

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

КРАЙЧИНСЬКИЙ АНАТОЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

НЕРІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ В КРЕМНІІ І ГЕРМАНІІ
ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ ЕЛЕКТРОННОМУ ОПРОМІНЮВАННІ

(01.04.07 - фізика твердого тіла)

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико - математичних наук

Київ - 1994



Робота виконана в Інституті фізики АН України

Офіційні опоненти: доктор фізико - математичних наук,
професор Баранський П.І.;
доктор фізико - математичних наук,
професор Третяк О.В.;
доктор фізико - математичних наук
Данильченко Б.О.

Провідна організація - Інститут ядерних досліджень
АН України

Автореферат розіслано " 11 " 05 _____ 1994 р.

Захист дисертації відбудеться " 16 " 06 _____ 1994 р.
в 15⁰⁰ годин на засіданні Спеціалізованої Вченої Ради
D 016.04.01 при Інституті фізики АН України (252650,
МСП, Київ - 22, пр. Науки, 46)

Із дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
фізики АН України

Вчений секретар Спеціалізованої Ради
кандидат фіз. - мат. наук

 В.А. Ішук

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

7В-50.071

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Застосування напівпровідникових приладів в полях іонізуючого випромінювання та упровадження методів радіаційної фізики в технологію виробництва напівпровідникових приладів та інтегральних схем тісно пов'язані з дослідженнями механізмів утворення та стабільності радіаційних дефектів в напівпровідникових кристалах. В якості дефектоутворюючого іонізуючого випромінювання використовуються гама-кванти, прискорені електрони, α -частки, іони, випромінювання в реакторі. Найбільш плідним з точки зору вивчення фізики процесів утворення та віддалу радіаційних дефектів є опромінювання кристалів прискореними електронами не дуже високих енергій, коли найпростіші радіаційні дефекти - пари Френкеля утворюються в помітній кількості за зручний час опромінювання, а для утворення розупорядкованих областей енергія є малою. Це енергії електронів від $\sim 0,5$ МеВ до декількох МеВ. Сюди можна віднести і опромінювання гама-квантами ^{60}Co (середня енергія комптоновських електронів $\sim 0,7$ МеВ), але електронне опромінювання більш зручне в використанні, дозволяє вживати простішу криогенну апаратуру, а в деяких випадках і проводити вимірювання характеристик кристалів при опромінюванні. Введення тільки найпростіших радіаційних дефектів може дозволити прослідкувати їх подальшу долю: міграцію, взаємодію з атомами домішок, утворення і зникнення вторинних радіаційних дефектів, тобто, комплексів вакансій або міжвузлових атомів з атомами домішок,

трансформацію одних точкових дефектів в інші.

В цьому напрямку - вивченні процесів утворення та трансформації точкових радіаційних дефектів - отримано велику кількість експериментальних і теоретичних результатів, значна частина яких опрацьована та опублікована в монографіях.

Зокрема, досліджено процеси взаємодії високоенергетичних електронів з кристалами, знайдено основні типи радіаційних дефектів в кремнії та деяких інших напівпровідниках, електронні рівні цих дефектів в забороненій зоні кристала, встановлено температурні діапазони існування основних первинних та вторинних дефектів, побудовані теорії кінетичних реакцій взаємодії первинних дефектів з атомами домішок та між собою, встановлено параметри термічного відгалуження основних дефектів, вивчено вплив багатьох типів дефектів на фізичні характеристики кристалів.

В той же час, деякі принципові моменти були недостатньо вивчені і проаналізовані або лишилися поза увагою дослідників. Крім того, з розвитком досліджень і накопиченням їх результатів з'явилися нові питання, для відповіді на які потрібні були зусилля і час. Сюди можна віднести проблему міграції первинних радіаційних дефектів - вакансій та міжвузлових атомів, особливо останніх, які характеризуються надзвичайною рухливістю навіть при температурі рідкого гелію; залежність процесів утворення дефектів від умов при опромінюванні (температура зразків, інтенсивність опромінювання); вплив іонізації кристала на стабільність радіаційних дефектів та взаємодію нерівноважних носіїв заряду і радіаційних дефектів та інше.

Бажання отримати відповіді на ці та деякі інші проблемні питання або хоча б наблизитися до розуміння суті процесів і визначило мету роботи. Зокрема, проведення систематичних досліджень процесів утворення радіаційних дефектів в широкому температурному діапазоні - від температури рідкого гелію до кімнати при опромінюванні електронними потоками різних інтенсивностей - від $5 \cdot 10^{13}$ до $1,5 \cdot 10^{18}$ ел./см²с дозволило б створити базу експериментальних даних і на її основі побудувати моделі процесів. Крім того, при проведенні досліджень необхідно врахувати, що опромінювання напівпровідників приводить як до утворення дефектів кристалічної ґратки, так і до збудження електронної та фононної підсистем кристала. Використання при цьому імпульсного опромінювання дозволяє розділити в часі процеси, які пов'язані зі збудженням кристала, та процеси релаксації збуджень, а в деяких випадках розділити також процеси первинного дефектоутворення (взаємодія прискорених електронів з атомами кристалічної ґратки та утворення пар Френкеля) і вторинного (міграція вакансій та міжвузлових атомів і взаємодія їх з атомами домішок). Тобто, проведення досліджень при імпульсному опромінюванні в принципі дозволяє отримати міграційні параметри вакансій та міжвузлових атомів в умовах збуджених електронної та фононної підсистем кристала.

Найкраще для дослідження утворення та трансформації дефектів вибрати найбільш вивчені напівпровідники - германій та кремній, для яких існує достатньо довідкової літератури і для яких можливі типи радіаційних дефектів є відомими. При цьому дефекти досліджені лише в кремнії, так що

можна говорити лише про кремній, тому що в германії природа дефектів надійно не встановлена.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ.

1. Розроблено метод визначення часу життя вакансій та міжвузлових атомів із вимірювання рекомбінаційних характеристик кристалів при опромінюванні їх поодинокими імпульсами прискорених електронів. При цьому встановлено, що коефіцієнти дифузії вакансій та міжвузлових атомів при кімнатній температурі в умовах високого рівня іонізації кристалів кремнію не менші від 10^{-6} см²/с.

2. Вперше отримано експериментальні залежності ефективностей утворення дефектів в кремнії та германії при температурі рідкого азоту та кімнатній для випадку опромінювання зразків електронами високих енергій в широкому діапазоні інтенсивностей опромінювання. Встановлено, що при збільшенні інтенсивності опромінювання ефективність утворення дефектів спочатку спадає, а потім зростає. При цьому перепад ефективностей може досягати двох порядків.

3. Вперше отримано експериментальну залежність ефективності утворення дефектів від температури зразків при електронному опромінюванні в широкому діапазоні температур (10-300К). Встановлено, що ефективність є немонотонною функцією температури з максимумом в n-Si при 60К і мінімумом в p-Si при ~ 120К. Встановлено також, що для всього температурного діапазону має місце рівність концентрацій дефектів вакансійного та міжвузлового типів.

4. Вперше показано, що в діапазоні 10-300К міжвузлові

атоми кремнію взаємодіють з атомами домішок завжди в зарядовому стані "+".

5. Запропонована модель наддалекої міграції власних міжвузлових атомів в кремнії при низькій температурі. Показано, що при гальмуванні в кристалічній ґратці "гарячих" атомів можливий перехід їх в солітонний стан, в якому вони рухаються до моменту розсіювання на атомах домішок.

6. Запропонована методика визначення функції розподілу генетичних (утворених із одного вузла ґратки) пар Френкеля по відстанях між вакансією та міжвузловим атомом і отримано її аналітичний вид.

7. Побудована термодинамічна теорія прискорення відпалу радіаційних дефектів в напівпровідниках під впливом зовнішнього іонізуючого випромінювання.

8. Розроблена теорія захоплення дефектів фононним потоком, який спричинений градієнтом температури в напівпровідниках.

ПОЛОЖЕННЯ, ЯКІ ВІНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ.

1. Запропонований та апробований метод визначення часу життя вакансій та міжвузлових атомів із кінетики нерівноважної провідності напівпровідників при опромінуванні їх поодинокими імпульсами електронів високих енергій. Визначені з допомогою методу мінімальні величини коефіцієнтів дифузії вакансій та міжвузлових атомів при кімнатній температурі в умовах високого рівня іонізації кристала.

2. Експериментальна залежність ефективності утворення

дефектів в n-Ge і n-Si від інтенсивності електронного опромінювання в діапазоні $5 \cdot 10^{13}$ - $1,5 \cdot 10^{18}$ ел./см²с при температурі рідкого азоту та кімнатній, де встановлено, що при збільшенні інтенсивності опромінювання ефективність утворення дефектів спочатку зменшується, а потім збільшується. При цьому перепад ефективностей в n-Ge при температурі рідкого азоту досягає двох порядків.

3. Експериментальна залежність ефективності утворення дефектів від температури в діапазоні 10-300К, яка є немонотонною функцією температури з максимумом в n-Si при 60К і з мінімумом в n- і p-Si при ~ 120 К.

4. Експериментально встановлений факт температурного збігу максимуму ефективності утворення дефектів в n-Si і максимального часу залипання нерівноважних носіїв заряду.

5. Експериментально встановлена рівність концентрацій дефектів вакансійного та міжвузлового типів для всього досліджуваного температурного діапазону.

6. Експериментально встановлений факт, що міжвузловий атом кремнію взаємодіє з атомами домішок в діапазоні 10-300К завжди в зарядовому стані "+".

7. Модель надалекої міграції власних міжвузлових атомів в кремнії при низькій температурі, яка базується на тому, що при гальмуванні в кристалічній ґратці "гарячих" атомів можливий перехід останніх в солітонний стан.

8. Методика визначення функції розподілу генетичних пар Френкеля по відстанях між вакансією та міжвузловим атомом і знайдений аналітичний вид цієї функції

$$f(r_{VI}) = \frac{B}{r_{VI}^2} \exp\left(-\frac{r_{VI}}{r_0}\right),$$

де B і r_0 - сталі.

9. Термодинамічна теорія прискорення відпалу радіаційних дефектів в напівпровідниках під впливом зовнішнього іонізуючого випромінювання.

10. Теорія захоплення дефектів фононним потоком, який спричинений градієнтом температури в напівпровідниках.

Достовірність результатів, наведених в дисертації, забезпечується їх відтворюваністю і підтверджується в ряді випадків отриманням подібних експериментальних результатів в роботах інших авторів та визнанням ними запропонованих і розроблених нами моделей процесів дефектоутворення.

Наукова та практична цінність роботи полягає в тому, що ряд експериментальних та теоретичних результатів отримано вперше і вони можуть бути використані при подальших дослідженнях процесів утворення та відпалу дефектів і впливу на перебіг цих процесів зовнішнім збудженням електронної та фононної підсистем кристалічних напівпровідників, а також при розробці методів керування властивостями напівпровідників і приладів на їх основі.

Так, результати, наведені в розділі I, дозволяють більш коректно отримувати рекомбінаційні параметри і безпосередньо в процесі опромінювання.

Запропонований метод визначення часу життя вакансій та міжвузлових атомів (розділ 2) може дозволити розкрити природу надзвичайної рухливості вакансій та міжвузлових атомів при іонізуючому опроміненні напівпровідників, модель солітонного стану міжвузлових атомів - по новому глянути на природу дифузії атомів в кристалах.

Результати із залежності ефективності утворення дефектів від інтенсивності опромінювання та температури зразків при опроміненні (розділи 3 і 4) дозволили відмовитись від моделі неконтрольованих стоків для вакансій та міжвузлових атомів. Запропонована ж модель ефективності дефектоутворення, яка оснований на аналізі процесів анігіляції та дисоціації пар Френкеля, пояснює унікальні експерименти по опромінюванню кремнію в електронному мікроскопі при температурі, вищій 1000К, а також може дозволити прогнозувати зміну властивостей напівпровідників в залежності від умов опромінювання (енергія часток, інтенсивність, температура) та властивостей матеріалів (тип і концентрація легуючих домішок).

Захоплення атомів фононним потоком при наявності градієнта температури (розділ 6) може бути використане для аналізу багатьох експериментальних результатів і технологічних процесів, в яких має місце збудження фононної підсистеми неметалевих кристалів (іонна імплантація, відпал аморфних шарів, вирощування кристалів та інше).

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались на Міжнародних конференціях: Damage and defects in semiconductors, London (1973), Energy pulse modification

semiconductors and relative materials, Dresden (1984), Конференція з радіаційного матеріалознавства, Алушта (1990), Всесоюзних конференціях з питань радіаційних дефектів в неметалевих кристалах: Мінськ (1972), Київ (1974), Севастополь (1976), Баку (1980), Звенигород (1981), Харків (1982), Ташкент (1984), I-я Міжреспубліканській конференції республік Середньої Азії та Казахстану, Самарканд (1991), I-я Національній конференції "Дефекти в напівпровідниках", Санкт-Петербург (1992), на більшості щорічних робочих семінарів в Новосибірську (1974-1992) та в Києві (1975-1992).

Авторські оригінальні результати, які були використані при написанні дисертації, повністю містяться в 24 публікаціях, список яких наведено в кінці автореферату.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків і списку літератури. Вона викладена на 182 сторінках машинописного тексту, до якого включено 35 малюнків, бібліографія із 165 найменувань.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ включає загальну характеристику роботи, обґрунтування актуальності теми, визначення головної задачі та цілей дослідження, сформулювання положень, які виносяться на захист, коротко описана структура роботи.

Розділ I. Нерівноважні носії заряду при опромінюванні кристалів потужними електронними імпульсами.

Наведені дослідження особливостей кінетики нерівноважних

носіїв заряду в n-Si, збуджених потужними поодинокими імпульсами електронів (енергія електронів 2 MeV, довжина імпульсів 3,7 нс, амплітуда імпульсів $\leq 7 \cdot 10^{18}$ ел./см²с). Зразки n-Si з концентрацією рівноважних електронів при кімнатній температурі $\sim 10^{14}$ см⁻³ і товщиною 1 мм використовувались в якості бази дифузійного p-n - переходу. До такого переходу під час опромінювання була прикладена обернена напруга. Вимірювалась змінна частина напруги, яка виділялась на навантажувальному опорі, включеному послідовно зі зразком. Криві спаду нерівноважної провідності показують, що при збільшенні дози опромінювання зменшується часовий інтервал існування додаткової провідності і збільшується кут нахилу прямих $\ln \Delta n = f(t)$ до осі часу. Аналіз показує, що із можливих механізмів спаду нерівноважної провідності (концентрації нерівноважних носіїв) слід залишити тільки рекомбінацію електронів і дірок в об'ємі бази. При цьому мають місце як лінійна рекомбінація, так і Оже - рекомбінація. Часова залежність концентрації нерівноважних носіїв заряду Δn після закінчення електронного імпульсу описується формулою

$$\Delta n = \frac{\Delta n_m \exp(-t/\tau)}{\left[1 + \gamma_n \tau \Delta n_m^2 [1 - \exp(-2t/\tau)] \right]^{1/2}} \quad (1)$$

де Δn_m - концентрація електронів в базі на момент закінчення електронного імпульсу, τ і γ_n - сталі лінійної та Оже - рекомбінації. Змінюючи умови опромінювання (інтенсивність і дозу) можна отримувати або сталу лінійної рекомбінації, або сталу Оже - рекомбінації для електронів, або іонізаційні втрати (через визначення Δn_m), або ефективність утворення

дефектів. Так, стала Оже - рекомбінації для електронів, отримана запропонованим методом, $\gamma_n \approx 4 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{с}$, що не протирічить відомим результатам, які були отримані іншими методами. Таким чином, запропоновано метод вивчення деяких властивостей напівпровідників в процесі опромінювання, який було застосовано в наступних дослідженнях.

Розділ 2. Нерівноважні дефекти.

В § 2.1 подано стислий огляд літературних даних, в якому головну увагу приділено характеристикам основних радіаційних дефектів в досліджуваних матеріалах. Далі (§ 2.2) йде опис запропонованого в роботі методу визначення часу життя первинних радіаційних дефектів від моменту закінчення електронного імпульсу до утворення вторинних радіаційних дефектів. Суть методу наступна. При опромінуванні за час електронного імпульсу утворюються як вакансії та міжвузлові атоми, так і нерівноважні носії. Вакансії та міжвузлові атоми можуть рухатись в об'ємі кристала і взаємодіяти з атомами домішок, утворюючи вторинні дефекти. При цьому темп лінійної рекомбінації нерівноважних носіїв визначається як концентрацією, так і типом утворюваних дефектів. Аналіз кривих спаду нерівноважної концентрації носіїв може вказати час, коли утворення вторинних дефектів вже закінчено. Методично експеримент проводився так : спочатку зразок опромінювався одним імпульсом порівняно невеликої амплітуди, так щоб умова високого рівня іонізації кристала виконувалась ($\Delta n, \Delta p \gg n_0, p_0$), але щоб доза опромінювання за час дії одного і навіть десятка імпульсів була незначною, тобто, щоб можна було говорити про сталу лінійної рекомбінації для вихідного зразка

(тест - імпульс); потім йшов дефектоутворюючий імпульс на порядки більшої амплітуди; наступним знову був тест - імпульс. Використовувались зразки n-Si двох типів з концентрацією фосфору $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, вуглецю $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ і кисню $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Такий вибір зразків дозволяв керувати спектром основних рекомбінаційних дефектів, утворюваних при опромінюванні. В першому випадку (збагачені киснем кристали) це були А-центри (вакансія + атом кисню), в другому - А-центри та дефекти C_1C_B (утворені за схемою : $Si_1 + C_B \rightarrow C_1; C_1 + C_B \rightarrow C_1C_B$). Порівняльний аналіз кривих спаду нерівноважної провідності показав, що вторинні радіаційні дефекти, як вакансійного, так і міжвузлового типів при кімнатній температурі утворюються за час, що не більший 20 нс після закінчення електронного імпульсу. За цей часовий інтервал концентрація нерівноважних носіїв залишалась високою в порівнянні з рівноважною. Тобто, рух вакансій та міжвузлових атомів відбувався в умовах високого рівня іонізації кристала. При відомій концентрації атомів домішки, яка захоплює вакансії або міжвузлові атоми, можна оцінити нижню межу коефіцієнтів дифузії первинних дефектів в цих умовах. Виявилось, що $D_V, D_1 \geq 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Це на порядки більше, ніж було відомо для рівноважних по електронній підсистемі умов (С.Н.Єршов, 1977 р.).

В § 2.5 наведено результати досліджень одного із найзагадковіших ефектів радіаційної фізики - наддалекої міграції власних міжвузлових атомів в кремнії при температурі рідкого гелію. Коротко описані приклади основних моделей цього ефекту. Це звичайний активований рух, але чомусь з аномально

малою енергією активації руху (Л.С.Смирнов, 1977 р.), рух гантельної конфігурації, коли два атоми кремнію знаходяться в одному вузлі ґратки (А.Б.Герасимов, 1979 р.), велетенське радіаційне прискорення квантової дифузії (М.І.Клінґер, 1977 р.), іонізаційний механізм міграції, який ґрунтується на інверсії потенціального рельєфу при зміні зарядового стану міжвузлового атома (Б.Л.Оксенґендлер, 1971 р., J.C.Bourgoin, J.W.Corbett, 1972 р.), квазімолекулярна модель міграції атома, вбудованого в ланцюжок вузлових атомів ґратки (В.Л.Вінецький, Л.П.Годенко, 1986 р.). Підставою для всіх вищеназваних моделей було припущення, що атом вже знаходиться в тепловій рівновазі з кристалічною ґраткою в досить глибокій потенціальній ямі, і тому потрібно було тільки знайти причини його надзвичайних міграційних властивостей в цьому стані.

Відомо, що атом, вибитий із вузла кристалічної ґратки, має кінетичну енергію, яка значно перевищує теплову. Нами зроблено аналіз переходу міжвузлового атома, що охолоджується, в стан з від'ємною потенціальною енергією. Показано, що якщо має місце нерівність

$$\frac{d}{R} < \frac{1}{C} \left(\frac{kT}{M} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

де d - відстань між найближчими міжвузловими позиціями, R - радіус пружного включення, в центрі якого знаходиться міжвузловий атом масою M , C - швидкість звуку, тобто, якщо атом проходить відстань d швидше, ніж завершиться процес формування потенціальної ями, то рух міжвузлового атома може бути описаний нелінійним рівнянням Шредінґера. В одновірному наближенні його розв'язком буде солітон. В солітонному стані атом може рухатись без втрат енергії до розсіювання на атомах

домішки.

Розділ 3. Залежність ефективності утворення радіаційних дефектів від інтенсивності електронного опромінювання.

При температурі рідкого азоту і кімнатній вимірювалась ефективність утворення компенсуючих або рекомбінаційних дефектів, тобто, концентрація дефектів, утворених одним високоенергетичним електроном, в n-Si і n-Ge в широкому діапазоні амплітуд електронних імпульсів - від $6 \cdot 10^{13}$ до $1,5 \cdot 10^{18}$ ел./см²с. Встановлено, що зі збільшенням інтенсивності опромінювання ефективність утворення дефектів спочатку спадає, а потім зростає. При цьому перепад ефективностей може досягати двох порядків. Наприклад, в n-Ge (87K) при збільшенні інтенсивності від $1,1 \cdot 10^{15}$ до $4,1 \cdot 10^{17}$ ел./см²с ефективність утворення дефектів зростає від 0,013 до $1,3 \text{ см}^{-1}$.

Запропоновано модель утворення дефектів. В умовах експерименту фіксуються тільки вторинні радіаційні дефекти, тобто, комплекси вакансій або міжвузлових атомів з атомами домішок. Зроблено припущення, яке було підтверджене результатами наступного розділу, що ефективність утворення дефектів визначається ймовірністю дисоціації пар Френкеля. Пари анігілюють тоді, коли їх компоненти (вакансія та міжвузловий атом) знаходяться в протилежних зарядових станах, а відстань між компонентами є меншою за радіус захоплення r_3 , який визначається із рівності електростатичної енергії компонентів та їх теплової енергії. При цьому треба

враховувати можливість екранування взаємодії компонентів пар Френкеля носіями заряду. Вперше звернув на це увагу В.М.Кошкін (1979 р.).

При виконанні вищезазначених умов ефективність утворення дефектів може бути визначена наступною формулою

$$\frac{\partial N}{\partial \Phi} = \lambda \left[\int_0^{r_3} (1 - W_A) 4\pi r^2 f(r) dr + \int_{r_3}^{\infty} 4\pi r^2 f(r) dr \right], \quad (3)$$

де λ - число пар Френкеля, утворених одним електроном на одиничній довжині його пробігу, W_A - ймовірність знаходження компонентів пари Френкеля в протилежних зарядових станах, $f(r)$ - функція розподілу пар Френкеля по відстанях між вакансією та міжвузловим атомом. Змінюючи r_3 збільшенням або зменшенням концентрації носіїв заряду, можна змінювати і величину $\partial N / \partial \Phi$. Таким чином, із результатів експериментів із залежності ефективності утворення дефектів від інтенсивності опромінювання (міняється концентрація нерівноважних носіїв заряду) або концентрації легуючої домішки (міняється рівноважна концентрація носіїв) отримуємо можливість знайти $f(r)$. Дійсно, якщо знехтувати залежністю W_A від r_3 і взяти похідну від (3) по r_3 , отримуємо

$$\frac{\partial}{\partial r_3} \left(\frac{\partial N}{\partial \Phi} \right) = - 4\pi W_A \lambda r_3^2 f(r_3). \quad (4)$$

Такі експериментальні дані (власні та з літературних джерел) були опрацьовані і отримано графіки функцій $f(r)$ для кременію і германію. Крім того, виявилось, що можна витримати умови експерименту такі, щоб мати можливість знайти аналітичний вигляд функції. Було встановлено, що в діапазоні

Інтенсивностей опромінювання поодинокими електронними імпульсами 10^{17} - 10^{18} ел./см²с ефективність утворення дефектів лінійно залежить від інтенсивності J_e . Якщо в цьому ж діапазоні радіус захоплення апроксимувати функцією $r_3 \approx a + \ln(\Delta n)$, де $\Delta n \sim J_e$, то знаходимо

$$f(r) = \frac{B}{r^2} \exp\left[-\frac{r}{r_0}\right], \quad (5)$$

де B і r_0 - сталі. Така функція, як одна з модельних, була використана В.Л.Вінецьким і І.І.Ясковцем (1972 р.) при обчислюванні швидкості анігіляції вакансій та міжвузлових атомів.

Розділ 4. Температурна залежність ефективності утворення дефектів.

Наведено експериментальні результати із температурної залежності ефективностей утворення дефектів в кремнії при електронному (1 MeV) опромінюванні в діапазоні 10 - 300К. Встановлено, що ефективність утворення дефектів є немонотонною функцією температури з максимумом при 60К в n-Si і мінімумом при ~ 120К в p-Ge. Визначені основні типи вторинних радіаційних дефектів, які утворюються при опромінюванні, та встановлено, що для всього досліджуваного температурного діапазону має місце рівність концентрацій вторинних дефектів вакансійного та міжвузлового типів. Це можливо тільки за умови, якщо їх ефективність утворення визначається процесом дисоціації пар Френкеля.

Досліджено співвідношення концентрацій дефектів міжвузлового типу - атомів бору в міжвузловому стані та атомів вуглецю в міжвузловому стані. Враховуючи той факт, що для їх

утворення міжвузлові атоми кремнію взаємодіють з вузловими атомами бору, які знаходяться у від'ємному зарядовому стані, і вузловими атомами вуглецю, які є нейтральними, показано, що власний міжвузловий атом в кремнії завжди знаходиться в позитивному зарядовому стані.

Температурна залежність нерівноважної провідності при імпульсному опромінюванні та залежність ефективності утворення дефектів від інтенсивності опромінювання показують, що процеси анігіляції та дисоціації пар Френкеля визначаються станом збудження електронної підсистеми кристала. При цьому зауважено, що співпадають температурні положення максимуму ефективності утворення дефектів в n-Si (60K) та максимального затягування нерівноважної провідності, спричиненої ефектом "залипання" нерівноважних носіїв заряду.

На основі моделі і функції розподілу пар Френкеля $f(r)$, описаних в третьому розділі, отримано формулу для температурної залежності ефективності утворення дефектів при $T \geq 120K$:

$$\frac{\partial N}{\partial \Phi} = \lambda \frac{\exp(-T_0/T) + \exp(-T_0/T_m)}{1 - \exp(-T_0/T_m)}, \quad (6)$$

де T_0 і T_m - сталі, які залежать від умов проведення експерименту (енергія електронів, інтенсивність опромінювання, концентрація легуючої домішки). Аналіз (6) показує, що при варіюванні T_m за рахунок енергії дефектоутворюючих електронів може виникнути ситуація, коли T_m буде дорівнювати температурі зразків T при опромінюванні. При цьому $\partial N / \partial \Phi$ прямує до нуля, а результат експерименту може пояснюватись як знаходження порогової енергії утворення

дефектів при даній температурі. Тому слід, мабуть, зробити повторний аналіз експериментів по визначенню порогової енергії утворення радіаційних дефектів.

Розділ 5. Взаємодія нерівноважних носіїв заряду і вторинних радіаційних дефектів.

Наведено результати досліджень процесу відпалу дефектів в германії, опроміненому електронами (1 MeV), в діапазоні температур 85 - 350K. Використовувались зразки n-Ge, легovanого сурмою (вихідні концентрації рівноважних електронів $\sim 10^{12}$, 10^{14} і $1,6 \cdot 10^{15}$ см⁻³), та p-Ge з концентрацією галію $4,4 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Опромінювання зразків і вимірювання ефекту Гола проводилось в азотному кристаті. При великій дозі опромінювання ($2,25 \cdot 10^{16}$ ел./см²) провідність n-Ge була компенсована, так що опір зразків при температурі проведення вимірів (85K) став значно більший, ніж максимально можливий для вимірювання використовуваним диференціальним методом на змінному струмі. Однак, після короткочасної (~ 2 хвилини) іонізації кристала електронами допорогової енергії (0,25 MeV) з'являлась незначна провідність p-типу. Ця нерівноважна провідність при 85K трималась протягом багатьох годин.

В p-Ge концентрація рівноважних дірок після опромінювання не набагато відрізнялась від її вихідного значення, так що складалось враження, що ефективність утворення радіаційних дефектів в p-Ge набагато менша, ніж в n-Ge.

Ізохронний відпал дефектів проводився в двох режимах : темновий і з одночасним опромінюванням зразків допороговими електронами. При відпалі зразків p-Ge до $T \approx 150K$ концентрація

носіїв заряду різко зменшилась, що свідчить про введення опромінюванням значної концентрації дефектів. Оцінка показує, що ефективності утворення дефектів в р- і n-Ge приблизно однакові.

Порівняння кривих відпалу темного і в умовах іонізації дозволило встановити, що при темновому відпалі в діапазоні температур 160 - 200К, а в умовах іонізації в діапазоні 100 - 130К відпалюються власні дефекти кристалічної ґратки. Це впливає з того, що названі стадії відпалу однакові як в кристалах n-Ge з різними концентраціями лежучої домішки, так і в р-Ge. Всі інші стадії відпалу можна лише характеризувати як утворення і трансформація вторинних радіаційних дефектів. Крім того, в найбільш легованих кристалах n-Ge має місце повернення до електронної провідності після відпалу при $T > 300\text{K}$.

Досліджено ефект залишкової фотопровідності, який має місце в діапазоні 100 - 270К як в компенсованих опромінюванням зразках n-Ge, так і в опроміненних зразках р-Ge. Він полягає в тому, що після темного відпалу зразків їх провідність зменшується, а внаслідок опромінювання при 85К допороговими електронами (або світлом з енергією, яка більша від ширини забороненої зони кристала) провідність підвищується. Максимальний перепад концентрації носіїв заряду в р-Ge зростає зі збільшенням дози опромінювання. В діапазоні 100 - 150К процеси зменшення концентрації дірок внаслідок темного відпалу та повернення її до вихідного значення можна повторювати багаторазово. Тепер відомо, що такий ефект може мати місце при наявності бістабільних дефектів, для яких

перехід між різними конфігураціями утруднений енергетичним бар'єром.

Загальний ефект, який найбільш чітко проявляється для стадії темного відпалу 160 - 200К, це прискорення відпалу в умовах іонізації кристала. Розглянута термодинаміка такого прискорення відпалу. Показано, що зниження або підвищення температури відпалу дефектів при іонізації кристала T^1 в порівнянні з температурою темного відпалу T^T можна записати наступною формулою :

$$\frac{T^1}{T^T} = 1 + \frac{\mu_e}{\mu_D} \frac{\partial n}{\partial N_D} \quad (7)$$

де μ_e і μ_D - хімпотенціали носіїв заряду і дефектів, $\partial n / \partial N_D$ - приріст концентрації носіїв заряду при відпалі одного дефекту. Знак похідної визначає напрямок температурного зсуву відпалу.

В § 5.3 наведено результати вивчення рекомбінаційних властивостей бістабільного дефекту C_{1S} в умовах опромінювання зразків n-Si поодинокими імпульсами електронів (енергія 3 МеВ, довжина імпульсів 3.7 нс) великої амплітуди. Показано, що при амплітуді електронних імпульсів $\leq 10^{15}$ ел./см²с дефект знаходиться в одній конфігурації і не впливає на темп рекомбінації носіїв заряду, а при амплітуді імпульсів, більшій від 10^{16} ел./см²с, - дефект знаходиться в іншій конфігурації (акцепторний рівень $E_C - 0,17$ еВ) і є ефективним рекомбінаційним центром.

Розділ 6. Градієнт температури при опромінюванні зразків та його вплив на дифузію дефектів.

Аналіз розподілу температури в зразках при їх опромінюванні показує, що, коли електронний потік падає по

нормалі до широкої грані зразка, вздовж товщини зразка виникає температурний градієнт, середня величина якого

$$\langle \frac{dT}{dx} \rangle = - \frac{WR}{2\lambda} \quad (8)$$

де W - енергія, яка поглинається в одиниці об'єму зразка за одиницю часу, R - напівтовщина зразка, λ - теплопровідність кристала. При цьому виникає потік нерівноважних фононів від центру до широких граней, який може захоплювати атоми домішок або інші дефекти кристалічної ґратки. В наближенні незначного відхилення функції розподілу фононів по частоті (хвильовому вектору) від рівноважної, так що можна скористатись планківським рівноважним розподілом, та ізотропності спектру фононів, а також в наближенні часу релаксації для різних механізмів розсіювання фононів при температурі, яка не нижча температури Дебая, отримуємо, що потік дефектів, захоплених фононним потоком, дорівнює

$$J = - CD T^5 \frac{dT}{dx} \sum_{j=1}^s v_j^{-3} \int_0^{\hbar \omega_{Dj}/kT} \frac{x^8 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9)$$

де C - стала, яка залежить від багатьох параметрів кристала і дефектів, D - коефіцієнт дифузії дефекту, ω_{Dj} і v_j - дебаївська частота дисперсійної гілки j та групова швидкість фононів вздовж напрямку їх руху, s - число дисперсійних гілок фононного спектру.

Оцінка ефективності термодифузії показує, що потік дефектів в реальних умовах може бути помітним. Так, для концентрації атомів заліза в кремнії $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 930°C і градієнті температури $1^\circ\text{C}/\text{мм}$ $J \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Запропоновано і розроблено метод визначення часу життя первинних радіаційних дефектів в напівпровідниках при опромінюванні їх поодинокими імпульсами прискорених електронів. За допомогою цього методу встановлено, що коефіцієнти дифузії вакансій та власних міжвузлових атомів в кремнії при кімнатній температурі в умовах високого рівня іонізації кристала не менші від 10^{-6} см²/с.

2. Показано, що при гальмуванні в кристалічній ґратці вибитих із вузлів ґратки високоенергетичними частками "гарячих" атомів останні можуть переходити в солітонний стан, в якому вони знаходяться до моменту розсіювання на атомах домішок. Цим може пояснюватись наддалека міграція міжвузлових атомів при низькій температурі.

3. Досліджено залежність ефективності утворення дефектів в n-Si і n-Ge від інтенсивності електронного опромінювання при температурі рідкого азоту і кімнатній в широкому діапазоні інтенсивностей від $5 \cdot 10^{13}$ до $1,5 \cdot 10^{18}$ ел./см²с. Встановлено, що при збільшенні інтенсивності опромінювання ефективність утворення дефектів спочатку падає, а потім зростає. Перепад ефективностей може досягати двох порядків, як це видно на прикладі n-Ge при 87К.

4. Досліджено температурну залежність ефективності утворення дефектів в кремнії при електронному опромінюванні в діапазоні температур 10 - 300К. Встановлено, що ефективність є немонотонною функцією температури, яка має максимум в n-Si при

60K і мінімум в $n-1$ p-Si при $\sim 120K$. Встановлено також, що для всього температурного діапазону має місце рівність концентрацій вторинних дефектів вакансійного та міжвузлового типів. Це можливо лише за умови, що ефективність утворення вторинних дефектів визначається в першу чергу процесом дисоціації пар Френкеля.

5. Встановлено, що в діапазоні 10 - 300K власні міжвузлові атоми в кремнії при взаємодії з атомами домішок знаходяться в зарядовому стані "+".

6. Запропонована методика визначення із результатів експерименту функції розподілу, генетичних (утворених із одного вузла ґратки) пар Френкеля по відстанях між вакансією та міжвузловим атомом і отримано аналітичний вид цієї функції.

7. Досліджено вплив іонізації кристала на відпал радіаційних дефектів в германії, опроміненому при 85K. Побудована термодинамічна теорія прискорення відпалу дефектів в напівпровідниках під впливом зовнішнього іонізуючого опромінювання.

8. Побудована теорія захоплення дефектів фононним потоком, коли цей потік спричинений градієнтом температури в напівпровідниках.

Основні результати дисертації містяться в наступних публікаціях :

1. Войцеховский А.И., Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И. Переходные процессы в n-Si при облучении мощными электронными импульсами//ФТП. - 1981. - т.15, N5. -с.938 -942.

2. Крайчинский А.Н., Осташко Н.И. О времени жизни первичных радиационных дефектов в кремнии//В сб.: Труды международной конференции по радиационному материаловедению. Харьков, ХФТИ АН Укр. -1990. -т.4 -с.149-155.

3. Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Осташко Н.И., Шаховцов В.И. Время жизни первичных радиационных дефектов в кремнии//Журнал технической физики. -1988. -т.58, №6. -с.1180-1181.

4. Крайчинський А.М., Мізрухін Л.В., Шаховцов В.І. Солітонний стан міжвузлового атома//Доповіді АН УРСР. -1984. -Сер.А, №5. - с.63-67.

5. Войцеховский А.И., Крайчинский А.Н. Зависимость образования и отжига дефектов в p -Ge от интенсивности электронного облучения//В сб.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах", Баку. -1980. -с.33.

6. Войцеховский А.И., Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И. Образование дефектов в p -Ge при облучении мощными электронными импульсами//Письма в ЖТФ. -1981. -т.7, №17. -с.1029-1032.

7. Войцеховский А.И., Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И. Влияние интенсивности гамма- и электронного облучения на кинетику накопления радиационных дефектов в p -Ge//Письма в ЖТФ. -1981. -т.7, №17. -с.1054-1057.

8. Войцеховский А.И., Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И. Переходные процессы и образование дефектов в p -Si и p -Ge при облучении мощными электронными импульсами//Вопросы атомной науки и техники. Серия : Физика

радиационных повреждений и радиационное материаловедение. -1982. -N2(21). -с.86-88.

9. Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Осташко Н.И., Шаховцов В.И. Эффективность образования дефектов в n-Si при облучении электронами с энергией 1 МэВ//ФТП. -1985. -т.19, N12. -с.2202-2204.

10. Kraitchinskii A.N., Mizrukhin L.V., Shakhovtsov V.I. Electron pulse irradiation of silicon and germanium//In : Proc. of the Conference on energy pulse modification of semiconductors and relative materials. Dresden. -1984. -p. 208-212.

11. Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Осташко Н.И., Шаховцов В.И. Рекомбинационные и компенсирующие дефекты в n-Si при облучении одиночными импульсами электронов большой интенсивности//ФТП. -1988. -т.22, N2. -с.215-218.

12. Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И. Распределение пар Френкеля по расстояниям в облученном кремнии и германии//ФТП. -1983. -т.17, N3. -с.437-440.

13. Жалко-Титаренко И.В., Крайчинский А.Н., Осташко Н.И., Рогоцкий И.С. Эффективность введения радиационных дефектов в кремнии в диапазоне температур 40 - 200К//Письма в ЖТФ. -1991. -т.17, N14. -с.74-77.

14. Крайчинский А.Н., Осташко Н.И., Рогоцкий И.С. О температурной зависимости эффективности образования радиационных дефектов в кремнии и германии//ФТП. -1990. -т.24, N8. -с.1487-1490.

15. Крайчинский А.Н., Неймаш В.Б., Саган Т.Р., Сирацкий В.М., Цмоць В.М., Шаховцов В.И., Шиндич В.Л. Радиационное

дефектообразование в кремнии, термообработанном при 1050°C //УФЖ. -1989. -т.34, №7. -с.1071-1074.

16. Жалко-Титаренко И.В., Крайчинский А.Н., Осташко Н.И., Рогуцкий И.С. Образование дефектов в кремнии в диапазоне температур 10 - 300К//ФТП. -1993. -т.27, №10. -с.1693-1701.

17. Kraitchinskii A.N., Rzewuski H., Suski J., Werner Z. Annealing processes in Ge converted into p-type by 1 MeV electrons//Nukleonika. -1972. -V.XVII, №7-8. -p.399-405.

18. Kraitchinskii A.N., Rzewuski H., Suski J., Werner Z. Defects in Ge irradiated with 1 MeV electrons at 85K//Phys. Stat. Sol. -1972. -V.13, №2. -p.661-668.

19. Kraitchinskii A.N., Rzewuski H., Suski J., Werner Z., Kozanecki A. Study of defects transformation in n- and p-type Ge irradiated with electrons at 85K//In : Damage and defects in semiconductors. London, Institute of Physics. -1973. -p.322-327.

21. Крайчинский А.Н., Шаховцов В.И., Ясковец И.И. О механизме длинновременного захвата носителей тока в германии, облученном при температуре жидкого азота//В сб. : Радиационные повреждения в твердых телах. Киев, Институт физики АН УССР. -1974. -т.1. -с.67-68.

22. Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И. Отжиг дефектов в германии, ускоренный "подсветкой"//УФЖ. -1982. -т.29, №7. -с.1060-1066.

23. Крайчинский А.Н., Осташко Н.И. Бистабильность дефектов в кремнии при импульсном электронном облучении//В сб. : Первая национальная конференция "Дефекты в полупроводниках". Санкт-Петербург : Science-Imrex. -1992. -с.122.

24. Крайчинский А.Н., Мизрухин Л.В., Шаховцов В.И.
Атомная термодиффузия в полупроводниках//УФЖ. -1986. -т.33,
№3. -с.411-418.

КРАЙЧИНСЬКИЙ АНАТОЛІЯ МИКОЛАЙОВИЧ

Нерівноважні процеси в кремнії і германії
при імпульсному електронному опромінюванні

Підписано до друку 25.04.1994. Формат паперу 60x84/16.
Папір офсетний 72гр/м². Офсетний друк. Ум.-друк.
аркушів 1.82. Об.-вид.аркушів 1.21.Тираж 100. Зам. 25.
Безкоштовно.

Інститут фізики НАН України, ВПІ.
252022, Київ-22, проспект Науки, 46.

БЕЗКОШТОВНО

АВ 30.074