

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ n-Ge, ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

С.В. Лунев¹⁾, А.И. Зимич¹⁾, Н.В. Хвыщун¹⁾, В.Т. Маслюк²⁾, И.Г. Мегела²⁾

¹⁾Луцкий национальный технический университет,

ул. Львовская, 75, 43018 Луцк, Украина, luniovser@mail.ru,

²⁾Институт электронной физики НАН Украины,

ул. Университетская 21, 88017 Ужгород, Украина, volodymyr.maslyuk@gmail.com

Исследован изотермический отжиг монокристаллов n-Ge, облученных быстрыми электронами. Полученные эффекты отжига объясняются ростом концентрации А-центров за счет генерации вакансий, которые образуются при отжиге ядер разупорядоченных областей. На основе экспериментальных измерений и предложенной математической модели кинетики отжига рассчитана энергия активации и частотный фактор дефектов, вводимых при электронном облучении, для монокристаллов n-Ge.

Введение

Электрофизические свойства облученных монокристаллов Ge и Si определяются, в основном, наличием разного рода вторичных радиационных дефектов, возникающих в результате квазихимических реакций между вакансиями, межузельными атомами и атомами химических примесей. Более изучена сегодня микроструктура и энергетические спектры радиационных дефектов в Si по сравнению с Ge, что, в первую очередь, связано с ограниченностью использования ЭПР для этого материала [1]. Например, комплекс вакансия-кислород (VO), или А-центр является хорошо изученным дефектом в кристаллах Si, а идентификация А-центра в Ge более затруднена. По данным исследований [2, 3], наблюдается разброс по температурам отжига (от 50 °С до 150 °С) полосы поглощения при 620 см⁻¹, которую связывают с А-центром, что, в свою очередь, делает неоднозначным контроль А-центра по данной полосе и указывает на ее возможную принадлежность лишь одному из зарядовых состояний этого комплекса.

Как известно, отжиг используется для восстановления электрофизических свойств облученных полупроводников. Конечная цель отжига - установление энергии активации процесса отжига и частоты прыжков дефекта на сток, а также выяснить возможность образования новых дефектов. Данная задача может значительно усложняться при наличии дефектов разного сорта, которые отжигаются в близком диапазоне температур, а также при генерации нового типа дефектов. В таких случаях нужно создавать математические модели, которые будут учитывать как процессы отжига, так и генерации дефектов разного рода. Построение же адекватных теоретических моделей отжига радиационных дефектов предоставит научно-методические рекомендации инженерам и ученым, которые работают в области радиационных технологий полупроводников, по созданию полупроводниковых приборов и сенсоров с заранее заданными свойствами.

Поэтому интересным, как с теоретической, так и практической точек зрения является исследование процессов отжига радиационных дефектов в монокристаллах Ge.

Экспериментальные результаты и теоретические расчеты

В предыдущей нашей работе [4] проводились измерения эффекта Холла для облученных различными дозами электронов, энергией 10 МэВ, монокристаллов n-Ge, легированных сурьмой с концентрацией $N_d = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При дозе облучения $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ эффективно вводились радиационные дефекты, для которых в исследуемой области температур проявлялся глубокий уровень $E_c - 0.27 \text{ эВ}$, что принадлежит А-центру [5]. Автор работы [5] точечный дефект в Ge с аналогичным энергетическим спектром моделирует как комплекс, который состоит из вакансии, атома кислорода и двух межузельных атомов германия (VOI_2Ge). Сравнительный анализ температурных зависимостей холловской подвижности, полученных экспериментально и рассчитанных теоретически, показывает, что кроме точечных дефектов в этих же монокристаллах n-Ge при вышеуказанных условиях облучения образуются разупорядоченные области [6].

Целью данной работы является определение энергии активации отжига и частотного фактора А-центров и разупорядоченных областей, которые вводились при электронном облучении монокристаллов n-Ge. Поэтому нами был проведен изотермический отжиг при температурах 433 и 448 К и осуществлено измерение температурных зависимостей постоянной Холла для облученных образцов n-Ge после отжига.

Образование нового типа электроактивных дефектов с иным энергетическим спектром после отжига не было обнаружено. На основе полученных экспериментальных результатов из решений уравнений электронейтральности была вычислена концентрация А-центров в отожженных образцах германия. Нелинейный характер зависимости концентрации А-центров при температурах отжига $T_1 = 433 \text{ К}$ и $T_2 = 448 \text{ К}$ от времени отжига в полулогарифмическом масштабе свидетельствует о том, что кинетика отжига дефектов в нашем случае не может быть описана простым экспоненциальным законом, используемым при описании кинетики отжига дефектов одного типа:

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

где N - концентрация дефектов после отжига, N_0 - концентрация дефектов до отжига, t - время отжига, τ - среднее время жизни дефекта.

При облучении монокристаллов n-Ge электронами энергией 10 МэВ кроме точечных дефектов начинают образовываться также разупорядоченные области. Разупорядоченная область представляет собой макроскопическое включение сферической формы, ядро которого состоит из дефектов вакансионного типа. Высокая концентрация вакансий в ядре разупорядоченной области и гораздо меньше за его пределами вызывает диффузию вакансий в проводимую матрицу монокристалла Ge. Диффундирующие вакансии, образованные при отжиге ядра разупорядоченной области, могут снова вступать в квазихимические реакции с кислородом и межузельными атомами германия и создавать новые А-центры. Поэтому для нашего случая кинетику отжига можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dN_A}{dt} = \frac{N_V}{\tau_1} - \frac{N_A}{\tau_2}, \\ \frac{dN_V}{dt} = \frac{N_V}{\tau_1} + \frac{N_A}{\tau_2}. \end{cases} \quad (2)$$

где N_A , N_V - концентрации А-центров и вакансий, которые образовались в процессе отжига разупорядоченной области для любого момента времени, τ_1 , τ_2 - среднее время жизни вакансии, образованной из разупорядоченной области и А-центра соответственно.

Исключив N_V и решив систему (2) получим:

$$N_A(t) = -\frac{N_0(k_2\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_1 t} + \frac{N_0(k_1\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_2 t}, \quad (3)$$

где, $k_1 = \frac{-\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1\right) + \sqrt{\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1\right)^2 + \frac{8\tau_1}{\tau_2}}}{2\tau_1}$, $k_2 = \frac{-\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1\right) - \sqrt{\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1\right)^2 + \frac{8\tau_1}{\tau_2}}}{2\tau_1}$.

Записав уравнения (3) для двух различных времен изотермического отжига t_1 и t_2 , получим следующую систему уравнений для нахождения: τ_1 и τ_2 :

$$\begin{cases} N_A(t_1) = -\frac{N_0(k_2\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_1 t_1} + \frac{N_0(k_1\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_2 t_1}, \\ N_A(t_2) = -\frac{N_0(k_2\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_1 t_2} + \frac{N_0(k_1\tau_1 + \frac{\tau_1}{\tau_2})}{\tau_1(k_1 - k_2)} e^{k_2 t_2}. \end{cases} \quad (4)$$

Концентрация А-центров для различных времен отжига $N_A(t_1)$ та $N_A(t_2)$ находилась при решении уравнения электронейтральности [4], учитывая холловские измерения концентрации электронов в зоне проводимости для отожженных образцов.

Запишем выражения для среднего времени жизни А-центра и вакансии для двух разных температур отжига T_1 и T_2 :

$$\tau_1(T_1) = \frac{1}{\nu_1} e^{\frac{E_{a1}}{kT_1}}, \quad \tau_1(T_2) = \frac{1}{\nu_1} e^{\frac{E_{a1}}{kT_2}}, \quad (5)$$

$$\tau_2(T_1) = \frac{1}{\nu_2} e^{\frac{E_{a2}}{kT_1}}, \quad \tau_2(T_2) = \frac{1}{\nu_2} e^{\frac{E_{a2}}{kT_2}}, \quad (6)$$

где E_{a1} , E_{a2} , ν_1 , ν_2 - энергия активации отжига и частотный фактор разупорядоченной области и А-центра соответственно.

В результате решений уравнений (5) и (6) получим, что:

$$E_{a1} = 0,92 \text{ эВ}, \quad \nu_1 = 2,52 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}; \quad E_{a2} = 1,04 \text{ эВ}, \\ \nu_2 = 1,07 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$$

Заключение

Исследование изотермического отжига в облученных быстрыми электронами монокристаллах n-Ge показали, что кинетика процесса отжига не может быть описана реакциями первого порядка, поскольку одновременно происходит как отжиг А-центров, так и разупорядоченных областей. Генерация вакансий, диффундирующих с разупорядоченных областей, влечет за собой также и генерацию А- центров.

Как было показано авторами работы [7], отжиг комплексов VO в германии после облучения γ -квантами происходил в диапазоне 383-403 К. Полученные значения энергии активации этого дефекта и частотного фактора авторами [7] оказались равными 0.94 эВ и $4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ соответственно. В нашем же случае энергия активации А-центра 1.04 эВ и частотный фактор $1.07 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о большей термической стойкости $\text{VOI}_{2\text{Ge}}$, чем VO.

Список литературы

1. Литвинов В.В., Мурин Л.И., Линдстром Дж.Л. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 658.
2. Baldwin J.A. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 3. P. 793-795.
3. Whan R.E. // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 37. № 6. P. 2435-2439.
4. Luniov S.V., Zimych A.I., Nazarchuk P.F., et al. // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2016. V. 17. №1. P. 47.
5. Dolgolenko A.P. // Nuclear Physics and Atomic Energy. 2013. V. 14. № 4. P. 377-383.
6. Luniov S., Zimych A., Nazarchuk P., et al. // Journal of physical studies. 2015. V. 19. № 4. P. 4704.
7. Литвинов В.В., Уренев В.И., Шершель В.А. // ФТП. 1983. Т. 17. № 9. С. 1623-1626.

DETERMSNATION OF THE PARAMETERS OF ANNEALING OF RADIATION DEFECTS IN SINGLE CRYSTALS n-Ge, IRRADIATED BY THE FAST ELECTRONS

Sergiy Luniov¹⁾, Andriy Zimych¹⁾, Mykola Khvyschun¹⁾, Volodymyr Masliuk²⁾, Ivan Megela²⁾

¹⁾Lutsk National Technical University, 75 Lvivska str., 43018 Lutsk, Ukraine, luniovser@mail.ru

²⁾Institute of electronic physics NAS of Ukraine,

21 Universitetska str., 88017 Uzhghorod, Ukraine, volodymyr.maslyuk@gmail.com

The isothermal annealing of n-Ge single crystals, irradiated by the fast electrons, was studied. The isothermal annealing of

n-Ge single crystals irradiated with fast electrons was studied. Based on the obtained temperature dependences of the Hall constant, with decisions of electroneutrality equationsolutions, concentration of radiation defects, which belong A-centers, in irradiated single crystals n-Ge before and after annealing has been calculated. The given effects of the annealing are explained by the increasing concentration of A-centers owing to the generation of vacancies, which are formed at the annealing of kernels of regions disordering. Based on the experimental measurements and the proposed mathematical model of annealing kinetics, the activation energy and the frequency factor of the defects, introduced at the electron irradiation, for n-Ge single crystals are calculated.

ОСОБЕННОСТИ ОТЖИГА Е-ЦЕНТРОВ (КОМПЛЕКСОВ ВАКАНСИЯ-ФОСФОР) В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫМ СОСТАВОМ

И.Ф. Медведева¹⁾, Л.И. Мурин²⁾, В.П. Маркевич³⁾

¹⁾Белорусский государственный медицинский университет,
Минск, Беларусь, medvedeva@ifftp.bas-net.by

¹⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, murin@ifftp.bas-net.by

³⁾Университет г. Манчестер, Англия, V.Markevich@manchester.ac.uk

Методами эффекта Холла и DLTS исследованы особенности отжига комплексов вакансия-фосфор (Е- центров) в кристаллах кремния с различным содержанием примесных атомов фосфора и кислорода. Установлено, что доминирующим механизмом отжига Е- центров, находящихся в нейтральном зарядовом состоянии, является диссоциация с появлением подвижной вакансии и последующим образованием А-центров (комплексов вакансия-кислород) и дефектов с акцепторным уровнем у $E_c-0.21$ эВ, идентифицированных как пара атомов углерода в узлах решетки (C_s-C_s).

Введение

Е-центр (комплекс вакансия-легирующая примесь V группы) является одним из основных и наиболее изученных радиационных дефектов (РД) в кремнии, полученном методом зонной плавки [1]. Е-центр наблюдался методом ЭПР в нейтральном зарядовом состоянии при положении уровня Ферми глубже, чем $E_c - 0.40$ эВ [2]. Акцепторные уровни Е-центров расположены у $E_c - 0.45$ эВ [1]. Лишь недавно было установлено, что этот комплекс обладает и донорным состоянием (уровень у $E_v+0.27$ эВ) [3].

Е-центр отжигается в области температур 100 - 200°C. Значение энергии активации (E_a) отжига зависит от вида примеси (P, As, Sb), участвующей в образовании комплекса и зарядового состояния дефекта [1-6]. Для Е-центра в нейтральном состоянии в кремнии, легированном фосфором, величина E_a определена как 0.95 ± 0.03 эВ. Однако до сих пор в литературе отсутствует единая точка зрения на механизм отжига этого центра [1-6]. В связи с тем, что энергия активации отжига, определенная из электрических измерений, совпадает с энергией переориентации дефекта, полученной методом ЭПР, а энергия связи комплекса Р-V в отрицательно заряженном состоянии превосходит энергию переориентации на 0.2-0.3 эВ, предполагается, что переориентация Е-центра может приводить к его миграции как целого на сток. В то же время дообразование А-центров (комплексов вакансия-кислород) [5] при отжиге Е-центров свидетельствует о том, что последние при отжиге диссоциируют, что приводит к появлению свободных вакансий. Поскольку до сих пор не ясно, в каких случаях и какой из этих механизмов реализуется, то для решения данной проблемы требуется проведение дальнейших исследований.

Методика эксперимента

Исследовались образцы из трех кристаллов n-Si, полученных методом зонной плавки: 1) с концентрацией фосфора $N_p \approx 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и удельным сопротивлением $\rho = 45 \text{ Ом см}$ (Si-45), 2) с $N_p \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $\rho = 10 \text{ Ом см}$ (Si-10) и 3) с $N_p \approx 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\rho = 1 \text{ Ом см}$ (Si-1). Концентрация кислорода (ИК -измерения) составляла: $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для Si - 45 и Si-1, и $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для Si-10. Образцы облучались электронами с энергией 4 и 6 МэВ при $T = 273 \text{ К}$. Изохронный и изотермический отжиги проводились на воздухе. Концентрация РД и их характеристики определялись методом DLTS, а также из анализа температурных (77 - 400 К) зависимостей концентрации носителей заряда (ТЗКН).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основными РД, введенными при облучении в исследуемых материалах являлись центры с уровнями $E_c - 0.12$ эВ (C_i) [7], $E_c - 0.16$ эВ ($C_i - C_s$) [7,8], $E_c - 0.185$ эВ (А-центры) [1], $E_c - 0.21$ эВ (диваканси) [9] и $E_c - 0.40$ эВ (Е-центры) [1].

В образцах Si-45 образование А-центров не наблюдалось и эффективности введения комплексов $C_i - C_s$ и Е-центров практически совпадали. Концентрация введенных А-центров в Si-10 составляла величину $\sim 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, в то время как $N_{C_i} \sim 1.4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $N_E \sim 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. На рисунке 1 а, б приведены зависимости доли неотожженных дефектов с глубокими ($E_c - 0.40$ эВ) уровнями (кр. 1) и уровнями в интервале $E_c - (0.12-0.21)$ эВ (кр. 2) от $T_{отж}$ для образцов Si-45 (рис. 1а) и Si-10 (рис. 1б). В образцах Si- 45 Е-центр отжигается в одну стадию в интервале $T_{отж} = 100-150^\circ\text{C}$ (рис. 1а, кр.1). Процесс исчезновения Е-центров соответствует характеру отжига РД с