Y(t) \quad (4.58)$$

Результаты, полученные при решении уравнений в (4.56) и (4.58), практически дают возможность решить вопросы, связанные с моделью, рассмотренной в [113; с.335,119; с.1790-1792]. Безусловно, что реальные процессы сложнее модельных, и в этой связи представляет интерес дальнейшее развитие этой модели с учетом того, что динамическая картина при $\gamma$ - радиации более сложная [118; с.296]. При этом становится ясным, что система реакций (4.52) должна быть расширена дополнительными уравнениями реакций. Именно решению этого вопроса посвящен данный раздел.

Рассмотрим, в отличие от (4.52), дополнительные уравнения реакций, а именно:

$$\gamma + X \to V + I\,; V + Y \to A; I + V \to X\,; I + Y \to B \tag{4.59}$$

Здесь мы включили для рассмотрения дополнительные уравнения протекания квазихимических реакций, обусловленных взаимодействием междоузельных атомов с вакансиями и примесями. Система динамических уравнений запишется в виде [118; с.297]:

$$\begin{cases} V' = \Lambda - \alpha_{VY} V \cdot Y - \alpha_{VI} V \cdot I \\ I' = \Lambda - \alpha_{VI} V \cdot I - \alpha_{YI} Y \cdot I \\ Y' = -\alpha_{VY} V \cdot Y - \alpha_{IY} I \cdot Y \\ X' = -\Lambda + \alpha_{VI} V \cdot I \\ A' = \alpha_{VY} V \cdot Y \\ B' = \alpha_{YI} Y \cdot I \end{cases} \tag{4.60}$$

Все производные берутся по времени, при этом $\alpha_{VY}, \alpha_{VY}$, $\alpha_{IY}$ соответственно обозначают вероятность образования комплексов “$V + Y$”, “$V + I$” и “$I + Y$”, а начальные условия выбираются в виде:

$$V|_{t=0} = I|_{t=0} = A|_{t=0} = B|_{t=0} = 0;\, X|_{t=0} = X_0, Y|_{t=0} = Y_0 \tag{4.61}$$

Система (4.60) может быть расщеплена и редуцирована к виду:

$$\begin{cases} V' = \Lambda - \alpha_{VY} V \cdot Y - \alpha_{VI} V \cdot I \\ I' = \Lambda - \alpha_{VI} V \cdot I - \alpha_{YI} Y \cdot I \\ Y' = -\alpha_{VY} V \cdot Y - \alpha_{IY} I \cdot Y \end{cases} \tag{4.62}$$

Для $X$, $A$ и $B$ выполняются следующие соотношения:

$$\begin{cases} X = X_0 + \frac{1}{2}\left(Y - Y_0 - I - V\right) \\ A = \frac{1}{2}\left(Y_0 + I - V - Y\right) \\ B = \frac{1}{2}\left(Y_0 + V - I - Y\right) \end{cases} \tag{4.63}$$

Введем дополнительные обозначения:

$$\alpha_{VY} = \alpha\,; \alpha_{VI} = \beta \text{ и } \alpha_{YI} = \gamma \tag{4.64}$$

Тогда уравнения (4.62) запишутся в виде [118; с.297]:

$$\begin{cases} V^{-1}V' = \Lambda V^{-1} - \alpha \cdot Y - \beta \cdot I \\ I^{-1}I' = \Lambda I^{-1} - \beta \cdot V - \gamma \cdot I \\ Y^{-1}Y' = -\alpha \cdot V - \gamma \cdot Y \end{cases} \tag{4.65}$$

Рассмотрим случай, когда междоузельные атомы не взаимодействуют с атомами примеси, что физически означает подавленность канала образования комплекса $B: I + Y \to B$[5]. Тогда придем к системе:

$$\begin{cases} V^{-1}V' = \Lambda V^{-1} - \alpha \cdot Y - \beta \cdot I \\ I^{-1}I' = \Lambda I^{-1} - \beta \cdot V \\ Y^{-1}Y' = -\alpha \cdot V \end{cases} \tag{4.66}$$

С учетом обозначений, можно получить уравнение для изменения концентрации примеси $Y(t)$ [118; с.298]:

$$\left(\frac{Y'}{Y}\right)' + \left[(\alpha - \beta) + \beta\frac{Y_0}{Y}\right]Y' - \frac{\beta}{\alpha}\left(\frac{Y'}{Y}\right)^2 + \alpha \cdot \Lambda Y = 0 \tag{4.67}$$

Аналитическое решение уравнения (4.67) для произвольных значений коэффициентов $\alpha$ и $\beta$, особенно, если эти коэффициенты зависят от времени, нам неизвестно, хотя оно легко допускает численное решение. Рассмотрим частный случай, представляющий интерес в плане возможности его прямой экспериментальной проверки. Если допустить, что существуют полупроводниковые материалы, для которых выполняется условие $\alpha \approx \beta$, то из уравнений (4.62) получим[6] [118; с.298]:

$$\left(\frac{Y'}{Y}\right)' + \alpha Y_0 \frac{Y'}{Y} - \left(\frac{Y'}{Y}\right)^2 + \alpha \cdot \Lambda Y = 0 \tag{4.68}$$

Решение уравнения (4.68) можно получить, сделав замену $Y = e^f$, что в итоге приведет к простому решению, записанному в виде:

$$Y(t) = Y_0 \frac{\exp[-\alpha Y_0 t]}{1 + \Lambda t} \tag{4.69}$$

Рассмотрим, на численных примерах графическое поведение $Y(t)$ для различных случаев. Для этой цели, в качестве примера, рассмотрим 2

---

[5] То есть междоузельные атомы $I$ не взаимодействуют с атомами примеси $Y$ или же образуют с ними нестабильные комплексы, что вполне разумно, предполагая их расположение в междоузлии, где находились основные атомы $X$, до облучения $\gamma$ - квантами. Заметим, что в случае облучения образца нейтронами, эти предположения необходимо модифицировать. Это обусловлено тем, что нейтроны взаимодействуют не с оболочками атомов, а с их ядрами.

[6] Заметим, что в этом случае уравнение можно проинтегрировать в квадратурах, однако конечные выражения принимают довольно громоздкий вид, в силу чего, мы ограничиваемся приведенным в этой работе подходом.

варианта параметров, определяющихся величинами $\alpha, Y_0$ и $\Lambda$, указанными в таблице 4.1. При этом параметры полупроводника мы не меняем, а изменяем лишь скорость образования вакансий $\Lambda$, которая зависит от интенсивности и энергии внешнего источника $\gamma$- радиации. На основе выражения (4.69) проведен расчет характера изменения концентрации примеси $Y(t)$, в зависимости от параметров облучения, с учетом табличных данных (рис.4.1) [118; с.298-299].

**Таблица 4.1**

**Параметры расчета**

| | $\alpha, см^3 с^{-1}$ | $Y_0, см^{-3}$ | $\Lambda, см^{-3} с^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| I | $10^{-15}$ | $10^{14}$ | $10^{12}$ |
| II | $10^{-15}$ | $10^{14}$ | $10^{13}$ |

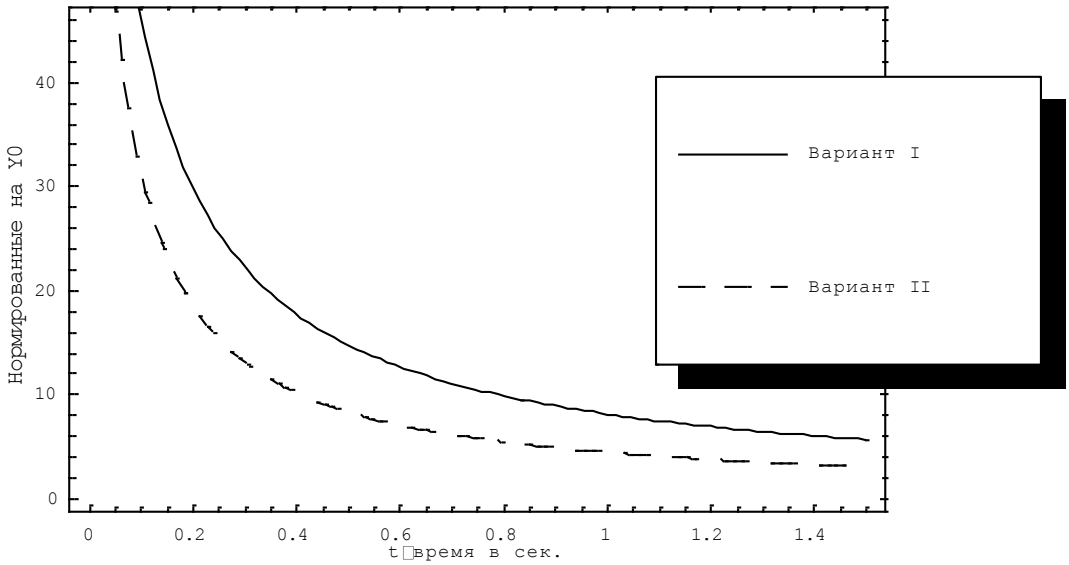


**Рис. 4.1. Отношения $Y(t)/Y_0$, вычисленные для параметров I и II таблицы 4.1[118; с.299]**

Таким образом, на основе анализа протекания квазихимических реакций в кристаллах развита модель радиационно-стимулированной рекомбинации вакансий с атомами примеси в кристаллах и получено аналитическое

решение для определения концентраций примеси, вакансий и комплексов, возникающих при взаимодействии примесей с вакансиями. Полученные уравнения позволяют описать динамические процессы без учета процессов взаимодействия междоузельных атомов с вакансиями и атомами примеси. Получено аналитическое решение уравнения для частного случая, который допускает прямую экспериментальную проверку, в предположении, что междоузельные атомы не взаимодействуют с атомами примеси и что возможны обратные реакции рекомбинации вакансий и междоузельных атомов. Также получено выражение для численных расчетов при равенстве сечений рекомбинации вакансий с примесью или с междоузельными атомами. Показано, что, зная зависимость $Y(t)$, для случая $\alpha \approx \beta$, можно получить временную зависимость концентраций $V(t)$ и $I(t)$, используя соотношения [118; с.299-300]:

$$V(t) = -\frac{1}{\alpha}\frac{Y'}{Y} \text{ и } I(t) = -\frac{1}{\alpha}\frac{Y}{Y'}\left(\left(\frac{Y'}{Y}\right)' + \alpha Y' + \alpha\Lambda\right) \qquad (4.70)$$

Концентрации остальных элементов вычисляются подстановкой $Y(t), V(t)$ и $I(t)$ в соотношения (4.63). Представляет интерес применение полученных результатов, в сфере работы [113; с.335], с учетом явной зависимости коэффициентов рекомбинации от структурных параметров среды и интенсивности потока и энергии облучения $\gamma$ - радиации [118; с.300].

## Выводы по четвертой главе

1. Рассмотрен метод решения системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику образования дефектных состояний в монокристаллах, с учетом наличия в их объеме различных примесей. Развит метод малого параметра для получения квазистационарного решения и исследования области его применимости при различных феноменологических характеристиках, определяющих механизм и процессы

образования термостимулированных дефектов, вакансий и их рекомбинации с примесными атомами в кристаллах.

2. Рассмотрена система уравнений для простой модели, описывающей радиационно-стимулированную рекомбинацию дефектов, для объемно однородно распределенного материала с примесью и предложена модель, учитывающая динамику изменения концентраций вакансий и атомов примеси, образованных при рекомбинации вакансий с примесями в процессе воздействия радиационного облучения.

3. Для модели радиационно-стимулированной рекомбинации дефектов в легированном кремнии получено аналитическое решение системы кинетических уравнений путем введения новой переменной с учетом начальных условий задачи.

4. Рассмотрена возможность использования полученных систем уравнений для описания протеканий квазихимических реакций с участием дефектных состояний при термическом и радиационном воздействии на полупроводниковые кристаллы.

5. На основе анализа квазихимических реакций в полупроводниковых кристаллах при их радиационной обработке предложена и развита модель радиационно – стимулированной рекомбинации вакансий с атомами примеси в кристаллах, возникающих при взаимодействии примесей с вакансиями, учитывающая обратные реакции взаимодействия вакансий с междоузельными атомами и с дополнительным взаимодействием междоузельных атомов с атомами примеси.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые предложена и практически реализована методика получения однородно легированного кремния путем двухстадийного введения примеси серы, заключающаяся в термодиффузии изотопа фосфора $^{32}P$ из нанесенного слоя в объем кремниевых пластин с последующей ядерной трансмутацией введенной примеси в стабильный изотоп $^{32}S$ нейтронным облучением. Установлено, что применение двухстадийного метода для легирования кристалла исключает эрозию поверхности кремния и дает возможность управлять концентрацией серы в объеме материала.

2. Показано, что облучение флюенсами нейтронов в интервале $10^{18} \div 5 \cdot 10^{19}$ см$^{-2}$ с последующим отжигом образцов кремния, легированного палладием, приводит к ядерным превращениям изотопов $^{102}Pd$ и $^{104}Pd$ в $^{103}Pd$ в объеме кристалла с последующим электронным захватом в стабильный изотоп $^{103}Rh$. При этом наряду с уровнем палладия $E_c$-0,22 эВ формируются уровни $E_c$-0,32 и $E_c$-0,55 эВ, принадлежащие образовавшейся примеси Rh при нейтронной трансмутации.

3. Установлено, что акцепторные уровни $E_c$–0,18 и $E_v$+0,34 эВ, обнаруженные в кремнии при введении палладия, обусловлены однократно и двукратно отрицательно заряженными состояниями комплексов [Pd–V], а обнаруженный донорный уровень $E_v$+0,32 эВ является продуктом его химического соединения с водородом в виде комплекса [Pd–H].

4. Показано, что примесные атомы палладия при диффузии изменяют упругую энергию кристалла, образуя в объеме кремния скопления в виде различных преципитатов, кластеров и примесных облаков вокруг микродефектов, которые в процессе облучения нейтронами трансформируются в стержнеобразные дефекты.

5. Выявлено, что эффективность введения радиационных дефектов типа дивакансия и К-центр в кремниевых образцах p- типа, легированных цинком, с повышением концентрации примеси уменьшается, а эффективность

введения радиационного дефектного комплекса типа вакансия-бор практически не изменяется и имеет близкие значения как в легированных, так и в контрольных образцах.

6. Показано, что фоточувствительность и степень деградации фотоэлектрических характеристик солнечных элементов, изготовленных из Si<Zn>, определяется содержанием цинка в кремнии. Увеличение концентрации примеси в p-Si<Zn> приводит к возрастанию в ИК области спектральной чувствительности СЭ, и существенному уменьшению эффективности радиационной деградации их фотоэлектрических характеристик.

7. Выявлено, что формирующиеся медь-кислородные нанокристаллиты в легированных медью монокристаллах кремния находятся в трех состояниях: в междоузельном положении в решетке матрицы и в составе нанокристаллитов $Cu_2O$ и CuO со средними размерами 17±1,5 и 14±1,5 нм соответственно, а каждое наносостояние меди с кислородом формирует соответствующие дискретные глубокие уровни, концентрация которых определяется режимами диффузии и скоростью после термодиффузионного охлаждения образцов.

8. Установлено, что при радиационном воздействии в образцах Si<Pd>, содержащих преципитаты палладия, после облучения нейтронами флюенсами в переделах $10^{13}\div10^{14}$ см$^{-2}$ в объеме легированного кремния образуются дополнительные акцепторные уровни $E_c$– 0,28 и $E_v$+ 0,17 эВ, обусловленные распадом комплексов палладия, находящихся в электрически пассивном состоянии, и взаимодействием их компонент с собственными дефектами кристаллической решетки.

9. Установлено, что радиационная деградация электрофизических и рекомбинационных параметров легированного кремния определяются типом введенной примеси, донорные примеси типа S в n- Si и акцепторные примеси типа Zn в p- Si приводят к повышению устойчивости указанных параметров

кристалла, а амфотерные примеси типа Pd к ухудшению стабильности как n-, так и p- Si к воздействию радиации.

10. Предложено решения системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику образования дефектных состояний в монокристаллах, с учетом процесса протекания квазихимических реакций при наличии в объеме кристалла различных примесей. Развит метод малого параметра для получения квазистационарного решения уравнений и области его устойчивости при различных феноменологических характеристиках, определяющих эти механизмы и процессы.

11. Предложена модель формирования структурных дефектных состояний в полупроводниках, обусловленных радиационно – стимулированной рекомбинацией вакансий с атомами примеси, учитывающая протекание обратных реакций взаимодействия вакансий с междоузельными атомами и с дополнительным взаимодействием междоузельных атомов с атомами примеси. Получено аналитическое выражение для определения концентраций примеси, вакансий и комплексов, образованных при взаимодействии вакансий с примесью, в рамках этой модели, допускающей экспериментальную проверку.

**Благодарность коллегам по работе, научному руководителю**

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю и глубокую признательность моим учителям доктору физико- математических наук, академику С. Зайнабидинову и к.ф.-м.н., с.н.с., Ш. Махкамову за постоянную заботу и внимание, ценные советы и замечания в процессе выполнения всей работы. Я искренне благодарен, заведующему лабораторией «Радиационной физики и техники твердотельной электроники» ИЯФ АН РУз д.ф.-м.н., профессору М.Ю. Ташметову за проявленный интерес, плодотворную дискуссию и полезные советы при выполнении данной работы и всем сотрудникам лаборатории «Радиационной физики и техники твердотельной электроники» за помощь и практические советы в проведении экспериментов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ


1. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках.- М.: Мир, 1977. –562с.
2. Азимов С.А., Юнусов М.С., Турсунов Н.А., Султанов Н.А. Некоторые свойства кремния с примесью палладия // Физика и техника полупроводников. –Ленинград, 1972. –Т.6, №8. –С.1438–1441.
3. Lemke H. Eigenschaften einiger Storstellenkomplexe von Zink in Silizium // Elsevier, Physics State Solids(a). –Berlin, 1982. –V.72, №177.–pp.177–187.
4. Rabie S., RuminN. Recombination in highresistivity n type Zn compensated silicon //Journal AppliedPhysics. -USA, 1974. –V.45, №8. –pp.3988–3995.
5. Yoshikawa T., Morita K., Kawanishi S., Tanaka T. Thermodynamics of impurity elements in solid silicon // Journal of Alloys and Compounds. – Elsevier (Netherland), 2010. –V.490. –pp.31–41.
6. Sachse J.U., Weber J., Lemke H. Palladium–hydrogen related complexes in silicon // Materials Science Forum. - Switzerland,1997. –V.258–263. –pp.307–312.
7. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Ашуров М., Эрдонов М., Саттиев А.Р., Холмедов Х.М., Турсунова Ш.Н. Влияние примесных переципитатов на свойства легированного кремния // Материалы 8–ой Международной конференции «Физика твердого тела»: Сборник тезисов докладов, 23-26 августа, 2004. – Алматы, 2004. –Т.II. –С.129–141.
8. Астров Ю.А., Lynch S.A., Шуман В.Б., Порцель Л.М., Махова А.А., Лодыгин А.Н. Кремний с повышенным содержанием одноатомных центров серы: получение и оптическая спектроскопия // Физика и техника полупроводников. –С.Петербург, 2013. –Т.47, №2. –С.211–215.
9. Krag W.E., Zeiger H.I. Infrared absorption spectrum of sulfur– doped silicon// Physical Review Letters. –USA, 1962. –V.8, №12. –pp.485–487.
10. Зайнабидинов С. Физические основы образования глубоких уровней в кремнии. – Т.: Фан, 1984. –314 с.

11. Woodbury H.H., Ludwig G.W. Spin rezonance of Pd and Pt in silicon // Physical Review.–USA, 1962. –V.126, №2. –pp.446–473.
12. Юнусов М.С., Турсунов Н.А., Махкамов Ш. Исследования фотоемкости в диодах из кремния, легированного палладием // Физика и техника полупроводников. –Ленинград, 1978. –Т.12, №12. –С.2395–2398.
13. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.– Л.: Наука, 1972. –384 с.
14. Турсунов Н.А. Исследование свойств кремния, легированного палладием и рутением.: Дис. канд. физ.–мат. наук, –Ташкент: Институт ядерной физики, 1982. –164 с.
15. Мирзаев А., Махкамов Ш., Турсунов Н.А. Радиационное дефектообразование в кремнии, легированном палладием // Физика и техника полупроводников. –Ленинград, 1988. –Т.22, №7. –С.1177–1180.
16. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Ашуров М., Эрдонов М.Н., Саттиев А.Р., Холмедов Х.М., Нормуродов А.Б. Влияние примесей палладия на поведение структурных дефектов в кремнии и кремниевых p–n –переходах // Материалы 2–ой Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики»: Сборник тезисов докладов, 18–19 ноября, 2004. – Ташкент, 2004. –С. 295–297.
17. Rosier L.L., Sah C.T. Thermal emission and capture of electrons at sulfur centrs in silicon // Solid–State Electronics.-Great Britain, 1971. –V.14, –pp.41–54.
18. Krag W.E., Kleiner W.H., Zeiger H.J., Fishler S. Sulfur donors in silicon–infrared transitions and effects of calibrated uniaxial stress // Journal of the Physical Society of Japan. –Japan, 1966. –V.21, –pp.230–233.
19. Camphausen D.L., James H.M., SladerR.J. Influence of hydrostatic pressure and temperature on the deep donor levels of sulfur in silicon // Physical Review.–USA, 1970. –V.2, №6. –pp.1899–1917.
20. Юнусов М.С., Каримов М., Кочкаров Р.Х., Каримов А.А. Влияние быстрых нейтронов на время жизни не основных носителей в

легированном кремнии // Доклады Академии Наук УзССР. –Ташкент, 1991. - №6. –С. 22–24.

21. Grimmeniss H.G., KlevermanM. Local auger effects at point defects in silicon // Journal of the Physical Society of Japan. –Japan, 1988. –V.49, №6. –pp.615–626.
22. Лебедев А.А., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких уровней, возникающих в кремнии после диффузии серы // Физика и техника полупроводников. –Ленинград, 1983. –Т17, №12. –С.2152–2155.
23. Pensl G., Roos G. Chalcogen double donors in Silicon // Materials Science Forum, -Switzerland,1986. –V.10–12, –pp.911–916.
24. Ludwig G.W. Paramagnetic resonance study of a deep donor in silicon //Physical Review.–USA, 1965. –V.137, №5A. –pp.1520–1530.
25. Юнусов М.С., Каримов М. Растворимость серы в кремнии // Известия Академии Наук Уз ССР, серия физико-математических наук. –Ташкент, 1978. –№2. –С.80–82.
26. Юнусов М.С., Махкамов Ш., Каримов М. Исследование фотоемкости в диодах из Si<S>// Физика и техника полупроводников. – Ленинград, 1976. –Т.10, №5. –С.1015–1017.
27. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Мир, 1965. –457 с.
28. Pantelides S.T., Sah C.T. Theory of localized states in semiconductors. I. New results using and old method // Physical Review B.–USA, 1974. –V10, №2. –pp.621–637.
29. Махмудов А.Ш. Теоретическое исследование электронных состояний дефектных и примесных центров в алмазоподобных полупроводниках.: Автореф. дис. канд. физ.–мат. наук, –Ташкент: Институт ядерной физики, 1979. –20 с.
30. Хакимов З.М. Методы приближения сильной связи для моделирования дефектов и процессов с их участием в неметаллических твердых телах.: Автореф. дис. докт. физ.– мат. наук, –Ташкент: Институт ядерной физики, 1994. –41 с.

31. Lee S., Dow J.D., Sankey O.F. Theory of charge–state splitting of deep levels // Physical Review B.–USA, 1985. –V31, №6. –pp.3910–3914.
32. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Хакимов З.М., Ашуров М., Исматов Е.И., Тищенко В.В. Исследование влияния примесей серебра и цинка на электрические и рекомбинационные свойства кремния // Украинский физический журнал. – Киев, 2003. –Т.48, №2. –С.132–139.
33. Курбанов А.О. Влияние термо– и радиационного воздействия на электрофизические и рекомбинационные свойства кремния, легированного никелем.:Дис. канд. физ.–мат. наук, –Ташкент: Институт ядерной физики, 2007, –117 с.
34. Баграев Н.Т., Мирсаатов Р.М., Половцев И.С., Юсупов А. Цинк в кремнии: фотоиндуцированные реакции // Физика и техника полупроводников.– С.Петербург, 1992. –Т.26, №3. –С.481–490.
35. Саттиев А.Р., Махкамов Ш., Ташметов М.Ю., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М., Сабиров С.С. Исследование времени жизни носителей заряда в кремнии при легировании примесью цинка и серебра // IV Международная научная конференция «Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниковых микро – и наноструктурах», 25–26 мая, 2018. –Фергана, 2018. –С.283–285.
36. Капитонова Л.М., Костина Л.С., Лебедев А.А., Мамадалимов А.Т., Махкамов Ш. Исследование фотоемкости в диодах из Si<Zn> // Физика и техника полупроводников. –Ленинград, 1974. –Т8, №4. –С.694–671.
37. Паршин А.С. Электроны в твердых телах: Учебное пособие по курсу «Физические основы электронной техники» // Красноярск, САА, 1998. – С. 3–90.
38. Якутенков А.А. Физические основы микроэлектроники // Лабораторный практикум. Казанский национальный исследовательский технический университет Казань 2011. –С. 2–37.
39. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Физматлит, 1961. – 462с.

40. Болтакс Б.И., Бахадырханов М.К., Городецкий С.М., Куликов Г.С. Компенсированный кремний.– Л.: Наука, 1972. –124 с.
41. Болотов В.В., Васильев А.В., Двуреченский А.В., Качурин Г.А., Придачин Н.Б., Смирнов Л.С., Стась В.Ф. Вопросы радиационной технологии полупроводников. – Н.: Наука, 1980. –296 с.
42. Генералова В.В., Кишиневская М.Б., Вайншток Б.А. Применение глюкозного дозиметра в качестве стандартного индикатора больших доз γ– излучения // Атомная энергия. – Москва, 1969. –Т.26, №1. –С.31–35.
43. Гук Е.Г., Каманин А.В., Шмидт Н.М., Шуман В.Б., Юрре Т.А. Диффузия легирующих примесей из полимерных диффузантов и применение этого метода в технологии полупроводниковых приборов Обзор // Физика и техника полупроводников. –С.Петербург, 1999. –Т.33, №3. –С.257–269.
44. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Каримов М., Саттиев А.Р., Ашуров М., Эрдонов М., Холмедов Х.М. Двухстадийное легирование кремния изотопами фосфора и серы – 32 // Письма в Журнал технической физики. – С.Петербург, 2008. –Т.34, №13. – С. 69-74.
45. Махкамов Ш., Каримов М., Турсунов Н.А., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М., Муминова Ш.А. Влияние терморадиационного воздействия на структуру и морфологию примесно–дефектных композиций в легированном кремнии // Материалы 10–ая Международная Уральская семинара «Радиационная физика металлов и сплавов»: Сборник тезисов докладов, 25 февраля–03 марта, 2013. –Кыштым, 2013. – С. 86–87.
46. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Саттиев А.Р., Ашуров М., Саидов Р.П. Радиационно-физические процессы, протекающие при ядерной трансмутации кремния, легированного палладием // Материалы международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах»: Сборник тезисы докладов, 10-12 октября, 2007, – Кемерово, 2007. – С. 95-98.

47. Van de Walle C.G., Neugebauer J. Hydrogen in semiconductors // Annual Review of Materials Research.–New York, 2006. –V.36. –pp.179–198.
48. Абдулин Х.А., Горелкинский Ю.В., Мукашев Б.Н., Токмолдин С.Ж. Кластеризация дефектов и примесей в гидрогенизированном монокристаллическом кремнии // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2002. –Т.36, №3, – С.257–268.
49. Александров О.В. Влияние эффекта экранирования на пассивацию дырочного кремния водородом // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2002. –Т.36, №1, –С.24–28.
50. Pearton S.J., Corbett J.W., Stavola M. Hydrogen in Crystalline Semiconductors. Springer–Verlag. -Luxembourg, 2013. –361p.
51. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Каримов М., Зайнабидинов С., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н. Исследование электрофизических свойств и структуры примесно–дефектных комплексов в кремнии, легированном палладием // Труды VI–международной конференции «Радиационно–термические эффекты и процессы в неорганических материалах»: Сборник тезисы докладов, 8-15 августа, 2008. –Томск, 2008. –С.384–388.
52. Махкамов Ш., Каримов М., Турсунов Н.А., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Муминова Ш.А. Влияние водорода на электрофизические свойства кремния, легированного палладием // Вестник Национальный Университет Узбекистана, – Ташкент, 2013. №2/1, –С. 107-109.
53. Феклисова О.В., Ярыкин Н.А., Якимов Е.Б., Вебер Й. Взаимодействие водорода с радиационными дефектами в кремнии p– типа проводимости // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2001. –Т.35, №12, – С.1417– 1422.
54. So L., Ghandhi S.K. The energy levels of palladium in silicon // Solid–State Electronics. - Great Britain, 1977. –V.20, №2. –pp.113–117.
55. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Каримов М., Зайнабидинов С., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М. Исследование электрофизических свойств и структуры примесно–дефектных комплексов в кремнии,

легированном палладием // Известия ВУЗов. Физика. – Томск. 2010. №5, –С.59–63.

56. Заводинский В.Г., Гниденко А.А., Мисюк А., Бак–Мисюк Я. Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2004. –Т.38, №11, –С.1281–1284.
57. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). – М.: Физматлит, 2004. –432 с.
58. Горелкинский Ю.В., Мукашев Б.Н., Абдулин Х.А. Обнаружение низкотемпературной диффузии примесных атомов алюминия в имплантированном водородном кремнии // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 1998. –Т.32, №4, –С.421–428.
59. Makhkamov Sh.M., Karimov M., Zainabidinov S.Z., Tursunov N.A., Sattiev A.R., Erdonov M.N. Radiation induced degradation of zinc doped silicon solar elements // 7–th Evrasian Conference «Nuclear science and ist application»: Book of abstracts, 21–24October, 2014. –Baku, 2014. –pp.184–185.
60. Махкамов Ш., Муминов Р.А., Каримов М., Абдурахманов К.П., Турсунов Н.А., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М. Формирование радиационных дефектов в кремниевых солнечных элементах, легированных цинком // Гелиотехника. – Узбекистан, Ташкент, 2013.-№4, –С.3–9.
61. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Хакимов З.М., Ашуров М., Эрдонов М., Саттиев А. Инженерия радиационных дефектов в стабилизации параметров легированного кремния // Материалы 4– Международной конференции «Ядерная и радиационная физика»: Сборник тезисы докладов, 15-17 сентября, 2003. –Алматы, 2003. – Т.II.–С.170–181.
62. Yakimov E.B., Privezentsev V.V. SEM-SBIC investigation of silicon, compensated by zinc during high temperature diffusion annealing // Journal of Materials Science. – Springer: Berlin, 2008. –V.19. –pp.277–280.

63. Makhkamov Sh., Tursunov N.A., Khakimov Z.M., Ashurov M., Sattiev A.R., Normurodov A.B. Development of method of homogeneous doping of silicon by silver and zinc // 6–th International Conference «Modern problems of nuclear physics»: Book of abstracts,19–22 September, 2006. –Tashkent, 2006. –pp.224–225.
64. Lindroos J., Savin H. Review of light–induced degradation in crystalline silicon solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells, Elsevier.-Netherland, Amsterdam.2016. –V.147, –pp.115–126.
65. Соболев Н.А. Инженерия дефектов в имплантационной технологии кремниевых светоизлучающих структур с дислокационной люминесценцией // Физика и техника полупроводников. –С.Петербург, 2010. –Т.44, №1. –С.3–25.
66. Герасименко Н., Пархоменко Ю. Кремний материал наноэлектроники. Мир материалов и технологий. –М.: Техносфера, 2007. –352 с.
67. Ташметов М.Ю., Каланов М., Махкамов Ш., Умарова Ф.Т., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М. Медь–кислородные нанокристаллиты в монокристаллах кремния легированных медью // Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2018. –Т.20, №2, –С.90–98.
68. Ярыкин Н.А., Weber J. Идентификация медных и медь–водородных комплексов в кремнии // Физика и техника полупроводников. –С.Петербург, 2013. –Т.47, №2. –С.239–243.
69. Феклисова О.В., Якимов Е.Б. Влияние меди на рекомбинационную активность протяженных дефектов в кремнии // Физика и техника полупроводников. –С.Петербург, 2015, –Т.49, №6. –С.732–736.
70. Каримов М., Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Бакиев С.А., Махмудов Ш.А., Саттиев А.Р., Акрамов Ф.С. Формирование примесно–дефектных комплексов меди и их влияние на электрофизические свойства кремния // Известия ВУЗов. Физика. –Томск, 2014. –Т.57, №1, –С.57–62.
71. Бахадирханов М.К., Ортиков И.Б. Малый энциклопедический справочник по полупроводниковым материалам. –Ташкент: ТашГУ, 2006. –199 с.

72. Горелик С.С., Росторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. Приложения. – М.:Металлургия, 1970. – 108 с.
73. Baranski P.I., Gaidar G.P. Peculiarities of thermoannealing in n– Si and n– Ge crystals with oxygen impurity // Semiconductor physics, Quantum electronics and optoelectronics. –Kyiv (Ukraine), 2012. –V.15, №3, –pp.218–222.
74. Фримантл М. Химия в действии. – М.:Мир, 1998. –528с.
75. Pichler P. Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusionin Silicon //Springer–Verlag, -Luxembourg, 2004. –554p.
76. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках новый подход к формированию свойств материалов // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 1998. –Т.32, №5, – С.513–522.
77. Гусев И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2009. –414 с.
78. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Kim K.S. Zero–dimensional, one–dimensional, two–dimensional and three–dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices // Progress in Materials Science.- Elsevier (Netherland, Amsterdam), 2012. –V.57, №4, –pp.724–803.
79. Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gares B., Yin Y., Kim F., Yan H. One–dimensional nanostructures: synthesis, characterization and applications // Advanced Materials, –Germany, 2003. –V.15, №5, –pp.353–389.
80. Махкамов Ш., Каримов М., Турсунов Н.А., Саттиев А.Р., Эрдонов М.Н., Холмедов Х.М., Муминова Ш.А. Влияние облучения на микротвердость легированного кремния // Материалы 10–ая Международная Уральская семинара «Радиационная физика металлов и сплавов»: Сборник тезисов докладов, 25 февраля–03 марта, 2013. –Кыштым, 2013. –С. 87–88.
81. Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Ашуров М., Эрдонов М., Саттиев А. Исследования влияния терморадиационной обработки на состояние примесных центров в кремнии // Материалы международной

конференции «Ядерная и радиационная физика»: Сборник тезисы докладов, 26-29 сентября, 2006, –Алматы, 2006, –С. 385-397.

82. Саидов М.С. Твердые растворы многокомпонентных полупроводниковых соединений с нанодефектами и примесные вольтаические эффекты в фотоэлементах // Гелиотехника. – Ташкент (Узбекистан), 2006.- №4. – С.48–54.

83. Головин Ю.И., Дмитриевский А.А., Сучкова Н.Ю. Структура комплексов, ответственных за радиационно–стимулированное разупрочнения монокристаллов кремния // Физика твердого тела. – С.Петербург, 2006, – Т.48, №2. –С.262–265.

84. Гиоргадзе А.Л., Долгочаев А.А,, Гиоргадзе М.А., Енина Т.А. Влияние примесей переходных металлов на электрофизические свойства, термостабильность и радиационную стойкость кремния // Вестник Воронежского государственного технического университета. – Воронеж, 2007.–Т.3, №11. –С.58–66.

85. Наумова О.В., Смирнов Л.С., Стась В.Ф. Природа центров $E_c$–0,37 эВ и образование высокоомных слоев в Sin –типа проводимости // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 1997. –Т.31, №8. –С.993–997.

86. Жалелов М.А. Влияние гамма–квантов $^{60}$Co на электрофизические свойства кремния, компенсированного радиационными дефектами.: Дис. канд. физ.–мат. наук, –Ташкент: Институт ядерной физики, 2008. –117 с.

87. Привезенцев В.В., Куликаускас В.С., Затекин В.В. Исследование кремния, имплантированного ионами цинка и кислорода, методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –Москва, 2014. - №8. –С.65–72.

88. Pagava T.A., Khocholava D.Z., Maisuradze N.I., Chkhartishvili L.S. Study of recombination and electric properties of p–Si crystals irradiated with electrons // Ukrainian Physical Journal. - Kiev (Ukraine), 2012. –V.57, №5. –pp.525–530.

89. Утамурадова, Ш.Б. Процессы формирования дефектных центров в кремнии.– Т.: Университет, 2018. –183 с.
90. Каримов М., Махкамов Ш., Турсунов Н.А., Махмудов Ш.А., Бегматов К.А., Караходжаев А.К., Садыков А.Х. Кинетика релаксации фотопроводимости в кремнии р– типа, компенсированным атомами фосфора // Известия Вузов, Физика, –Томск, 2009. –Т.52, №5. –С.9–12.
91. Зикриллаев Н.Ф., Аюпов К.С., Сатаров О.Э., Сапарниязова З.М., Асанов Д.Ж. Бинарные кластеры примесных атомов в кремнии // Материалы Республиканской конференции (с участием ученых стран СНГ) «Современные проблемы физики полупроводников», 23-25 ноября, 2011.– Нукус, 2011. –С.109–111.
92. Бахадирханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Нокулов Н., Садыков У.Х., Турди Умар, Аюпов К.С. О концентрации электроактивних атомов элементов переходных групп в кремнии // Электронная обработка материалов. – Кишинев (Молдова), 2005.- №2. –С.86–88.
93. Бахадырханов М.К., Валиев С.А., Насриддинов С.С., Эгамов У. Особенности термических свойств сильно–компенсированного Si<B,Mn> // Неорганические материалы.– Москва, 2009.–Т.45, №11. –С.1291–1293.
94. Саъдуллаев А.Б. Особенности комплексообразования между примесными атомами марганца и кислорода в кремнии // Научный журнал «Молодой учёный». – Казань, 2014. –№12. –С.50–52.
95. Saparniyazova Z.M., Bakhadyrkhanov M.K., Sattarov O.E., Iliev Kh.M., Ismailov K.A., Norkulov N., Asanov D.Zh. Interaction between multiply charged manganese nanoclusters and sulfur atoms in silicon //Inorganic materials. Springer.–Germany, 2012. –Т.48, №4.–С.325–328.
96. Исмайлов К.А., Илиев Х.М., Сапарниязова З.М., Саттаров О.Э., ЗикриллаевХ.Ф. Влияние γ– облучения на свойства кремния с нанокластерами атомов марганца // Материалы Международной конференции,посвященной 80 – летию академика М.С. Саидова

«Фундаментальные и прикладные вопросы физики», 24-25 ноября, 2010. – Ташкент, 2010. –С.210–212.

97. Шуман В.Б., Махова А.А., Астров Ю.А., Иванов А.М., Лодыгин А.Н. О растворимости серы в кремнии// Физика и техника полупроводников. –С. Петербург, 2012. –Т.46, №8. –С.993–994.

98. Утамурадова Ш.Б., Олимбеков З.О. Исследование особенностей образования глубоких центров в кремнии с примесью платины // Международный научный журнал «Наука и мир». –Москва, 2018. –Т.1, №11. –С.31–32.

99. Садуллаев А.Б. Состояние примесных атомов с глубокими уровнями в полупроводниках в условиях сильной компенсации // Научный журнал «Молодой учёный». –Чита, 2011. –Т.1, №12. –С.48–50.

100. Makhkamov Sh., Karimov M., Khakimov Z.M., Odilova N.Dj., Makhmudov Sh.A., Kurbanov A.O., and Begmatov K.A. Interaction of deep impurities with radiation defects in n–Si at γ–irradiation // Radiation effects and defects in solids. –Berlin, 2005. –V.160, №8. –pp.349–356.

101. Macdonald D., Geerligs L.J. Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p– and n–type crystalline silicon // Applied Physics Letters. –USA, 2004. –V.85, №18, –pp.4061–4063.

102. Коршунов Ф.П., Медведева И.Ф., Мурин Л.И., Маркевич В.П. Влияние предварительных высокотемпературных обработок на образование и отжиг радиационных дефектов в кристаллах кремния *n*–типа //Неорганические материалы. – Москва, 2007. –Т.43, №11. –С.1287–1294.

103. Каримов М. Радиационно–физические процессы в компенсированном кремнии.: Автореф. дис. док. физ.–мат. наук, –Ташкент: Институт ядерной физики, 2001. –41 с.

104. Варенцов М.Д., Гайдар Г.П., Долголенко А.П., Литовченко П.Г. Влияние облучения и отжига на термическую стабильность радиационных дефектов в кремнии // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков, Украина. 2010. № 5. –С.27–35.

105. Зайнобидинов С., Далиев Х., Акбаров А. Влияние γ– облучения на электрофизические свойства кремния, легированного редкоземельными элементами // Материалы конференции «Физика в Узбекистане», 27–28 сентября, 2005. – Ташкент, 2005. –С.73–74.
106. Назыров Д.Э. Исследование диффузии, растворимости и электрических свойств гадолиния в кремнии // Электронная обработка материалов. – Кишинев (Молдова), 2006. - №6, –С.76–79.
107. Махкамов Ш., Каримов М., Турсунов Н., Хугаев А., Саттиев А.Р., Холмедов Х., Махмудов Ш., Умарова Ф.Т., Эрданов М.Н. Решение системы кинетических уравнений для описания взаимодействия дефектных состояний в легированных полупроводниках // Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2014. –Т.16, №4, –С.265–270.
108. Karimov M., Machkamov Sh., Tursunov N.A., Bakiev S.A., Machmudov Sh.A., Sattiev A.R., Akramov F.S. Formation of copper impurity–defect complexes and their impact on electrical properties of silicon // Russian Physics Journal. – New York, 2014. –V.53, №1. –pp.63–68.
109. Маделунг Э. Математический аппарат физики.–М.: Наука, 1968. –618 с.
110. Эльстольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисления.– М.: Наука, 1969. –424 с.
111. Spitsyn A.V. Kinetics of vacance impurity complexes build up in semiconductors during irradiation // Crystall Lattice Defects. –New York, 1971. №2. –pp.121–123.
112. Махкамов Ш., Хугаев А., Турсунов Н.А., Каримов М., Умарова Ф.Т., Нормуродов А.Б., Саттиев А.Р. Радиационно – стимулированная рекомбинация дефектов в полупроводниках // Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2014. –Т.16, №3, –С.214–218.
113. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.Радиационная физика полупроводников. - К.: Наукова думка, 1979. –335 с.
114. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов.– М.: Наука, 1969. –228 с.
115. Бояркина Н.И., Смагулова С.А. Зависимость температуры отжига

диуглерода в облученном n–Si от концентрации кислорода в кристалле // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2004. –Т.38, №5, – С.513–515.

116. Никитина А.Г., Зуев В.В. Бистабильные амфотерные центры в полупроводнике // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2008. –Т.42, №2, –С.141–146.

117. Александров О.В., Криворучко А.А. Обратная диффузия примеси по механизму вытеснения в процессе гетерирования // Физика и техника полупроводников. – С.Петербург, 2007. –Т.41, №9. –С.1066–1073.

118. Махкамов Ш. М., Умарова Ф.Т., Хугаев А.В., Саттиев А.Р., Нормуродов А.Б., Холмедов Х.М. О модели радиационно – стимулированной рекомбинации вакансий с примесями в полупроводниках с учетом обратных реакций их взаимодействия с междоузельными атомами // Узбекский физический журнал. –Ташкент, 2015. –Т.17, №5, –С.295–300.

119. Головин Ю.И., Дмитриевский А.А., Пушнин И.А., Сучкова Н.Ю. Обратимое изменение микротвердости кристаллов Si, вызванное малыми дозами облучения электронами // Физика твердого тела. – С.Петербург, 2004. –Т.46, №10. –С.1790–1792.