

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

На правах рукопису

МАК ВАСИЛЬ ТИМОФІЙОВИЧ

**РОЛЬ РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ В МОДИФІКАЦІЇ
ВЛАСТИВОСТЕЙ НАПІВПРОВІДНИКІВ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
ПРИЛАДІВ З ДЕФЕКТАМИ СТРУКТУРИ.**

~~01.04.07 - Фізика твердого тіла~~

01.04.10

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Чернівці - 1997



Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Одеському державному університеті ім. І.І.Мечникова на кафедрі експериментальної фізики.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук
професор Литовченко Петро Григорович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Корбутяк Дмитро Васильович,
доктор фізико-математичних наук,
професор Чуйко Геннадій Петрович,
доктор фізико-математичних наук,
професор Фодчук Ігор Михайлович.

Провідна організація: Інститут фізики НАН України

Захист відбудеться «23» травня 1997 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 07.01.06. Чернівецького державного університету ім. Юрія Федьковича. (274012, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2).

Із змістом дисертації можна ознайомитись в науковій бібліотеці університету, вул. Лесі Українки, 23.

Автореферат розіслано «21» квітня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Курганецький М.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Вивчення радіаційно-стимульованих процесів в твердих тілах та в приладах на їх основі має важливе значення з точки зору фундаментальних та прикладних наукових досліджень, для технологічного та технічного використання в радіоелектронній апаратурі, працюючій в умовах дії того чи іншого виду радіації. Дійсно, в сучасній електроніці елементарні напівпровідники та напівпровідникові сполуки, зокрема $A''B''$ і $A''B_2'''C_4''$, знайшли широке використання в якості приладів, в яких керування електричними, оптичними чи фотоелектричними властивостями здійснюється за допомогою зовнішніх факторів. Реакція приладів на зовнішню дію визначається енергетичним та просторовим розподілом електрично і оптично активних дефектів в матеріалі, на базі якого виготовлені прилади. Тому важливим завданням сучасної фізики твердого тіла є пошук ефективних методів цілеспрямованого керування саме спектрами електрично активних дефектів в напівпровідниках. Внаслідок обмеженості можливостей високотемпературного легування, особливо матеріалів напівпровідникових сполук $A''B''$ і $A''B_2'''C_4''$, це завдання вирішується, в значній мірі, керуванням властивостями матеріалів та приладів на їх основі, за допомогою ядерних випромінювань. В зв'язку з цим актуальним виявляється дослідження процесів та встановлення спільних закономірностей дефектоутворення в типових представниках названих сполук сульфіді і тіогаллаті кадмію, а також в приладах на основі найрозповсюдженішого напівпровідникового матеріалу кремнію під дією гамма фотонів, електронів та нейтронів, з метою встановлення мікроскопічної природи дефектів, вяснення їх характеристик та кінетики накопичення і відпалу.

Сучасна мікроелектроніка на основі монокристалічних матеріалів привертає до себе настільки значну увагу, що дослідження радіаційно-стимульованих ефектів в напівпровідникових плівках майже не відображені в опублікованій літературі. Особливо це стосується плівок сульфідів і тіогаллату кадмію, взаємодія яких з ядерним випромінюванням досліджувалася лише в одній відомій роботі. Вже ця одна робота показала, що електронне опромінення покращує структуру плівок. В той же час багато фізико-технічних проблем практичного використання плівок CdS і $CdGa_2S_4$, в якості детекторів різних видів випромінювань та використання їх при створенні приладів оптико- та аку-

стоелектроніки не можуть бути розв'язані внаслідок значної нестабільності параметрів цих плівок. Тому проблема підвищення стабільності параметрів вказаних плівок та приладів на їх основі виявляється надзвичайно актуальною.

Розв'язання проблеми нестабільності характеристик полікристалічних напівпровідникових плівок нерозривно пов'язане з вивченням дифузійних параметрів основних дефектів і встановленням ролі електронних збуджень в зміні цих параметрів. Тому актуальним виявляється вивчення взаємодії ядерних випромінювань, збуджуючих електронну підсистему, з полікристалічними плівками CdS і $CdGa_2S_4$.

Виявлене покращення характеристик елементарних напівпровідників та напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$ внаслідок збудження електронної підсистеми під впливом малих доз ядерних випромінювань не досліджувалося на сполуках $A^{II}B^{VI}$ і $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. Білше того, при вивченні впливу великих доз радіації на властивості напівпровідників завжди нехтувалася роль іонізаційних факторів в процесах дефектоутворення. Тому вивчення ролі іонізуючого фактору при опроміненні напівпровідникових матеріалів та приладів на їх основі являється важливим як в теоретичному, так і в практичному аспектах.

Досягнута при металургічному легуванні ступінь однорідності легуючої домішки та питомого опору в кремнії виявляється недостатньою при виробництві деяких видів напівпровідникових приладів. Одним із способів розв'язання проблеми створення однорідного матеріалу є ядерне легування кремнію. Найбільш перспективним в ядерному легуванні виявився метод нейтронного легування (НЛ) за допомогою повільних нейтронів, який дозволяє одержувати кремній обох типів провідності. Основним недоліком методу НЛ являється погіршення електричних та структурних властивостей матеріалу. Рекombінаційний час життя неосновних носіїв заряду, який являється основним показником чистоти та структурної досконалості в нейтронно легуваному кремнії (НЛК), навіть після оптимального відпалу приблизно на порядок нижчий, ніж в кристалах, підданих звичайному легуванню. Більш того, його значення залежить від типу використаного реактора (співвідношення теплових та швидких нейтронів). Тому актуальною виявляється проблема зниження радіаційного пошкодження нейтронно легуваного кремнію та відновлення неосновних носіїв заряду.

Підвищення якості та надійності продукованих промисловістю кремнієвих діодів і транзисторів являється одним з найважливіших завдань твердотільної електроніки. Параметри та характеристики приладів визначаються як якістю використовуваних матеріалів, так і рівнем технології їх виробництва. Недосконалість технології вирощування матеріалів та виробництва приладів приводить до появи бракованих виробів. Одні типи виникаючих дефектів (обриви, тріщини, закорочення та ін.) обумовлюють незворотній вихід приладів з ладу, їх катастрофічну відмову. Інші види дефектів (дислокації, рекомбінаційно-генераційні центри в області р-п переходу, дефекти упаковки та ін.) також приводять до появи бракованих виробів, але в більшості випадків такі прилади зберігають роботоздатність та бракуються внаслідок відхилення одного чи декількох параметрів від норми, визначеної технічними умовами. Відновлення таких бракованих виробів напівпровідникової електроніки є одним з найважливіших завдань сучасного виробництва.

Метою роботи є встановлення на базі експериментальних досліджень особливостей дефектоутворення в залежності від структури твердого тіла і від типу хімічного зв'язку при радіаційних та термічних обробках, створення моделей радіаційно-термічних пошкоджень та вивчення їх впливу на фізичні властивості досліджуваних матеріалів та приладів.

У відповідності з поставленою метою в роботі розв'язуються наступні задачі:

1. Експериментально досліджується природа та параметри дефектів термічного і радіаційного походження в сульфіді і тіогаллаті кадмію та в кремнієвих діодах і транзисторах.
2. Досліджується роль іонізаційних ефектів в процесах еволюції дефектів при опроміненні сульфиду і тіогаллату кадмію та кремнієвих діодів і транзисторів.
3. Досліджується вплив технології вирощування плівок на радіаційно-стимульовані процеси.
4. Досліджується вплив технологічних домішок (Cu в CdS та P в Si) на стабільність параметрів та на радіаційне дефектоутворення в сульфіді кадмію та в кремнії.
5. Досліджуються особливості радіаційно-стимульованих процесів в сульфіді і тіогаллаті кадмію та в кремнієвих приладах в залежності від початкового дефектного стану.
6. Розробляються способи модифікації характеристик монокристалів і плівок

сульфіду кадмію та кремнієвих діодів і транзисторів з використанням радіаційно-стимульованих процесів.

Комплексність досліджень забезпечувалася використанням широкого вибору сучасних експериментальних методик, які базуються на вимірюванні оптичних, фотоелектричних, фотолюмінесцентних, електрофізичних і структурних характеристик напівпровідникових матеріалів та приладів з залученням методів машинного моделювання фізичних процесів.

Достовірність одержаних результатів забезпечувалася комплексним характером досліджень на основі використання апробованих експериментальних методик, машинною обробкою експериментальних результатів і математичною обґрунтованістю оцінок похибок вимірювань, високою відтворюваністю результатів, їх інтерпретацією на основі великої кількості літературних даних та їх співпадінням в незалежних експериментах.

Наукова новизна роботи полягає в наступному:

1. Вперше показано, що при великих дозах опромінення електронами з енергіями до 7,5 MeV рівень Фермі в монокристалах сульфід кадмію прямує до свого граничного положення ($0,77 \pm 0,02$) eV внаслідок вирішальної ролі радіаційних дефектів в визначенні електричних властивостей опроміненого матеріалу і визначено роль іонізаційно-стимульованих процесів в досягненні граничного положення рівня Фермі.
2. Встановлена роль іонізаційних процесів при електронному та гамма опроміненні монокристалів і плівок сульфід кадмію та кремнієвих діодів і транзисторів в модифікації їх властивостей. Розроблена модель, яка описує ряд радіаційно-стимульованих процесів при опроміненні вказаних матеріалів і приладів.
3. Встановлена природа та досліджена кінетика створення ряду дефектів радіаційного та термічного походження в монокристалах і плівках сульфід кадмію та тіогаллату кадмію і в кремнієвих діодах і транзисторах. Виявлена їх роль в покращенні властивостей досліджуваних матеріалів та приладів.
4. Виявлено і досліджено процес радіаційно-стимульованої твердофазної перекристалізації полікристалічних плівок сульфід кадмію. Показано, що цей процес може бути одним із механізмів ефекту малих доз в твердих тілах.
5. Вперше встановлено роль міді в процесах дефектоутворення при опроміненні монокристалів і плівок сульфід кадмію та показана можливість ство-

рення на основі отриманих результатів високостабільного матеріалу для оптоелектроніки.

6. Виявлено оптичне гасіння фотопровідності і нові смуги стаціонарної фотолюмінесценції в ультрафіолетовій та в видимій областях спектру в полікристалічних плівках тіогаллату кадмію. Встановлена природа та механізми утворення при термообробках і при гамма опроміненні, а також параметри відповідних центрів. Експериментально підтверджено на прикладі плівок тіогаллату кадмію припущення про високу радіаційну стійкість матеріалу з стехіометричними вакансіями. Запропонована схема енергетичних рівнів в полікристалічних плівках $CdGa_2S_4$.
7. Розроблені оригінальні методики відновлення бракованих і покращення параметрів та надійності придатних до використання кремнієвих діодів і транзисторів, в основі яких є використання радіаційно-стимульованих гамма опроміненням процесів.

Практична цінність роботи полягає в наступному:

1. Розроблено спосіб одержання високофоточутливих радіаційно стійких монокристалів сульфід кадмію.
2. Розроблено спосіб стабілізації параметрів напівпровідникових плівкових структур $Cu-CdS$.
3. Розроблено спосіб модифікації властивостей кремнієвих діодів.
4. Розроблено метод вирощування полікристалічних плівок сульфід кадмію і тіогаллату кадмію з високостабільними по відношенню до дії зовнішніх факторів (температура, атмосфера, опромінення) властивостями.
5. Розроблено метод модифікації таких основних параметрів кремнієвих транзисторів, як зворотній струм колектора та коефіцієнт передачі струму бази в схемі зі спільним емітером.
6. Розроблено метод відновлення бракованих за одним чи за декількома параметрами кремнієвих діодів і транзисторів та відбраковки потенційно ненадійних приладів.
7. Встановлена роль іонізаційних процесів при радіаційному дефектоутворенні і обґрунтовано можливість досягнення граничного значення темнотної провідності монокристалів сульфід кадмію лише при умові відносно невисоких енергій ($E < 7,5$ MeV) опромінюючих електронів.
8. Встановлена можливість створення плівок тіогаллату кадмію, які мають ши-

року смугу фотоломінесценції (500-850 нм), перекриваючу всю видиму область спектру. Змінюючи інтенсивність або довжину хвилі збуджуючого світла можна в широких межах змінювати положення максимуму спектрального розподілу цієї фотоломінесценції.

Положення, що виносяться на захист:

1. Результуючий радіаційний ефект нелінійно залежить від дози. Ця нелінійність залежить від енергії ядерних частинок, потужності дози та від властивостей матеріалу.
2. В радіаційно-стимульованих процесах в твердих тілах домінуючу роль відіграє структурний фактор: півки та тонкі поверхневі шари в більшій мірі піддаються радіаційній деструкції, ніж об'ємні зразки.
3. Співвідношення різних механізмів радіаційно-стимульованих процесів визначається природою хімічного зв'язку в твердих тілах. Іонізаційно-стимульовані процеси проявляються більш ефективно в речовинах з більшою долею іонного зв'язку.
4. Можливості радіаційної відбраковки та відновлення кремнієвих діодів і транзисторів визначаються їх початковими параметрами та вірним підбором радіаційного впливу.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на республіканській нараді «Радіаційні пошкодження в твердих тілах» (Київ, 1974 р.), II Всесоюзній нараді по глибоких рівнях в напівпровідниках (Ташкент, 1980 р.), 33 нараді по ядерній спектроскопії та структурі атомного ядра (Ленінград, 1983 р.), Міжнародній конференції «Іонна імплантація в напівпровідниках та інших матеріалах» (Вільнюс, 1983 р.), Всесоюзній конференції «Радіаційна фізика напівпровідників та споріднених матеріалів» (Ташкент, 1984 р.), Всесоюзній координаційній нараді по напівпровідникових сполуках A_2B_5 (Кам'янець-Подільський, 1984 р.), Другій Всесоюзній науково-технічній конференції «Матеріалознавство халькогенідних та кисневміслюючих напівпровідників» (Чернівці, 1986 р.), Першому Всесоюзному постійному семінарі «Низькотемпературне легування напівпровідників та багат шарових структур мікроелектроніки» (Устинов, 1987 р.), УІІ всесоюзній конференції «Хімія, фізика і технічне використання халькогенідів» (Ужгород, 1988 р.), Всесоюзній науково-технічній нараді «Шляхи вдосконалення техно-

логії напівпровідникових та діелектричних матеріалів електронної техніки» (Одеса, 1988 р.), Всесоюзній науково-технічній конференції «Конструктивно-технологічне забезпечення якості мікро- і радіоелектронної апаратури при проектуванні та на виробництві» (Іжевськ, 1988 р.), III Всесоюзній конференції «Перетворення сонячної енергії» (Москва, 1989 р.), VII Всесоюзній конференції по радіаційній фізиці і хімії неорганічних матеріалів (Рига, 1989 р.), 12 Всесоюзній конференції по фізиці напівпровідників (Київ, 1990 р.) 3 Всесоюзній науково-технічній конференції «Матеріалознавство халькогенідних напівпровідників» (Чернівці, 1991 р.), I Міжвузівській конференції «Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу» (Ніжин, 1991 р.), науково-технічній конференції «Фізичні основи надійності і деградації напівпровідникових приладів» (Нижній Новгород-Астрахань, 1992 р.), IV Міжнародній конференції ФТНП-93 (Івано-Франківськ, 1993 р.), V Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1995 р.), науковому семінарі, присвяченому пам'яті В.В.Сердюка (Одеса, 1994 р.), наукових семінарах кафедри експериментальної фізики та НДЛ-3 Одеського університету (1984-1996 р.р.).

Публікації. Матеріали дисертації відображені в 68 публікаціях, в тому числі в 3 авторських свідоцтвах на винаходи. Список основних з цих робіт приведено в кінці автореферату.

Особистий внесок автора. В дисертації узагальнені результати досліджень, виконаних автором разом із співавторами та самостійно. В спільних роботах автору належить ініціатива в формулюванні задач досліджень, обґрунтуванні напрямків наукового пошуку, безпосередня участь в проведенні експериментів, провідна роль в обробці та інтерпретації одержаних результатів.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів і основних висновків, викладена на 351 сторінці, включаючи 137 рисунків, 14 таблиць, бібліографію з 347 найменувань та один додаток.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується актуальність теми дисертації, визначається мета і задачі роботи, формулюються наукова новизна та практичне значення досліджень, а також основні положення, які виносяться на захист.

В першому розділі приведені результати досліджень радіаційно-стимульованих процесів при гамма, електронному та нейтронному опроміненнях мо-

покристалів сульфїду кадмію.

Опромінєння нелегованих та легованих мїддю монокристалїв сульфїду кадмію електронами з енергїями, не перевищуючими 7,5 MeV, і гамма фотонами ^{60}Co змінює темнову провідність останніх, незалежно від її початкового значення, до величини, близько $3 \times 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, що відповідає граничному положенню рївня Фермі $E_c - (0,77 \pm 0,02) \text{ eV}$. Величина дози, при якій досягається граничне положення рївня Фермі, залежить від початкової провідності монокристалїв, від енергїї опромїнюючих електронів та від наявності чи відсутності легуючої домішки мїдї. Показано, що граничне положення рївня Фермі в опромїнених монокристалах визначається спектром радіаційних дефектів в підрешітці кадмію - міжвузельними атомами та вакансіями кадмію (атомами мїдї в кадмієвих вузлах в легованих мїддю зразках). Досягнення граничного положення рївня Фермі в легованих мїддю кристалах CdS при дозах, на порядок менших, ніж в нелегованих кристалах (при однакових енергїях опромїнюючих електронів), пов'язане з більшою швидкістю введення радіаційних дефектів в кадмієвій підрешітці легованих кристалїв порівняно з нелегованими і в близькості енергетичних рївнів V_{Cd} та Cu_{Cd} в забороненій зонї напівпровідника.

При збільшенні енергїї опромїнюючих електронів зростає роль іонізаційних процесів, внаслідок чого одночасно з утворенням пар Френкеля (ПФ) в підрешітці кадмію зростає швидкість їх радіаційно-стимульованої аннігіляції. При енергїях електронів, менших від 7,5 MeV, домінує процес утворення ПФ, а при більш високих енергїях вирішальну роль відіграє процес радіаційно-стимульованої аннігіляції ПФ, внаслідок чого при таких енергїях опромїнюючих електронів рївень Фермі не виходить на своє граничне положення ні при яких реально досяжних дозах. Машинне моделювання радіаційного дефектоутворення при електронному опромїненні з урахуванням радіаційно-стимульованої аннігіляції первинних ПФ підтвердило експериментальні результати.

Опромінєння швидкими нейтронами реактора змінює темнову провідність нелегованих та легованих мїддю монокристалїв сульфїду кадмію до величини близько $3 \times 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, що відповідає граничному положенню рївня Фермі $E_c - (0,49 \pm 0,02) \text{ eV}$. Відмінність значень граничного положення рївня Фермі в опромїнених гамма чи електронами і швидкими нейтронами монокристалах CdS свідчить про рїзний характер дефектів, утворюваних при опромїненні легкими

та важкими ядерними частинками. В опромінених швидкими нейтронами монокристалах окрім точкових дефектів є області розупорядкування (ОР), оточені потенціальними бар'єрами, які змінюють потенційний рельєф зони провідності, внаслідок чого в таких кристалах положення рівня Фермі визначається провідністю кластерів дефектів.

Дослідження холлівської рухливості в опромінених гамма фотонами і 1 MeV електронами нелегованих і легованих міддю монокристалах сульфїду кадмію показали, що зменшення рухливості носіїв заряду має місце переважно при низьких температурах (<250 K) і після великих доз опромінення ($>10^{19}$ см⁻² для γ -фотонів та $>10^{17}$ см⁻² для електронів). Експериментальні температурні залежності холлівської рухливості носіїв заряду найкраще апроксимуються відомими теоретичними залежностями в припущенні, що розсіювання відбувається на дво зарядних розсіюючих центрах, якими є двічі іонізовані атоми кадмію в міжвузільях. Обраховані швидкості введення цих дефектів. Вони виявилися рівними при опроміненні 1 MeV електронами 0,08 см⁻¹ для CdS та 1,1 см⁻¹ для CdS : Cu монокристалів та 4×10^{-4} см⁻¹ при гамма опроміненні для CdS монокристалів. Більша швидкість введення розсіюючих центрів в легованих міддю монокристалах пов'язана з утворенням при опроміненні в останніх дефектів Cu_{Cd} , які зменшують швидкість аннігіляції первинних ПФ. Теоретичні розрахунки з використанням відомих по літературі перерізів утворення первинних точкових дефектів в монокристалах сульфїду кадмію показали, що експериментальні значення швидкості введення розсіюючих центрів погоджуються з теоретичними лише для легованих кристалів. Це пов'язано з частковою аннігіляцією радіаційно утворених ПФ в процесі опромінення нелегованих кристалів CdS.

Дослідження термічно-стимульованої провідності, температурних залежностей темної провідності та спектрального розподілу домішкової фотопровідності показали, що опромінення гамма фотонами, 1 MeV електронами та швидкими нейтронами реактора створює в нелегованих монокристалах сульфїду кадмію електронні пастки з енергіями іонізації (0,44±0,02) eV, (0,52±0,02) eV і (0,95±0,02) eV, а в легованих міддю монокристалах додатково до перерахованих створюються пастки з енергією іонізації (0,34±0,02) eV. Крім того, опромінення гамма фотонами та швидкими електронами створює в нелегованих монокристалах діркові рівні прилипання з енергією іонізації

($0,32 \pm 0,02$) eВ, які являються вакансією кадмію в одному з можливих зарядових станів. На основі аналізу отриманих експериментальних результатів та аналізу літературних даних зроблено висновок про природу перерахованих пасток, зокрема показано, що за пастки з енергією іонізації ($0,95 \pm 0,02$) eВ відповідають прості точкові дефекти в підрешітці кадмію. Внаслідок їх високої концентрації в опромінених зразках температурна залежність темної провідності визначається саме цими дефектами.

Відпал низькоомних нелегованих монокристалів сульфиду кадмію в кисневій атмосфері виявив можливість створення А-центрів в підрешітці сірки - комплексів (V_S-O). Визначена енергія активації процесу утворення цих дефектів - 2,4 eВ. Вказані дефекти обумовлюють домішкову фотопровідність з максимумом спектрального розподілу при $0,67-0,69$ мкм і являються центрами фоточутливості низькоомних монокристалів. Опромінення 1 MeВ електронами зменшує концентрацію вказаних центрів.

Електронне опромінення слабо впливає на спектри оптичного гасіння фотопровідності (ОГФ) нелегованих монокристалів CdS і сильно збільшує ОГФ в легованих міддю монокристалах.

Більш значне зростання концентрації г-центрів в опромінених $CdS : Cu$ монокристалах порівняно з опроміненими нелегованими кристалами обумовлене наступним. Власні дефекти, утворені в монокристалах CdS електронною радіацією, досить рухливі і швидко відпалюються вже при температурах, значно нижчих від кімнатної. Тому V_{Cd} та Cd_i , утворені електронним опроміненням, в нелегованих зразках CdS інтенсивно аннігілюють і концентрація V_{Cd} і, відповідно, г-центрів (V_{Cd}), зростає несуттєво. Як відомо, Cu в CdS монокристалах може займати як міжвузельне положення, так і знаходитись у вузлах кристалічної решітки. При опроміненні $CdS : Cu$ монокристалів значна частина утворених радіацією V_{Cd} може взаємодіяти з міжвузельними атомами Cu , утворюючи, таким чином, нові г-центри (Cu_{Cd}) (які по своїх параметрах близькі до г-центрів (V_{Cd}) і, відповідно, концентрація г-центрів, пов'язаних з Cu в $CdS : Cu$ монокристалах при опроміненні значно зростає.

Дослідження термічної стабільності дефектів, відповідаючих за ОГФ показало, що вже після відпалу при порівняно низькій температурі (333 К) спектр гасіння фотопровідності значно змінюється. Найменш термостабільними є дефекти, відповідаючі за смугу II ($1,4$ мкм). Ці дефекти повністю відпалюються

при 333 К, в той час, як центри, відповідаючі за смугу I (0,9 мкм), практично не відпалюються. Одночасно з відпалом дефектів, яким відповідає смуга II, утворюються дефекти, відповідаючі за смугу гасіння фотопровідності III (0,78 мкм).

Аналізуючи дані по введенню при електронному опроміненні та відпалі дефектів, відповідаючих за смуги ОГФ I та II встановлено, що за ці смуги відповідають різні дефекти. Показано, що крім описаних в літературі г-центрів існують g_1 -центри, яким відповідає лише одна смуга гасіння фотопровідності I та g_2 -центри, яким відповідає одна смуга II. Порівняння проведених досліджень з літературними даними дозволяє припустити, що дефектами, відповідаючим за смугу ОГФ I (0,9 мкм) є атоми міді в кадмієвих вузлах (Cu_{Cd}). Дослідження ізотермічного відпалу дозволило показати, що за смугу II відповідають комплекси дефектів, до складу яких входить атом міді. Енергія активації відпалу цього комплексу виявилася $W=0,65\pm 0,05$ еВ.

Опромінення нелегованих монокристалів сульфіду кадмію електронами з енергією 1 МеВ дозами до 2×10^{17} см⁻² не впливає на спектри поглинання та відбивання світла в області довжин хвиль до 3 мкм. Таке ж опромінення легованих міддю монокристалів CdS зменшує пропускання світла в усій досліджуваній області спектру в 2-3 рази, створює дефекти, обумовлюючі широкі смуги поглинання при 0,8-0,9 та 1,4-1,6 мкм та приводить до зміщення краю власного поглинання світла в довгохвильову область спектру. При цьому залежність коефіцієнту поглинання від енергії фотонів світла описується співвідношенням

$$k=k_0 \exp\{-(E_g - \hbar\omega)/E_0\} \quad (1)$$

де E_g - ширина забороненої зони, E_0 - характеристична енергія, рівна для досліджуваних кристалів 120 меВ.

Поява смуг поглинання в опромінених $CdS:Cu$ монокристалах пов'язана з утворенням g_1 та g_2 центрів рекомбінації, а зміщення краю поглинання в довгохвильову область обумовлена утворенням, внаслідок компенсації провідності, хвостів густини станів в забороненій зоні. Внаслідок просторового розмежування хвостів густини станів зони провідності та валентної зони оптичні переходи між ними здійснюються за допомогою тунелювання в полі заряджених дефектів і форма краю поглинання описується співвідношенням (1).

Внаслідок опромінення швидкими нейтронами реактора нелегованих та ле-

гованих міддю монокристалів CdS відбувається значне (на $\approx 0,1$ еВ при дозі 10^{18} cm^{-2}) зміщення краю власного поглинання при збереженні залежності коефіцієнту поглинання від енергії фотонів (1) та зменшення амплітуди розмаху дисперсійних кривих відбивання в області вільних екситонів при незмінному їх положенні та збереженні їх структури. Вказані зміни оптичних властивостей обумовлені створенням при нейтронному опроміненні областей розупорядкування, які відіграють (при дозах опромінення $> 10^{18}$ cm^{-2}) вирішальну роль в визначенні цих властивостей.

Встановлено, що виявлена смуга фотолюмінесценції при 300 К з максимумом випромінювання при 0,504 мкм обумовлена випромінювальною рекомбінацією вільних А екситонів. Зміни її інтенсивності в процесі відпалу в повітрі чи в вакуумі і при електронному опроміненні пов'язані з змінами густини хвостів станів в забороненій зоні внаслідок зміни концентрації донорних дефектів - вакансій сірки, що викликає зміну часу життя вільних екситонів.

На основі отриманих при дослідженнях знань розроблено гамма та бета дозиметри з високою радіаційною стійкістю. Для їх виготовлення використовувалися леговані міддю і опромінені 1 MeV електронами дозами $> 4 \times 10^{17}$ cm^{-2} монокристали сульфиду кадмію. Дозиметричні характеристики γ -дозиметрів описуються рівнянням

$$I = CD^{1.3} \exp(\beta/kT) \quad (2)$$

де $C=0,17$ і $\beta=0,05$ еВ. В координатах $(\lg I - 1/T)$ дозиметрична характеристика являє собою пряму лінію, яка зміщується паралельно сама собі при зміні інтенсивності випромінювання. Це зручно як при градуванні дозиметру, так і при вимірюванні потужності дози. Свої характеристики γ -дозиметри зберігають після їх опромінення дозами до 10^8 Гр. Дозиметрична характеристика β -дозиметра описується рівнянням типу (1), але з іншими значеннями коефіцієнтів, та з залежним від енергії опромінюючих електронів показником ступеню.

В другому розділі приведені результати досліджень радіаційно-стимульованих процесів при гамма опроміненні та впливу на ці процеси досконалості структури полікристалічних плівок сульфиду кадмію.

Досліджувані плівки вирощувалися методом термічного напilenня в відкритому та в квазізамкненому об'ємі. При вирощуванні в квазізамкненому об'ємі змінювалися температура випаровування матеріалу, температура підкладки при

його осіданні і тип підкладки (діелектрична та провідна). Для вирощування плівок в відкритому об'ємі використовувалася оригінальна технологія, яка полягала в багаторазовому повторенні пошарового (товщина шарів 20-25 нм) наплення плівки з використанням електронно-променевого випаровування матеріалу та проміжної, між напленням сусідніх шарів, обробки плівки аргонною плазмою. На відміну від плівок, вирощених в квазізамкненому об'ємі, вирощені в відкритому об'ємі плівки були низькоомними і нефоточутливими, тому для використання в якості фотоприймачів потребували додаткової оптимізації параметрів. За допомогою відпалу в вакуумі чи в повітрі такі плівки ставали високофоточутливими. При такій оптимізації під час відпалу при 600-670 К відбувається випаровування атомів кадмію з міжкристалітних прошарків та зменшення в них доли аморфного *CdS* при одночасному утворенні кристалічної сірки. Перекристалізація плівок, яка супроводжується появою значної кількості кристалітів сірки та кристалітів сфалеритної фази, відбувається при вакуумному відпалі при температурах 690-720 К.

Дослідження оптичних властивостей полікристалічних плівок сульфід кадмію дозволили виявити смугу поглинання при 0,58 мкм, за яку відповідають комплекси вакансії та міжвузельного атомів кадмію. Встановлено, що енергія активації відпалу цих дефектів дорівнює $E_1 = (1,40 \pm 0,05)$ еВ, а енергія активації дифузії міжвузельного кадмію на стоки $E_2 = (1,00 \pm 0,05)$ еВ, причому коефіцієнт дифузії кадмію підкоряється закономірності Арреніуса

$$D = D_0 \exp(-E_2/kT) \quad (3)$$

при значенні $D_0 = 4,74 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

На прикладі плівок *CdS*, вирощених в квазізамкненому та в відкритому об'ємі, досліджено зв'язок між умовами конденсації та їх фізичними властивостями. Встановлено, що при підвищенні температури синтезу плівок сульфід кадмію в них зростає концентрація вакансій кадмію та зменшується концентрація міжвузельного кадмію. Основними донорними дефектами в плівках *CdS* являються міжвузельні атоми кадмію. Показано, що концентрація міжвузельних атомів сірки, в синтезованих на провідних підкладках плівок, значно нижча, ніж в плівках, синтезованих на діелектричних підкладках а концентрація вакансій сірки та міжвузельних атомів кадмію не залежить від провідності підкладки.

Дослідження впливу гамма опромінення на фізичні властивості плівок *CdS*

дозволили виявити ряд особливостей, які не спостерігалися ні на монокристалах сульфїду кадмію, ні на інших типах плївок. Під дією опромінення дозами до 5×10^3 Гр зростають розміри кристалїтів в 1,5-2 рази при одночасному зменшенні долї аморфної фази та появі кристалїтів сфалеритної фази і сірки. Подібні зміни структури відбуваються при вакуумному відпалї при температурах 690-720 К, а опромінення проводилося при температурі, не вище 300 К. Виявлене явище твердофазної перекристалїзації при гамма опроміненні дозволило запропонувати один з можливих механїзмів ефекту малих доз, який полягає в наступному.

Напівпровідникові матеріали та структури, незалежно від технології їх виготовлення, завжди мають в активній області включення іншої фази у вигляді мікрокристалїтів або атомних кластерів, які складаються від декількох до приблизно 10^3 атомів. Під час опромінення напівпровідникових структур малими дозами ядерних випромінювань можуть відбуватися твердофазні процеси, подібні до спостережуваних в плівках *CdS*. При цих процесах змінюються розміри та орієнтація мікрокристалїтів (або кластерів), причому структура цих фрагментів та їх орієнтація намагається бути відповідною до структури та орієнтації матриці. Тому в результаті твердофазних процесів зменшується густина енергетичних станів, генерованих мікрокристалїтами та кластерами. Як відомо, такі стани являються ефективними центрами рекомбінації, внаслідок чого змінюються всі властивості структур та матеріалів, пов'язані в тій чи іншій мірі з рекомбінаційними процесами. Отже, твердофазна перекристалїзація може обумовлювати в ряді випадків покращення властивостей напівпровідникових матеріалів та структур при опроміненні малими дозами іонізуючих випромінювань.

Твердофазна перекристалїзація супроводжується суттєвими змінами в спектрах фотолюмінесценції, причому характер та швидкість цих змін залежить від технології вирощування плївок, а отже від наявності в них вакансій та міжвузельних атомів в кожній з підрешіток та від величини долї аморфної фази. Слід відзначити, що явище твердофазної перекристалїзації не було виявлене в матеріалах з меншою долею іонного зв'язку, ніж в сульфїді кадмію (в тіогаллатї кадмію та в кремнії).

Важлива в технологічному відношенні домішка мідь в плівках сульфїду кадмію здійснює радіаційно-стимульовану дифузію. Показано, що найімовірні-

шим механізмом такої дифузії є дисоціативний. Експериментальні залежності коефіцієнту РСД міді від дози та від потужності дози гамма випромінювання добре погоджуються з теоретичною моделлю, розробленою на основі уявлень про іонізаційно-стимульовану дифузію. Прикметною є лінійна залежність коефіцієнту РСД міді від потужності дози з коефіцієнтом пропорційності $d=6,8 \times 10^{-11}$ см²/Гр, яка зберігається в інтервалі потужностей дози гамма випромінювання 0,04-3,64 Гр/с.

З метою встановлення шляхів підвищення ефективності і стабільності параметрів плівкових фотоперетворювачів на основі сульфиду кадмію проведені дослідження характеру радіаційно-стимульованих процесів в структурах *Cu-CdS* в залежності від способу вирощування плівок *CdS*. Попереднє γ -опромінення дозою 10^2 Гр плівок перед нанесенням шару *Cu* дозволяє значно покращити випрямляючі та фотоелектричні властивості структур *Cu-CdS* і підвищити стабільність їх параметрів по відношенню до зовнішніх факторів. Найкращих результатів досягнуто при використанні вирощених в відкритому об'ємі за допомогою електронно-променевого випаровування з використанням іонно-плазмових обробок плівок *CdS*. Виготовлені на їх основі структури *Cu-CdS* зберігають свої властивості в якості фотоперетворювачів до доз гамма опромінення 10^6 Гр, супроти приблизно 10^4 Гр для плівок, вирощених за іншими технологіями. При тривалому зберіганні такі структури змінюють свої властивості на протязі 6 місяців не більше, ніж на 20-30%, в той час, як структури, не піддані гамма опроміненню, зменшували, наприклад, фото-е.р.с. за перші 24 години зберігання майже на 50%. Стабілізація параметрів структур *Cu-CdS* пов'язується з наслідками впливу гамма опромінення на плівки *CdS*. Внаслідок твердофазної перекристалізації при опроміненні збільшуються розміри кристалітів і зменшується доля аморфної фази, що приводить до зменшення поверхні межі різних фаз та товщини міжкристалітних проп'ярок. Обидві ці причини сприяють покращенню стабільності структур внаслідок зменшення швидкості проникнення домішок в кристаліти. Крім того, в структурах *Cu-CdS*, підданих опроміненню перед нанесенням шару міді, на межі розділу *CdS* і *Cu* формується шар, збагачений донорними дефектами, які також сповільнюють дифузію міді і, відповідно, деградаційні процеси.

В третьому розділі приведені результати досліджень власних дефектів і радіаційно-стимульованих процесів при гамма опроміненні в полікристалічних

плівках тіогаллату кадмію. Особлива увага приділяється виявленню умов одержання високостабільних радіаційно стійких плівок. Оскільки дослідження властивостей полікристалічних плівок проведені вперше, то на початку розділу проаналізовано досягнуті успіхи в дослідженнях властивостей монокристалів $CdGa_2S_4$.

Полікристалічні плівки тіогаллату кадмію вирощувалися в відкритому об'ємі за допомогою електронно-променевого випаровування матеріалу і при використанні багаторазових іонно-плазмових обробок в процесі напилення. Плівки мали n-тип провідності і були фоточутливими до світла з області 300-450 нм. Тип провідності не змінювався ні при відпалах, ні при опроміненні. З метою підвищення фоточутливості та розширення спектральної області, в якій плівки фоточутливі, останні піддавалися відпалу в вакуумі та в повітрі. Виявилося, що наявність кисню в середовищі не впливає на зміни властивостей плівок $CdGa_2S_4$ при їх відпалі до температур 800 К. В інтервалі температур 300-800 К виявлено три стадії відпалу дефектів, відповідаючих за зміни темної провідності та фоточутливості. При температурах відпалу 540-640 К утворюються антиструктурні дефекти Cd_{Ga} , з енергією активації процесу $(0,8 \pm 0,1)$ еВ. При температурах відпалу 640-773 К створюються мілкі донорні дефекти, найімовірніше Ga_i . Енергія активації цього процесу $(1,4 \pm 0,1)$ еВ а кінетика реакції першого порядку. При температурах, вищих від 720 К відбувається взаємодія міжвузельного галію з вакансіями кадмію, що приводить до утворення антиструктурних дефектів Ga_{Cd} . Всі три стадії відпалу супроводжуються утворенням вакансій кадмію внаслідок випаровування атомів кадмію з плівок.

В відпалених при 773 К плівках виявлено дві смуги ОГФ з довгохвильовими межами при 610 та 800 нм. Показано, що за ці смуги ОГФ відповідають антиструктурні дефекти Cd_{Ga} і Ga_{Cd} . Визначено енергетичне положення в забороненій зоні та рекомбінаційні параметри Cd_{Ga} . Завдяки створенню центрів домішкової фотопровідності, якими являються вакансії кадмію, область фоточутливості відпалених плівок розширюється до 550 нм.

В спектрах фотолумінесценції плівок тіогаллату кадмію виявлені нові вузькі смуги випромінювання при 3,35 еВ (I_1) та 3,31 еВ (I_2). Встановлено, що за ці смуги випромінювання відповідають донорно-акцепторні пари $[Ga_i-S_i]$, компоненти яких розташовані на віддалі 1,56 нм і 2,11 нм. Визначено енергетичне положення ізольованого акцептора S_i , $E=(E_v+0,29)$ еВ. В довгохвильовій області

спектру виявлені широкі смуги випромінювання від 500 до 1000 нм, за які відповідають донорно-акцепторні пари з широким спектром віддалей між їх компонентами.

Дослідження дозових залежностей темної та фотопровідностей виявили значне зменшення радіаційної стійкості плівок тіогаллату кадмію після їх відпалу, який використовувався для покращення фотоелектричних властивостей. В той же час, використана технологія вирощування плівок дозволяє одержати матеріал з незмінними значеннями темної провідності та фоточутливості при гамма опроміненні до доз 10^6 Гр.

Дослідження термостимульованої провідності та релаксації фотопровідності дозволили виявити наявність квазінеперервно розташованих в забороненій зоні біля зони провідності пасток та визначити їх параметри. На основі аналізу літературних даних зроблено висновок про природу відповідних дефектів. Показано, що ці пастки вводяться при гамма опроміненні як невідпалених, так і відпалених плівок $CdGa_2S_4$.

При гамма опроміненні плівок тіогаллату кадмію в останніх зменшується концентрація центрів фоточутливості - антиструктурних дефектів Cd_{Ga} , причому це зменшення тим суттєвіше, чим вища їх концентрація. Це може бути однією з основних причин високої радіаційної стійкості невідпалених плівок $CdGa_2S_4$, в яких концентрація центрів фоточутливості незначна.

Дослідження структури плівок тіогаллату кадмію не виявили в них структурних перетворень при гамма опроміненні, подібних тим, які мають місце в плівках сульфід кадмію. Це також є однією з важливих причин високої радіаційної стійкості плівок $CdGa_2S_4$.

При гамма опроміненні в плівках тіогаллату кадмію створюються донорно-акцепторні пари $[Ga, S_1]$, відповідальні за смуги фотолумінесценції I_1 і I_2 , та донорно-акцепторні пари, відповідальні за довгохвильову фотолумінесценцію, причому досить ефективно вводяться пари, в яких компоненти розділені на значні відстані. В відпалених при 773 К і γ -опроміненіх дозою 10^6 Гр плівках з'являється широка смуга інтенсивної фотолумінесценції, яка простягається від 500 до 850 нм.

На основі проведених досліджень запропонована енергетична діаграма плівок тіогаллату кадмію, включаюча в себе енергетичні рівні основних дефектів.

В четвертому розділі приведені результати досліджень радіаційно-стимульованих процесів під впливом гамма та нейтронного опромінення в кремнієвих діодах, виготовлених з різних матеріалів та різного функціонального призначення.

Незалежно від використаного матеріалу та від технології виготовлення в кремнієвих діодах під час гамма опромінення відбувалося зростання часу життя неосновних носіїв заряду (ннз), якщо його величина була низькою, а дози опромінення не перевищували певної величини для кожного типу діодів. Показання рекомбінаційних властивостей р-п діодів з нейтронно-легованого кремнію, виготовлених методом іонної імплантації бору, відбувалося при дозах до $(1-2) \times 10^2$ Гр. Цей же ефект в р-п діодах дифузійної технології має місце при дозах $(10-2 \times 10^3)$ Гр, а в р-і-п діодах - при $(10^2-2 \times 10^4)$ Гр. Запропонована модель іонізаційно-стимульованої дифузії рекомбінаційних центрів в діодах з НЛК з подальшим їх захопленням геттеруємими дефектами. Виявлена залежність часу життя ннз від потужності дози опромінення, яка описується теоретично одержаною залежністю

$$\tau = \tau_0 \exp(\theta\Phi/D) \quad (4)$$

та визначені параметри відповідних центрів рекомбінації.

Дослідження відпалу дефектів, відповідаючих за зростання часу життя ннз, дозволило виявити ряд нових закономірностей ефекту малих доз при γ -опроміненні.

В опроміненні гамма фотонами діодах з НЛК при наступному їх зберіганні в темноті спостерігається довготривале збільшення τ . Це збільшення $\tau/\tau_0 = (5-6)$, де τ і τ_0 - часи життя ннз після опромінення та після наступного довготривалого зберігання в темноті, відповідно. Відпал при температурах 300 - 340 К прискорює цей процес, і досягнення цих же значень τ , що і при тривалому зберіганні в темноті, при відпалі при 340 К відбувається за 10 - 15 хвилин. Відпал при температурах до 340 К довгий час зберігавшихся в темноті НЛК діодів несуттєво збільшує τ . Викладені факти дозволяють припустити, що процесом, обумовлюючим збільшення τ являється асоціація вакансій кремнію (менш рухливих компонент пар Френкеля) з наявними до опромінення рекомбінаційними центрами. Утворені таким чином дефекти являються недостатньо стабільними і відпалюються при 350 - 430 К. Однак, процес відпалу цих дефектів полягає не в простому відділенні приєднаних при опроміненні вакансій

кремнію, а носить, очевидно більш складний характер оскільки при опроміненні γ -фотонами кремнієвих діодів, попередньо опромінених та відпалених, як описано вище, не спостерігається збільшення τ .

При опроміненні швидкими нейтронами реактора час життя n_{nz} в кремнієвих діодах зменшується при зростанні дози. Відпал опромінених діодів при 340-500 К повністю відновлює τ , а подальший відпал при 500-520 К приводить до збільшення τ порівняно з τ неопромінених зразків на 100%. Така поведінка часу життя n_{nz} після відпалу пов'язана з генерацією вакансій внаслідок відпалу областей розупорядкування та наступною взаємодією цих вакансій з рекомбінаційними центрами, які існували до опромінення.

Високотемпературне (при 870-923 К) гамма опромінення нейтронно-легованого кремнію перед стабілізуючим відпалом дозволяє одержати матеріал, в якому час життя n_{nz} в 5-7 разів перевищує τ в НЛК, неопромінену при високій температурі. Встановлено, що основну роль в створенні дефектів, сприяючих зростанню τ , відіграє іонізація.

Опромінення швидкими нейтронами може приводити до покращення вольт-амперних характеристик (ВАХ) кремнієвих діодів, яке полягає в значному зменшенні зворотнього струму. Таке покращення відбувається в тому випадку, коли τ n_{nz} зменшується під час опромінення повільніше, ніж зростає їх коефіцієнт дифузії і спостерігається в р-п діодах при дозах швидких нейтронів до 10^{13} см^{-2} .

Можливість релаксації напівпровідникової системи до рівноважного стану внаслідок радіаційно-стимульованих процесів була використана для відновлення параметрів бракованих по зворотньому струмові діодів та для підвищення їх якості і надійності. До 30-40% діодів, виготовлених методом послідовної дифузії алюмінію та бору в кремнієві пластини КЭФ-4,0 і бракованих по зворотньому струмові та маючих нестабільні ВАХ після гамма опромінення дозами $(1-3) \times 10^3 \text{ Гр}$ ставали придатними до використання. Покращення експлуатаційних характеристик відбувається завдяки майже десятикратному зменшенню концентрації глибоких центрів з $E = (E_c - 0,53) \text{ eV}$ та зміні профілю легуючої домішки в базі. Опромінення дозволяє не лише відновити браковані діоди, але і відбракувати потенційно ненадійні. Прискорені випробовування показали, що серед опромінених зменшується кількість потенційно ненадійних приладів. Найвищу надійність мають діоди, відновлені за допомогою γ -опромінення до-

зою 8×10^3 Гр та піддані 10 циклам термоцикування.

Використання прихованих шарів SiO_2 , створених в кремнієвих пластинах імплантацією іонів кисню та наступним їх відпалом в атмосфері азоту при 1423K дозволяє підвищити радіаційну стійкість виготовлених на основі такого матеріалу р-п діодів на порядок величини і довести її до радіаційної стійкості р-і-п діодів. Таке підвищення радіаційної стійкості обумовлене добрими гетеруючими властивостями шару SiO_2 та створенням ним полів пружних деформацій, стимулюючих міграцію первинних радіаційних дефектів на стоки.

П'ятий розділ присвячений дослідженню радіаційно-стимульованих процесів в кремнієвих біполярних транзисторах та виявленню можливостей модифікації їх параметрів і відновлення бракованих виробів за допомогою гамма опромінення. Суттєву роль в модифікації властивостей транзисторів відіграє радіаційно-стимульована дифузія легуючої домішки - фосфору. Встановлено, що при потужності дози 3,64 Гр/с коефіцієнт РСД має значення $D=2,27 \times 10^{-16}$ cm^2/s . Коефіцієнт термодифузії має таке ж значення при 1090 К. Залежність коефіцієнту РСД фосфору від потужності дози в кремнії лінійна при значенні питомого коефіцієнту РСД $d=6,6 \times 10^{-17}$ cm^2/Gr , а на основі аналізу літературних даних робиться висновок про дисоціативний механізм дифузії фосфору як найбільш імовірний.

Основні характеристики біполярного транзистора в схемі зі спільним емітером - коефіцієнт передачі струму бази β і зворотній струм колектора $I_{кбз}$ виявляються чутливими до опромінення малими дозами гамма фотонів. В залежності від початкового значення, β може при опроміненні збільшуватися чи зменшуватися. При малих значеннях β при опроміненні зростає завдяки зруженню бази внаслідок РСД фосфору. При великих значеннях β зменшується завдяки зменшенню коефіцієнту лавинного розмноження носіїв в колекторному переході, яке має місце внаслідок радіаційно-стимульованої релаксації системи до рівноважного стану. Незалежно від початкового значення, коефіцієнт передачі струму бази всіх транзисторів після гамма опромінення дозою 10^3 Гр наближається до значення 100.

Як і в випадку опромінення кремнієвих діодів, за допомогою гамма опромінення дозами (10^2 - 8×10^3) Гр можна частково відновити браковані по зворотньому струмові колектора, по напрузі насичення колектор-емітер чи по обох цих параметрах біполярні транзистори. Опромінення дозою гамма фотонів 100

Гр найбільш ефективно для відновлення бракованих при одночасному виявленні потенційно ненадійних приладів. Після такого опромінення інтенсивність відмов транзисторів при прискорених випробовуваннях не перевищує 1 %.

Основні результати і висновки.

1. Незалежно від початкового значення провідності, при малих енергіях електронів ($E < 7,5$ MeB) домінує механізм дефектоутворення в монокристалах CdS , пов'язаний з передачею імпульсу від ядерної частинки до атома кристалічної решітки, і їх провідність досягає свого граничного значення $(2-5) \times 10^{12}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, яке визначається енергетичним спектром пар Френкеля в підрешітці кадмію і якому відповідає граничне положення рівня Фермі $(0,77 \pm 0,02)$ eB. При великих енергіях електронів ($E > 7,5$ MeB) суттєву роль відіграє радіаційно-стимульований відпал первинних точкових дефектів, внаслідок чого концентрація пар Френкеля в підрешітці кадмію не стає домінуючою і граничне значення провідності не досягається.

2. Легування міддю суттєво впливає на процеси радіаційного дефектоутворення в монокристалах та в плівках сульфиду кадмію. Це є результатом високого значення коефіцієнту радіаційно-стимульованої дифузії міді, внаслідок чого швидкість введення простих точкових дефектів в підрешітці кадмію для легованих кристалів CdS зростає в 10 разів порівняно з нелегованими.

Мідь здійснює під дією гамма опромінення радіаційно-стимульовану дифузію за дисоціативним механізмом при взаємодії з високоенергетичними електронами, які виникають при опроміненні. Коефіцієнт радіаційно-стимульованої дифузії міді в плівках CdS прямо пропорційний інтенсивності опромінення при значенні коефіцієнту пропорційності $6,8 \times 10^{11}$ см 2 /Гр.

3. При опроміненні гамма фотонами ^{60}Co нейтронно-легованого кремнію дозами до 4×10^2 Гр в 2,5-3 рази зростає час життя неосновних носіїв заряду. Це зростання τ обумовлене радіаційно-стимульованою дифузією наявних до опромінення рекомбінаційних центрів з наступним їх захопленням геттеруючими дефектами. Розроблена на основі уявлень про іонізаційно-стимульовану дифузію модель задовільно описує одержані експериментальні результати.

Енергетичні рівні рекомбінаційних центрів в НЛК, відповідаючі за зростання τ при гамма опроміненні, розташовані на 0,36 eB нижче дна зони провідності, а коефіцієнти рекомбінації для електронів та для дірок мають наступні значення: $\gamma_p = 2,1 \times 10^{-9}$ см 3 /с і $\gamma_n = 0,9 \times 10^{-9}$ см 3 /с.

При одній і тій же дозі гамма фотонів швидкість зростання часу життя неосновних носіїв заряду в НЛК залежить від потужності дози згідно співвідношення $\tau = \tau_0 \exp(\alpha/D)$, де α -параметр, залежний від дози, а D -потужність дози. Ця залежність зберігається в межах потужностей дози від 0,3 Гр/с до 100 Гр/с.

4. При гамма опроміненні фосфор в кремнії здійснює радіаційно-стимульовану дифузію. Коефіцієнт РСД фосфору прямо пропорційний потужності дози випромінювання при значенні коефіцієнту пропорційності $6,6 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{Гр}$. При потужності дози 3,64 Гр/с коефіцієнт РСД фосфору має таке ж значення, яке має коефіцієнт дифузії фосфору в кремнії при 1090 К.

5. Опромінення легованих міддю монокристалів *CdS* чи бар'єрних структур *Cu-CdS* дозволяє виготовляти високоякісні прилади з радіаційно стійкими та стабільними властивостями. При цьому радіаційний ефект проявляється тим суттєвіше, чим більш структурно недосконалим є матеріал.

Опромінюючи *CdS:Cu* монокристали електронами з енергією 1 МеВ дозами $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ можна одержати фоточутливий матеріал, з високою радіаційною стійкістю, яка забезпечується створенням великої концентрації донорів - двічі іонізованих міжвузельних атомів кадмію та компенсуючих акцепторів - атомів міді в кадмієвих вузлах. Виготовлені на основі такого матеріалу гамма дозиметри не змінюють свої чутливості при γ -опроміненні до доз 10^8 Гр, а бета дозиметри - до інтегрального потоку 10^{18} см^{-2} 1 МеВ електронів.

Поверхнево-бар'єрні структури *Cu-CdS*, в яких перед напильненням шару міді проводилося гамма опромінення плівок *CdS* дозою 10^2 Гр мають найкращі випрямляючі властивості та зберігають стабільними свої характеристики на протязі значно тривалішого часу, ніж структури без попереднього гамма опромінення, що обумовлено процесами твердофазної перекристалізації та створенням збагаченого електронами приповерхневого шару. Виготовленні на основі плівок *CdS*, вирощених за допомогою електронно-променевого випаровування з використанням іонно-плазмової обробки, структури *Cu-CdS* зберігають свої властивості як фотоперетворювачі до доз гамма опромінення 10^6 Гр, супроти приблизно 10^4 Гр для плівок, вирощених за іншими технологіями.

6. При опроміненні напівпровідникових матеріалів та структур на їх основі можливі процеси твердофазної перекристалізації. Ці процеси ефективно проявляються в матеріалах з більшою долею іонного зв'язку (виявлені в плівках

сульфіду кадмію і відсутні в плівках тіогаллату кадмію та в кремнії). Твердофазна перекристалізація проявляється в збільшенні розмірів кристалітів, появі після гамма опромінення сфалеритної фази CdS та кристалічної сірки. Радіаційно-стимульована перекристалізація може бути сприяючим фактором в покращенні властивостей напівпровідникових приладів при опроміненні.

7. При електронному, гамма та нейтронному опроміненні в монокристалах та плівках сульфід кадмію, створюються нові рівні прилипання з енергіями іонізації $(0,44 \pm 0,02)$ еВ, $(0,52 \pm 0,02)$ еВ та близько 0,95 еВ. В легованих міддю монокристалах додатково до перерахованих утворюються пастки з енергією іонізації $(0,34 \pm 0,02)$ еВ, які являються асоціацією власних дефектів кристалу з атомом міді. Пастки з енергією іонізації біля 0,95 еВ являються власними дефектами в підрешітці кадмію.

В полікристалічних плівках тіогаллату кадмію не виникає при опроміненні дискретних рівнів прилипання, а енергетичні рівні пасток розподіляються квазінеперервно біля дна зони провідності.

8 Використання при вирощуванні плівок сульфід кадмію та тіогаллату кадмію за електронно-променевою технологією іонно-плазмової обробки дозволяє одержати плівки з високостабільними електрофізичними та фотоелектричними властивостями відносно дії таких зовнішніх факторів, як нагрівання та гамма опромінення. Плівки сульфід кадмію та тіогаллату кадмію не змінюють своїх властивостей при нагріванні в повітрі до температури 540 К, а плівки тіогаллату кадмію - при їх гамма опроміненні дозами до 10^6 Гр.

9. Смуга домішкового поглинання світла при 0,58 мкм в плівках CdS обумовлена комплексом дефектів $[V_{Cd}-Cd]$. Енергія активації відпалу цих дефектів $(1,4 \pm 0,05)$ еВ. Утворені при відпалі міжвузельні атоми кадмію дифундують на стоки. Енергія активації дифузії міжвузельного атому кадмію $(1,00 \pm 0,05)$ еВ, а коефіцієнт дифузії задовольняє законів Арреніуса при значенні параметра $D_0 = 4,74 \times 10^{-4}$ см²/с.

10. Основні властивості неопромінених та опромінених гамма фотонами плівок тіогаллату кадмію визначаються антиструктурними дефектами Cd_{Ga} та Ga_{Cs} . Дефекти Cd_{Ga} являються центрами фоточутливості, енергетичний рівень яких розташований на 0,5 еВ вище стелі валентної зони, а відношення коефіцієнтів рекомбінації електронів і дірок на цьому центрі дорівнює $1,7 \times 10^5$. Енергія активації процесу утворення дефектів Cd_{Ga} $(0,8 \pm 0,1)$ еВ.

Антиструктурні дефекти Cd_{Ga} та Ga_i відповідні за оптичне гасіння фото-провідності з довгохвильовими границями при 610 та 800 нм.

Комплекси близькорозташованих дефектів $[Cd_{Ga}Ga_{Cd}]$ відповідають за тем-нову провідність в опромінених гамма фотонами плівках $CdGa_2S_4$.

11. Вперше виявлені смуги ультрафіолетової фотолумінесценції в плівках тіогаллату кадмію з максимумами при 3,35 еВ та 3,31 еВ, за які відповідальна рекомбінація на донорно-акцепторних парах $[Ga_i-S_i]$, компоненти яких розділені на віддалі 1,56 нм та 2,11 нм. Енергетичний рівень ізольованого акцептора S_i розташований на 0,29 еВ вище стелі валентної зони.

При гамма опроміненні завдяки радіаційно-стимульованим процесам створюється велика кількість донорно акцепторних пар з різними відстанями між їх компонентами, внаслідок чого опромінені полікристалічні плівки тіогаллату кадмію мають широку смугу інтенсивної фотолумінесценції в області довжин хвиль 500-850 нм.

12. Використання гамма опромінення в виробництві кремнієвих діодів та транзисторів являється ефективним технологічним засобом покращення їх властивостей та відновлення бракованих приладів.

Опромінення гамма фотонами дозами $(1-3) \times 10^3$ Гр діодів, бракованих по зворотньому струмові, по прямій напрузі чи маючих нестабільні зворотні гілки на вольтамперних характеристиках дозволяє зменшити брак, щонайменше, на 30-40% завдяки майже десятикратному зменшенню концентрації глибоких центрів з $E = E_C - 0,53$ еВ та завдяки зміні профілю легуючої домішки в базі діодів.

Опромінення кремнієвих діодів гамма фотонами дозою 8×10^3 Гр дозволяє зменшити кількість потенційно ненадійних приладів. Надійність діодів, відновлених за допомогою гамма опромінення та підданих термоциклованню найвища після 10 циклів нагрівання - охолодження.

Браковані по зворотньому струмові колектора, по напрузі насичення колектор-емітер чи по цих обох параметрах транзистори можна частково відновити, опромінюючи їх гамма фотонами дозами від 10^2 до 8×10^3 Гр. Відновлені таким чином транзистори мають високу надійність.

Гамма опромінення транзисторів дозою 10^2 Гр з метою відновлення бракованих та виявлення потенційно ненадійних найбільш ефективно. Після такого опромінення інтенсивність відмов транзисторів при прискорених випробовуваннях

не перевищує 1%.

13. Характер зміни коефіцієнту передачі струму бази β в схемі зі спільним емітером біполярного кремнієвого п-р-п транзистора під час гамма опромінення залежить від початкового значення β . При малих значеннях β при опроміненні зростає завдяки звуженню бази, яке має місце внаслідок РСД фосфору. При великих значеннях β зменшується завдяки зменшенню коефіцієнта лавинного розмноження носіїв в колекторному переході, яке має місце внаслідок радіаційно-стимульованого переходу системи до більш рівноважного стану. Незалежно від початкового значення, β всіх транзисторів після гамма опромінення дозою 10^3 Гр наближається до значення 100.

Використання прихованого шару SiO_2 дозволяє підвищити радіаційну стійкість р-п діодів при їх гамма та нейтронному опроміненні завдяки високій геттеруючій ефективності цього шару.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т. Предельное положение уровня Ферми в облученных электронами и нейтронами монокристаллах сульфида кадмия // ФТП. - 1974. - N.8. В.11. - с.2219-2221.
2. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т., Куц В.И., Богданюк Н.С. Влияние электронной радиации на оптическое гашение фотопроводимости в легированных Cu монокристаллах CdS // ФТП. - 1975. - T.9. В.11. - с.2274-2276.
3. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Куц В.И., Мак В.Т. Изохронный отжиг спектров инфракрасного гашения фотопроводимости облученных быстрыми электронами CdS -монокристаллов, легированных Cu // ФТП. - 1976. - T.10. В.4. - с.778-779.
4. Галушка А.П., Давидюк Г.Е., Мак В.Т., Куц В.И., Богданюк Н.С. Влияние облучения электронами с $E=1$ МэВ на положение уровня Ферми в монокристаллах CdS , легированных медью // Изв. вузов. Физика. - 1977. - №10. - с.128-130.
5. Галушка А.П., Мак В.Т., Заславский Ю.И. $\text{CdS}+\text{Cu}$ дозиметр гамма излучения с повышенной радиационной стойкостью // ПТЭ. - 1977. - №10. - с.62-63.
6. Мак В.Т., Манжара В.С. Влияние отжига на фоточувствительность низкоомных монокристаллов CdS // Изв. вузов. Физика. - 1983. - №6. - с.67-70.
7. Мак В.Т., Розенфельд А.Б., Хиврич В.И. Влияние гамма и нейтронного облучений на рекомбинационные свойства диодов из нейтронно-легированного кремния // Эл. техника. Сер.2. Полупров. приборы. - 1987. - В.6(191). - с.3-6.

8. Залюбинская Л.Н.,Мак В.Т.,Манжара В.С. Люминесцентный анализ зависимости состава поликристаллических пленок CdS от условий их синтеза//ЖПС.-1988.-Т.48.В.1.-с.54-57.
9. Василевский Д.Л.,Мак В.Т.,Залюбинская Л.Н.,Каракис Ю.Н. - Влияние малых доз γ -излучения на фотоэлектрические параметры полупроводниковых слоев и структур//Сб. Фотоэлектроника. Киев-Одесса:Выща школа.-1987.-В.1.-с. 31-38.
10. Залюбинская Л.Н.,Мак В.Т.,Манжара В.С.,Хиврич В.И. Влияние γ -облучения на излучательную рекомбинацию поликристаллических пленок CdS //УФЖ.-1988.-Т.33.В.5.-с.694-697.
11. Мак В.Т.,Секркт А.А. Влияние γ -излучения на кремниевые фотоприемники//Сб. Фотоэлектроника. Киев-Одесса: Выща школа. - 1988.-В.2.-с. 77-82.
12. Мак В.Т.,Розенфельд А.Б.,Секрет А.А.,Чистяков В.П.,Хиврич В.И. Влияние интенсивности γ -излучения на рекомбинационные свойства кремния.//Изв.вузов.Физика.-1989.-В.4.-с.112-114.
13. Мак В.Т. Новая модель эффекта малых доз в полупроводниках//Письма в ЖТФ.-1989.-Т.15.В.12.-с.17-19.
14. Мак В.Т.,Буковский В.Е.,Рахлин М.Я. Твердофазная перекристаллизация пленок CdS при γ -облучении//ФТТ.-1989.-Т.31.В.9.-с.251-253.
15. Мак В.Т.,Манжара В.С.,Буковский В.Е. Оптические свойства тонких пленок CdS , содержащих избыточный Cd //УФЖ.-1989.-Т.34.В.11. -с.1679-1682.
16. Давидюк Г.Е.,Богданюк Н.С.,Мак В.Т.,Божко В.В. Фотопроводимость облученных электронами нелегированных и легированных медью монокристаллов CdS //Сб. Фотоэлектроника. Киев-Одесса: Выща школа.- 1990.-В.3.-с.7-12.
17. Залюбинская Л.Н.,Мак В.Т. Особенности влияния γ -облучения на тонкопленочные структуры на основе сульфида кадмия.//Сб. Фотоэлектроника. Киев-Одесса: Выща школа. - 1990.-В.3.-с.25-30.
18. Мак В.Т.,Буковский В.Е.,Стеценко В.И. Вакуумный отжиг тонких пленок CdS //Известия АН СССР. Неорган.матер. -1991.-Т.27.В.3. -с.457-460.
19. Мак В.Т.,Буковский В.Е. Свойства пленок CdS , обработанных аргоновой плазмой//Сб. Фотоэлектроника. Киев:Лыбидь.- 1991.-В.4.- с.102-106.
20. Мак В.Т. Радиационно-стимулированные процессы в пленках полупроводниковых соединений A_2B_6 //Сб. Фотоэлектроника. Киев: Лыбидь.-1992.-В.5.-с.93-101.

21. Мак В.Т. Исследование радиационно стимулированной диффузии фосфора в кремнии//ЖТФ.-1993.-Т.63.В.3.-с173-176.

22. Мак В.Т.,Ибрагим А.А. Некоторые фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок тиогаллата кадмия//ФТП.-1994.-Т.28. В.10.-с.1714-1719.

23. Мак В.Т.,Ибрагим А.А. Исследование природы собственных дефектов в поликристаллических пленках $CdGa_2S_4$ //Неорган. матер. -1995.-Т.31.В.4.-с.524-526.

24. Мак В.Т.,Ибрагим А.А. О природе центров ультрафиолетовой фотолуминесценции поликристаллических пленок тиогаллата кадмия. // Письма в ЖТФ. -1995.-Т.21.В.18.-с.65-67.

25. Мак В.Т.,Ибрагим А.А. Влияние гамма облучения на фотоэлектрические свойства тонких пленок тиогаллата кадмия//ЖТФ.-1995. - Т.65.В.8.-с.179-182.

26. Мак В.Т. Зависимость темновой проводимости CdS монокристаллов от энергии облучающих электронов//ФТП.-1996.-Т.30. В.2.-с. 292-295.

27. Мак В.Т. Стимулированная облучением диффузия меди в поликристаллических пленках CdS //Неорган.матер. -1996.-Т32. В.10. -с. 1184-1186.

28. Мак В.Т.,Ибрагим А.А. Влияние термических и радиационных воздействий на свойства пленок тиогаллата кадмия//Сб. Фотоэлектроника. Одесса: Изв.во Астропринт.- 1996.-В.6.-с.59-64.

29. Мак В.Т. Влияние термообработок и электронного облучения на излучательную рекомбинацию свободных экситонов в монокристаллах CdS // ЖТФ. -1996.-Т66. В.8. -с. 187-189.

30. Галушка А.П.,Давидюк Г.Е.,Мак В.Т. Радиационные дефекты в монокристаллах $CdS+Cu$, образованные электронами с $E=1$ МэВ// Депон. в ЦНИИ "Электроника" №3305/75.-10с. Реферат опубликован в сборнике рефератов депонированных работ ВИМИ "Репорт".-1975.-№9.

31. Мак В.Т.,Розенфельд А.Б.,Хиврич В.И. Эффект малых доз при высокотемпературном γ -облучении//Депон. в ВИНТИ №117-В87.-6с. Реферат опубликован в Изв.вузов.Физика.-1987.-№8.

32. Галушка А.П.,Мак В.Т.,Заславский Ю.А. Способ обработки монокристаллов сернистого кадмия. Авторское свидетельство № 563757. 1977.

33. Залюбинская Л.Н.,Мак В.Т. Способ изготовления гетероструктур. Авторское свидетельство №1452397. 1986.

34. Проничкин В.Д., Пастернак В.А., Мак В.Т., Шлапак В.А., Секрет А.А. Способ обработки некондиционных маломощных кремниевых диодов. Авторское свидетельство №1547607. 1987.

АННОТАЦИЯ

Мак В.Т. Роль радиационно-стимулированных процессов в модификации свойств полупроводников и полупроводниковых приборов с дефектами структуры.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. Черновицкий государственный университет им. Юрия Федьковича, г.Черновцы, 1997 г.

Защищается 68 работ, в том числе 3 авторских свидетельства. В работах исследовались радиационно-стимулированные процессы в моно- и поликристаллических соединениях сульфиде и тиогаллате кадмия, а также в кремниевых диодах и транзисторах.

Показано, что при облучении твердых тел ядерными частицами одновременно протекают радиационно-стимулированные процессы, связанные как с передачей импульса атомам кристаллической решетки бомбардирующей частицей, так и с возбуждением электронной подсистемы кристалла. Установлена зависимость интенсивности каждого из этих процессов от совершенства структуры материала, типа химической связи, вида, энергии и интенсивности потока облучения.

Установлена роль легирования в протекании радиационно-стимулированных процессов в полупроводниковых материалах и приборах на их основе.

Обнаружено и исследовано явление твердофазной перекристаллизации при облучении твердых тел; установлена его роль в стабилизации параметров полупроводниковых приборов и в модификации свойств полупроводниковых материалов и структур.

Исследована природа дефектов, возникающих в результате термического воздействия на сульфид и тиогаллат кадмия и участвующих в радиационно-стимулированных процессах. Предложены непротиворечивые модели наблюдаемых термических и радиационно-стимулированных процессов в полупроводниковых материалах и в полупроводниковых приборах.

Предлагаются способы и методы использования радиационно-стимулированных процессов для повышения радиационной стойкости материала, улучше-

ння свойств напівпровідникових діодів і діодних структур а також відновлення бракованих кремнієвих діодів і транзисторів.

S U M M A R Y

Має V.T. A role of processes stimulated by radiation in modification of properties of semiconductors and semiconductor devices with defects of structure.

The dissertation for a scientific degree of a doctor in physics and mathematics on the speciality 01.04.07 - solid states physics .Chernovtsy state university, Chernovtsy, 1997

68 research works are defended, including 3 author certificates. Processes stimulated by radiation in mono- and polycrystalline compounds: CdS and CdGa₂S₄, and also in silicon diodes and transistors.

It is shown, that at irradiation of solid states by nuclear particles at the same time processes stimulated by radiation ran, connected with both transformation of a pulse to atoms of a crystalline lattice by a bombarding particle, and excitation of an electronic subsystem of a crystal. Dependence of intensity of each of these processes on perfection of a structure of the material, kind, energy and intensity of a flow of irradiation is established.

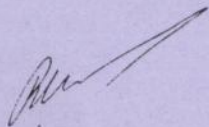
Role of alloying in running of processes stimulated by radiation in semi-conductor materials and devices on their basis is established.

Phenomenon of solid phase recrystallization at irradiation of solid states is investigated ; its role in stabilisation of parameters of semiconductor devices and in modification of properties of semi-conductor materials and structures is established.

Nature of defects, which arise as a result of thermal influence on cadmium sulphide and tiogallate and participate in processes stimulated by radiation , is investigated. Non-contradictory models of observable thermal processes and processes stimulated by radiation in semi-conductor materials and in semi-conductor devices are offered.

Also ways and methods of use of processes stimulated by radiation for increase of material's radiating resistance , improvement of properties of semi-conductor diodes and diode structures and also restoration of defective silicon diodes and transistors are offered.

Ключові слова. тверде тіло, напівпровідник, опромінення, радіаційно-стимульовані процеси, відпал, дефекти, структура, електричні, оптичні властивості, надійність.



436046

Ав 37.421

Здано в набір 06.04.97

Підп. до друку 09.04.97

Офсетний друк

Папір фінський

Замовлення 61

Тираж 100

Виробничо-поліграфічний відділ ОЦНТЕІ

Україна, 270026, м. Одеса, вул. Рішельєвська, 28.