

# *Раздел четвертый*

## **ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

УДК 621.315.592.3:546.28:539.12.04

### **ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООМНОГО КРЕМНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ: КРИТЕРИИ И УСЛОВИЯ**

*Г.П. Гайдар, А.П. Долголенко, П.Г. Литовченко*  
*Институт ядерных исследований НАН Украины,*  
*Киев, Украина*  
*E-mail: gaidar@kinr.kiev.ua, факс +38(044)265-44-63*

Вводится критерий радиационной стойкости кремния n-типа проводимости. Предлагаются условия облучения и рассматриваются способы получения материала, обладающего повышенной радиационной стойкостью. Показана возможность кластеризации дефектов в кремнии как при облучении высокоэнергетическими протонами, так и при отжиге кластеров дефектов в определенном интервале температур. Обсуждаются перспективы создания сверхрешетки вакансионных пор в кремнии.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Кремний благодаря своим уникальным свойствам, значительным природным запасам исходного сырья является и, вероятно, будет оставаться в будущем основным материалом микроэлектронной техники. Высокоомный кремний широко применяется и в производстве детекторов ядерного излучения, которые длительное время должны работать в полях ядерного излучения реакторов, ускорителей ядерных частиц, атомных электростанций. Поэтому проблема получения качественного высокоомного кремния с повышенной радиационной стойкостью весьма актуальна и своевременна.

Ядерное излучение создает в полупроводниках радиационные дефекты, которые являются эффективными рассеивающими и рекомбинационными центрами для основных и неосновных носителей заряда. Так, при электронном и  $\gamma$ -облучениях создаются вакансии и межузельные атомы, которые, взаимодействуя с примесными атомами и между собой, участвуют в образовании глубоко лежащих в запрещенной зоне уровней, например, E-центров, дивакансий и димежузельных атомов кремния. Высокоэнергетические ядерные частицы, кроме точечных дефектов в проводящей матрице, создают скопления (так называемые кластеры) дефектов, окруженные областью пространственного заряда и блокирующие движение основных носителей заряда. Кластеризация дефектов в системе вызывается условиями термодинамического равновесия, так как образование скоплений энергетически более выгодно на величину энергии связи компонент.

При достаточно высокой степени генерации дефектов (вакансий и межузельных атомов), когда концентрация вакансий превышает некий пороговый уровень, они объединяются в дивакансии, тривакансии, тетравакансии или более сложные поливакансионные дефекты, происходит образование вакансионных пор или даже, возможно, образование сверхрешетки вакансионных пор. Межузельные

атомы кремния объединяются в димежузлия различной конфигурации (split, dumbbell) [1] или выходят на поверхность.

В самом общем случае сверхрешетками принято называть твердотельные структуры, в которых помимо периодического потенциала кристаллической решетки имеется дополнительный одномерный периодический потенциал, период которого существенно превышает постоянную решетки. Сверхрешетки представляют собой новый тип полупроводников, характеризующийся наличием большого числа зон, которые обладают очень сильной анизотропией. Концентрация электронов и дырок в сверхрешетках не является фиксированным параметром, определяемым легированием, а представляет собой легко перестраиваемую величину. Наличие потенциала сверхрешетки существенно меняет энергетический спектр, благодаря чему сверхрешетки обладают рядом интересных свойств, которые отсутствуют у обычных полупроводников. Параметры потенциала сверхрешетки легко изменять в широких пределах, что, в свою очередь, приводит к существенным изменениям энергетического спектра.

Данная работа посвящена рассмотрению критериев, условий и возможностей получения высокоомного кремния с повышенной радиационной стойкостью, а также обсуждению перспектив создания нового материала – кремния со сверхрешеткой вакансионных пор малого радиуса.

#### **КРИТЕРИЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Под радиационной стойкостью полупроводниковых материалов понимают их способность сохранять свои свойства при воздействии ядерного излучения. Радиационная стойкость детекторов ядерного излучения есть доза облучения, при которой пользователи уже не могут мириться с ухудшением их свойств.

Критерий радиационной стойкости не имеет строгого математического определения. Так, радиационную стойкость ( $R_h$ ) можно определять в зависимости от предмета изучения через темп уменьшения времени жизни, скорости изменения концентрации или подвижности носителей заряда и т. д. В нашем случае критерием радиационной стойкости может служить скорость удаления носителей заряда различными дефектами, в том числе и кластерами:

$$R_h = \frac{n_0}{\nu} \text{ при } \Phi \rightarrow 0, \quad (1)$$

где  $n_0$  – концентрация носителей заряда до облучения полупроводника;  $\nu$  – скорость удаления носителей заряда при малых дозах облучения;  $R_h$  – радиационная стойкость, нейтр./см<sup>2</sup>.

Радиационная стойкость детекторов ядерного излучения обычно несколько выше дозы, при которой происходит  $n \rightarrow p$ -конверсия обедненной области детектора. Так как  $n \rightarrow p$ -конверсия происходит только тогда, когда она произошла в проводящей матрице, то в качестве  $\nu$  следует использовать скорость удаления носителей простыми дефектами в проводящей матрице  $n$ -Si. Таким образом, радиационная стойкость полупроводников, например кремния, есть флюенс, при котором проводимость становится близкой к собственной.

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

### 1. ВВЕДЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ НЕПРЯМОЙ АННИГИЛЯЦИИ

Один из подходов к решению проблемы радиационной стойкости кремния заключается во введении в полупроводник эффективных рекомбинационных дефектов для вакансий и межузельных атомов. Такими центрами непрямоугольной аннигиляции для вакансий и межузельных атомов могут служить дислокации. Но только дислокации, свободные от примесных атмосфер, способны эффективно взаимодействовать с первичными радиационными дефектами, так как они создают вокруг себя деформационные поля, под воздействием которых к ним мигрируют генерируемые облучением вакансии и межузельные атомы.

Наши исследования трансмутационно-легированного кремния после отжига при 500 °C показали, что вакансионного типа дефекты объединяются и, как пузырьки, всплывают на поверхность кремния, а дефекты межузельного типа превращаются в дислокационные петли. Эти созданные таким образом дислокационные петли могут служить стоками вакансий и межузельных атомов. В работе [2] показано, что в кремний, выращенный методом зонной плавки, дислокационные петли среднего размера 28 Å вводятся с вероятностью  $\Sigma = 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  быстрыми нейтронами реактора. Требуемую дозу предварительного облучения легко определить из выражения  $\Phi = 64 / \Sigma (\pi L)^3$ , где  $L$ , см – длина свободного пробега вакансии при комнатной температуре ( $5 \cdot 10^3 \text{ Å}$ ) [3]. Таким образом, доза предварительного

облучения кремния составит величину  $\sim 2,6 \cdot 10^{16} \text{ нейтр.} \cdot \text{см}^{-2}$ . При этом после отжига при 850 °C будет образовано  $\sim 2,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  дислокационных петель и  $\sim 4,5 \cdot 10^{12}$  добавочных атомов фосфора. Среднее расстояние между атомами фосфора (например,  $N^P = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) составляет  $d \sim 10^{-4} \text{ см}$ . Более точно его можно определить из выражения

$$\frac{4}{3} \pi R_a^3 N^P = 1, \quad (2)$$

где  $d = \sqrt{2} R_a$  – среднее расстояние между атомами;  $R_a$  – "атомный" радиус.

Поэтому дислокационные петли (зародыши) в среднем должны отстоять друг от друга на определенном расстоянии, чтобы эффективно захватывать генерируемые облучением вакансии. Средний путь ( $S$ ), который должна пробежать вакансия на стоки, равен  $S = d / \sqrt{2}$ . Поэтому средний путь диффузии вакансии на сток равен "атомному" радиусу, который легко определить из (2).

Для того чтобы дислокационные петли эффективно влияли на кластеры дефектов, надо уменьшить среднее расстояние между зародышами, по крайней мере, до  $S = 10^3 \text{ Å}$ . Это обусловлено тем, что быстрые нейтроны реактора создают первично-выбитые атомы Si со средней энергией 80 кэВ. Атом кремния с такой энергией создает смещенные атомы на пути в 2000 Å и только в конце пробега создается кластер дефектов. Чтобы средний путь пробега собственных точечных дефектов на стоки составлял в среднем  $S = 10^3 \text{ Å}$ , следует создать такое количество кластеров, чтобы после их отжига (50 %) при 850 °C в течение одного часа при вероятности их образования быстрыми нейтронами реактора  $\Sigma = 0,15 \text{ см}^{-1}$  образовалось  $N$  стоков согласно (2). Таким образом, доза предварительного облучения образцов кремния равна  $\Phi = 3,2 \cdot 10^{15} \text{ нейтр.} \cdot \text{см}^{-2}$ . Полученная меньшая доза облучения, чем на основе данных [2], свидетельствует о скрытых зародышах для стока радиационных дефектов, концентрация которых в  $\sim 75$  раз больше, чем дислокационных петель. Природа этих зародышей неизвестна. Тем не менее нейтронно-легированный кремний дозой  $\sim 10^{16} \text{ нейтр.} \cdot \text{см}^{-2}$  имеет более высокую (приблизительно в 2 раза) радиационную стойкость (рис. 1) по сравнению с  $n$ -Si, выращенным методом зонной плавки (FZ).

Кислород всегда присутствует в кремнии в качестве фоновой электрически-неактивной примеси. Он вступает в реакции с точечными дефектами (вакансиями и межузельными атомами), но не изменяет свойств кремния при комнатной температуре, так как уровень Ферми лежит ниже уровня А-центра ( $E_c - 0,175 \text{ эВ}$ ).

В кремнии, выращенном методом Чохральского, концентрация кислорода на три-четыре порядка превышает концентрацию легирующей примеси. И хотя вероятность захвата атомом фосфора вакансии приблизительно на два порядка выше, чем атомом кислорода, все же большая концентрация последнего приводит к преимущественному образованию А-центров (V-O) при облучении. Захватывая вакансии, кислород таким образом уменьшает поток их к ле-

гирующей примеси фосфора, подавляя тем самым образование E-центров (V-P), которые существенно влияют на изменение концентрации носителей в кремнии, имея глубокий акцепторный уровень в запрещенной зоне кремния ( $E_c - 0,47$  эВ).

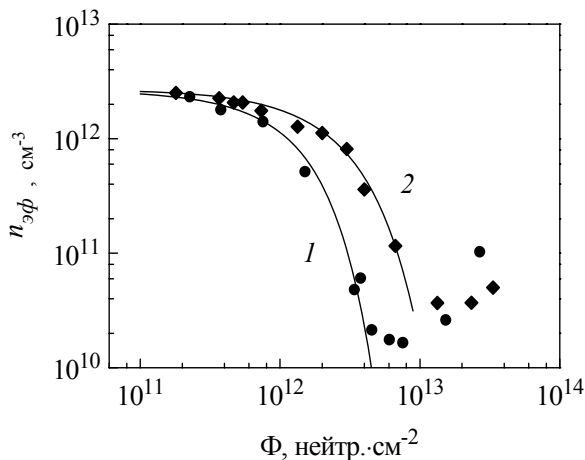


Рис. 1. Зависимость эффективной концентрации электронов ( $n_{эф}$ ) от флюенса быстрых нейтронов реактора ( $\Phi$ ) при комнатной температуре в  
1 – n-Si (FZ),  $n_0 = 2,65 \cdot 10^{12}$ ;  
2 – n-Si (NTD),  $n_0 = 2,69 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .  
 $n_0$  – концентрация носителей до облучения

Обычно считают, что флюенс, при котором наблюдается  $n \rightarrow p$ -конверсия обедненной области детектора, определяет его радиационную стойкость. В кремнии с небольшой концентрацией кислорода  $n \rightarrow p$ -конверсия наблюдается уже после флюенса быстрых нейтронов  $2 \cdot 10^{13}$  нейтр. $\cdot\text{см}^{-2}$  [4]. В окисленном с помощью диффузии кремнии этот флюенс значительно больше, а в кремнии, выращенном методом Чохральского, конверсия не наблюдается даже при флюенсе  $10^{15}$  нейтр. $\cdot\text{см}^{-2}$ . Объяснить эти факты можно следующим образом. Кислород в межзельном положении не только уменьшает скорость введения E-центров, дивакансий, но также в проводящей матрице препятствует выходу межзельных атомов кремния на поверхность и способствует образованию димежузельных атомов. Донорные и акцепторные уровни дивакансий и димежузельных атомов кремния будут удерживать уровень Ферми вблизи середины запрещенной зоны.

## 2. ВВЕДЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПРЯМОЙ АННИГИЛЯЦИИ

Легирование n-Si, выращенного методом Чохральского, германием ( $N_{Ge} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) повышает радиационную стойкость примерно на порядок (рис. 2). Если принять во внимание, что время нахождения вакансии рядом с атомом германия очень мало (комплекс Ge-V отжигается при комнатной температуре), то можно предположить, что атомы германия выступают в роли центров прямой аннигиляции для пар Френкеля.

Таким образом, введение в кремний n-типа примеси германия, кислорода или создание дислокаци-

онных петель существенно уменьшает скорость введения простых дефектов с глубокими уровнями в запрещенной зоне кремния, и согласно (1) радиационная стойкость n-Si повышается.

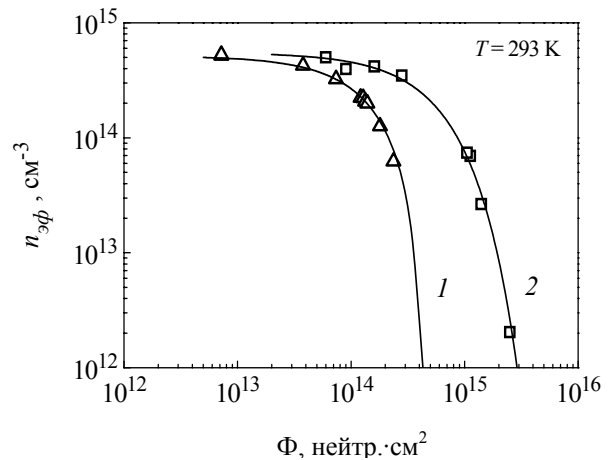


Рис. 2. Зависимость эффективной концентрации носителей ( $n_{эф}$ ) от флюенса быстрых нейтронов реактора ( $\Phi$ ). Измерения проводились при комнатной температуре в образцах n-Si (Cz):  
1 – n-Si без Ge; 2 – n-Si <Ge>.  
 $\square, \Delta$  – экспериментальные данные;  
— – результаты расчета

## 3. СОЗДАНИЕ УСЛОВИЙ КОНДЕНСАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ВАКАНСИОННЫХ ЗАРОДЫШАХ

При облучении n-Si протонами с энергией 24 ГэВ кластеры дефектов создаются конденсацией дефектов на зародышах [5]. Исследовались образцы n-Si с удельным сопротивлением  $\sim 2,5 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , выращенные методом зонной плавки (FZ) и обогащенные  $O_{2i}$  (OFZ/G), до и после облучения протонами с энергией 24 ГэВ до флюенса  $\sim 10^{14}$  прот. $\cdot\text{см}^{-2}$ . Чтобы определить радиационную стойкость, т. е. до какой дозы материал будет устойчив к облучению, надо знать скорость удаления носителей глубокими уровнями в проводящей матрице. Для этого нужно рассчитать дозовую зависимость эффективной концентрации носителей ( $n_{эф}$ ). Это было сделано с помощью уточненной модели кластеров дефектов. Основные расчетные формулы представлены в работе [6].

При комнатной температуре обычно глубокие акцепторные уровни радиационных дефектов отвечают за удаление электронов из зоны проводимости кремния. Чтобы описать полученные экспериментальные данные (рис. 3), были использованы скорости введения: в случае n-Si (FZ) ( $n_0 = 1,59 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) –  $v = 0,1 \text{ см}^{-1}$  для глубокого уровня  $E_c - 0,49$  эВ, а в случае n-Si (OFZ/G) ( $n_0 = 1,76 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) –  $v = 0,2 \text{ см}^{-1}$  для усредненно-го дивакансионного и тривакансионного уровня  $E_c - 0,45$  эВ.



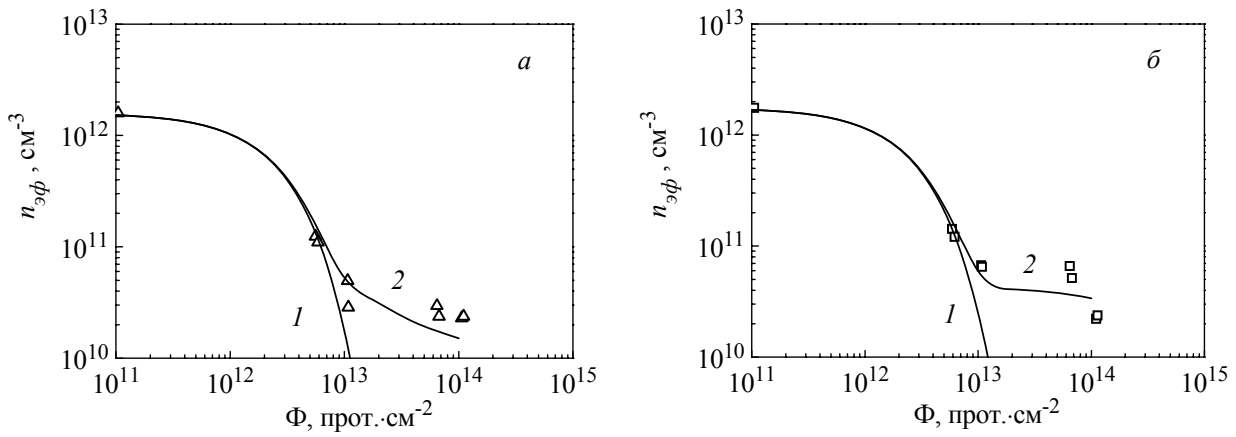


Рис. 3. Зависимость эффективной концентрации носителей ( $n_{эф}$ ) от флюенса 24 ГэВ протонов (измерение при комнатной температуре): а – n-Si (FZ) ( $n_0 = 1,59 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ); б – n-Si (OFZ/G) ( $n_0 = 1,76 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ),  $\Delta$ ,  $\square$  – эксперимент; 1, 2 – расчет без учета и с учетом дополнительного перекрытия кластеров дефектов соответственно

Положение уровня Ферми в кластере относительно дна зоны проводимости было определено экспериментально при дозе полного перекрытия кластеров дефектов ( $\mu = E_c - 0,51 \text{ эВ}$ ). Тогда радиационная стойкость n-Si (FZ) равна  $R_h = 1,59 \cdot 10^{12} / 0,1 \approx 1,59 \cdot 10^{13} \text{ прот.}\cdot\text{см}^{-2}$ , а n-Si (OFZ/G) -  $R_h = 1,76 \cdot 10^{12} / 0,2 \approx 0,88 \cdot 10^{13} \text{ прот.}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Теперь рассмотрим подробнее, как происходит кластеризация дефектов при облучении кремния 24 ГэВ протонами. Известно [7], что быстрые нейтроны создают в кремнии кластеры дефектов со среднестатистическим радиусом:

$$R_1 = 54,3 \lg(E_n (\text{кэВ}) / 20). \quad (3)$$

При расчете согласно (3) получаем усредненный радиус кластеров  $R_1 = 330 \text{ \AA}$ . При высоких энергиях протонные и нейтронные нарушения грубо отделены кулоновским вкладом рассеянных протонов. Это различие получается очень малым по сравнению с ядерным взаимодействием при высоких энергиях ядерных частиц. Поэтому 24 ГэВ протоны подобны нейтронам и должны создавать по (3) кластеры со средним радиусом 330  $\text{\AA}$ . Чтобы получить такой большой кластер (по сравнению с кластерами размером 40...50  $\text{\AA}$ , которые создают быстрые нейтроны реактора в кремнии), необходимо предположить, что при неупругом рассеянии протонов такой энергии создается высокая концентрация смещенных атомов кремния.

Действительно, расчет зависимости эффективной концентрации носителей от дозы облучения  $\Phi$  дает сечение введения кластеров дефектов  $\Sigma = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$  при  $R_1 = 330 \text{ \AA}$ . Понятно, что такую высокую вероятность введения кластеров дефектов 24 ГэВ протонами можно обеспечить только за счет резерфордовского рассеяния протонов ( $\sigma = 0,5 \text{ барн}$ ). При этом нужно иметь в виду, что хотя 24 ГэВ протоны имеют большое сечение рассеяния, однако атомы кремния получают в среднем энергию порядка 200 эВ. Поэтому при резерфордовском рассеянии протонов могут соз-

даваться только зародыши – некие центры аннигиляции для первичных дефектов. Но при неупругом рассеянии протонов на атомах кремния последние получают высокую энергию и поэтому могут создавать высокую концентрацию подвижных дефектов. Наличие барьера (0,4 эВ) между вакансиями и межузельными атомами кремния будет приводить к их разделению. Вакансии будут мигрировать к стокам, которыми служат зародыши, образуя кластеры стабильных дефектов. Таким образом, фактически, происходит конденсация дефектов на зародышах или кластеризация дефектов. Именно вероятность создания кластеров определяется сечением резерфордовского рассеяния. Но энергия, которая передается атому кремния при таком рассеянии протонов, будет всего  $\sim 200 \text{ эВ}$ , и ее достаточно только для того, чтобы создать поливакансию, которая может состоять из 4-6 вакансий. Созданная таким образом поливакансия является тем самым зародышем, вокруг которого образуется деформационное поле, с которым будут взаимодействовать первичные радиационные дефекты, т. е. произойдет их кластеризация. Собственно зародыш выступает в роли геттера, удаляя из матрицы проводимости равновероятно созданные первичные дефекты, собирая их в кластеры. При этом скорость удаления носителей из полупроводника уменьшится в  $\sim 10$  раз по сравнению со случаем, если бы такие же дефекты распределялись равновероятно в его объеме.

Кластеризация дефектов происходит не только при облучении 24 ГэВ протонами, но также и при отжиге образцов кремния. Исследовались образцы n-Si, выращенные методом Чохральского (Cz), с удельным сопротивлением  $\rho \sim 40 \dots 120 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Изохронный отжиг n-Si (Cz) ( $n_0 \approx 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), облученного флюенсом быстрых нейтронов  $3,75 \cdot 10^{13} \text{ нейтр.}\cdot\text{см}^{-2}$ , проводился в температурном интервале 300...600 К при выдержке 30 мин при каждой температуре. Изменение концентрации кластеров дефектов после 6 лет выдержки при комнатной температуре в зависимости от температуры отжига в течение 30 мин показано на рис. 4. Соответствующие расчеты приведены в работе [8].

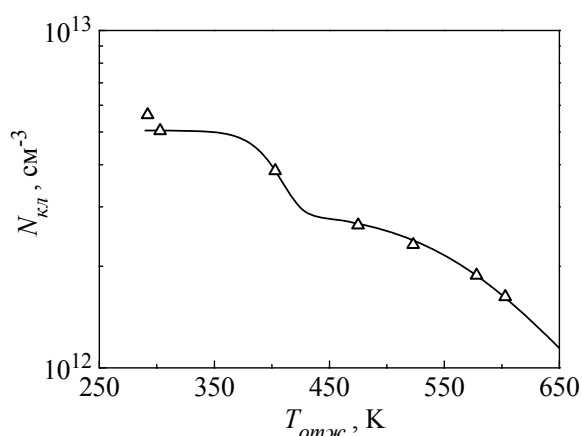


Рис. 4. Зависимость концентрации кластеров ( $N_{кл}$ ) от температуры отжига ( $T_{отж}$ ) после облучения образцов  $n$ -Si (Cz) ( $n_0 \cong 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) флюенсом  $3,75 \cdot 10^{13} \text{ нейтр. см}^{-2}$  быстрых нейтронов реактора (время отжига 30 мин):

$\Delta$  – экспериментальные данные;  
 — — — — результаты расчета

Отжиг кластеров дефектов был описан тремя стадиями с соответствующими параметрами (энергией активации  $E_a$  и частотным фактором  $\nu$ ): первая стадия – 350...450 К,  $E_{a1} = 0,81 \text{ эВ}$ ,  $\nu_1 = 5,4 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ ; вторая – 450...550 К,  $E_{a2} = 0,4 \text{ эВ}$ ,  $\nu_2 = 1 \text{ с}^{-1}$  и третья – 550...650 К,  $E_{a3} = 1,3 \text{ эВ}$ ,  $\nu_3 = 6,0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Первая стадия отжига кластеров дефектов связана с аннигиляцией вакансионного типа дефектов в кластере с межузельными атомами кремния [9]. Третья стадия отжига связана с миграцией дивакансий из кластеров на стоки.

Интерес представляет вторая стадия отжига кластеров дефектов. Известно, что дивакансии в кремнии уже подвижны при температуре 450 К. Поэтому можно предположить, что вторая стадия связана с кластеризованием дивакансий согласно реакции  $V_2 + V_2 \rightarrow V_4$  (т. е. при отжиге кластеров происходит кластеризация простых вакансионных дефектов). Поэтому именно за счет кластеризации энергия активации отжига уменьшается на величину энергии связи дивакансий в тетравакансионном дефекте. Поскольку энергия активации миграции составляет 1,3 эВ, а мы получили энергию 0,4 эВ, то энергия связи дивакансий в дефекте  $V_4$  будет равна  $E_{св} = 0,9 \text{ эВ}$ .

Итак, кластеризация дефектов возможна в определенном температурном интервале при отжиге кластеров дефектов, а также при облучении кремния 24 ГэВ протонами, когда благодаря резерфордовскому рассеянию протонов создаются зародыши конденсации первичных дефектов.

Зададимся вопросом, а можно ли предварительно создать такие вакансионные зародыши, которые будут равноудаленными друг от друга, т. е. создать в кремнии сверхрешетку вакансионных пор малого радиуса? В случае металлов сверхрешетка вакансионных пор наблюдалась экспериментально [10].

Одним из основных условий образования сверхрешетки есть необходимость создания при помощи

облучения очень высокого уровня генерации дефектов (вакансий и межузельных атомов). Облучение кристаллов приводит к возникновению первичных дефектов. Впоследствии эти дефекты либо аннигилируют, либо захватываются различными стоками. При однородном облучении и однородном распределении стоков дефекты равновероятно распределены по кристаллу. Вследствие упругого дальнего взаимодействия между дефектами при некоторой их концентрации, выше порогового значения, однородное распределение плотности становится неустойчивым [11]. В системе образуется стационарное состояние с периодически распределенной плотностью дефектов. При этом система термодинамически неравновесна. Спонтанное появление пространственных структур в неупорядоченных системах под облучением (так называемое явление самоорганизации в кристаллах) исследовалось в работах [12, 13]. Решетка вакансионных пор также была обнаружена в поликристаллическом молибдене, облученном быстрыми нейтронами [14].

Пусть под действием ядерного облучения в кристалле создана некая концентрация дефектов. Дефекты взаимодействуют между собой через упругие поля деформаций. Рассмотрим дефекты одного типа с плотностью  $n$ . Тогда координатная и временная зависимости плотности дефектов описываются диффузионным уравнением Больцмана:

$$\frac{dn}{dt} = - \text{div } \vec{j} - \frac{n}{\tau} + k, \quad (4)$$

где  $k$  – число дефектов, рождаемых в единицу времени в единице объема внешним источником;  $\tau$  – время жизни дефектов по отношению к захвату на стоки;  $j$  – плотность тока дефектов.

В противоположность диффузионной теории, основанной на взаимодействии пор через действующие диффузионные поля, в работе В.И. Сугакова [11] учтено взаимодействие между вакансиями. Это позволило объяснить рост и зарождение пор, не делая предпочтение захвату межузельных атомов на стоки по сравнению с вакансиями, а также выявить связь ориентации осей сверхрешетки пор и кристалла и ее возникновение в определенном интервале температур. Как следует из развитой теории, появление структуры обусловлено динамическим взаимодействием между дефектами. Дефекты с одинаковой вероятностью создаются в каждой точке системы. За время жизни дефектов, которое меньше времени установления равновесия в системе, благодаря притяжению между ними успевает установиться неоднородное распределение. Появившиеся в последующие моменты времени дефекты взамен исчезающих поддерживают образовавшуюся структуру. Поскольку взаимодействие начинает играть роль лишь при определенной концентрации дефектов, явление образования сверхрешетки дефектов носит пороговый характер. Вследствие анизотропии взаимодействия ориентация сверхрешетки зависит от ориентации осей кристалла.

Основные предпосылки расчетов основаны на следующих положениях. Дефекты, созданные ядер-

ным облучением кристалла полупроводника, взаимодействуют между собой через упругие поля деформаций. Это взаимодействие учитывается введением сил в уравнение диффузии дефектов. В общем случае надо учитывать все возможные взаимодействия: вакансия–вакансия, вакансия–межузельный атом, междузельный атом–межузельный атом. Однако ввиду того, что коэффициент диффузии междузельных атомов в процессе облучения на много порядков превышает коэффициент диффузии вакансий, а за счет ухода на стоки концентрации их намного ниже концентрации вакансий, поэтому в работе [11] были рассмотрены только вакансии, упруго взаимодействующие между собой.

Таким образом, было получено [11], что период сверхрешетки (в одномерном случае) равен

$$a_L = 2\pi\alpha_c^{1/4}(l_0 R_0)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\alpha_c$  – критический параметр накачки (скорость);  $l_0 = \sqrt{D\tau}$  – длина свободного пробега дефекта;  $D$  – коэффициент диффузии дефекта;  $\tau$  – время жизни дефекта;  $R_0$  – величина, которая равна нескольким периодам решетки и является радиусом захвата вакансией междузельного атома.

Параметр накачки

$$\alpha = n_0 V_0 \frac{1}{kT},$$

где  $n_0 = k\tau$  – средняя концентрация дефектов.

В модели изотропных силовых диполей

$$V_0 = (\Delta V)^2 \left( \frac{\bar{K}}{C_{11}} \right)^2 |C_a|,$$

где  $\Delta V$  – изменение объема кристалла при введении дефекта;  $C_a$ ,  $C_{11}$ ,  $K$  – выражаются через упругие модули:

$$C_a = C_{11} - 2C_{44}; \quad \bar{K} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}); \quad \bar{C}_{11} = C_{11} - \frac{2}{5}C_a.$$

Нами в качестве оценки был выбран кремний, облучаемый протонами с энергией 2 МэВ при температуре  $T = 1000$  К и токе протонов 10 мкА. Проведенные расчеты для облученного протонами кремния дают скорость накачки  $\alpha_c = 1,3 \cdot 10^{-10}$ . При этом скорость генерации смещений при протонном облучении равна  $6,3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>/с. В работе [8] показано, что радиус захвата ( $R_0$ ) вакансии на междузельный атом, например кислорода равен четырем постоянным решетки кремния. Поэтому для создания сверхрешетки вакансионных пор в кремнии с периодом  $a_L \cong 100$  Å и радиусом пор  $r_c \cong 6$  Å, надо, чтобы вакансии в кремнии имели свободный пробег порядка 100 мкм. Однако в легированном кремнии вакансии пробегает только 0,5 мкм, тогда как в высокоомном совершенном кристалле кремния длина свободного пробега вакансии составляет уже ~3 мкм [15], но никак не 100 мкм.

Тогда что же получается, сверхрешетка вакансионных пор в кремнии невозможна? Припомним такой момент. Хорошо известно, что в химии, например, для ускорения реакции применяют катализатор. При выращивании совершенных кристаллов кремния с целью ускорения этого процесса используют затравку. В нашем же случае кластеры, в которых

уже организовалась кластеризация дефектов преимущественно вакансионного типа, можно использовать как затравку для создания сверхрешетки, причем вести облучение необходимо в той области температур, где происходит кластеризация и концентрация кластеров не меняется. При этом мы имеем несколько положительных моментов. Во-первых, теперь уже нам не нужна столь высокая скорость генерации дефектов, как в случае отсутствия зародышей. Чтобы создать центры аннигиляции для первичных дефектов, можно их ввести в определенном интервале температур. К примеру, кластеры, созданные при отжиге в интервале температур 400...500 К, могут служить затравкой теми зародышами, на которых начнется кластеризация дефектов для создания сверхрешетки вакансионных пор. Во-вторых, так как нам не надо создавать затравочную пору с малым радиусом, а радиус захвата вакансии в кластеры равен  $R_{eff} = 0,726 \exp(-0,41/kT)$  [8], то возникает мысль, что сверхрешетку вакансионных пор в кремнии все же можно получить, причем с различными периодами. Регулируя температуру облучения, можно изменять и радиус пор, а пора, состоящая из шести вакансий, не будет иметь глубоких уровней в запрещенной зоне кремния [16].

Таким образом, если создать кремний, состоящий из сверхрешетки вакансионных пор, то такой материал, возможно, будет обладать не только высокой радиационной стойкостью, но и другими полезными свойствами. Но, конечно же, это вопрос будущего. Однако уже сейчас, пожалуй, можно сказать, что стабильной такая сверхрешетка должна быть до температуры 500 °С, ведь именно при этой температуре в нейтронно-облученном кремнии созданные скопления вакансий выходят на поверхность образца.

## ВЫВОДЫ

Определен критерий радиационной стойкости полупроводников через скорость удаления носителей заряда разными дефектами, в том числе и кластерами. Показано, что радиационная стойкость кремния n-типа – это флюенс, при котором концентрация носителей в проводящей матрице при облучении приближается к собственной.

Предложен ряд подходов к решению проблемы получения кремния с повышенной радиационной стойкостью на основе введения эффективных деформационных центров прямой (германий) и непрямоугольной (дислокационные петли) аннигиляций для вакансий и междузельных атомов, введения примеси кислорода, а также создания поливакансионных зародышей конденсации первичных радиационных дефектов.

Показана возможность кластеризации дефектов при облучении кремния 24 ГэВ протонами, а также при изохронном отжиге кластеров дефектов в температурном интервале 400...500 К.

Рассмотрены перспективы создания сверхрешетки вакансионных пор в облученном кремнии с целью получения нового материала, обладающего повышенной радиационной стойкостью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Gusakov, V.I. Belko, N.N. Dorozhkin. Effect of Hydrostatic Pressure on Self-interstitial Diffusion in Si, Ge, Si<Ge> Crystals: Quantum-chemical Simulations // *Solid State Phenomena*. 2008, v. 131–133, p. 271–276.
2. J. Narayan, J. Fletcher. Radiation Damage and its Annealing in Semiconductors // *Defects in Semiconductors* / Editors Narayan and Tan. North-Holland Publishing, Inc., 1981, p. 191–207.
3. A.P. Dolgolenko. Variation of Carrier Removal Rate with Irradiation Dose in Fast-Pile Neutron Irradiated n-Si // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2000, v. 179, p. 179–188.
4. A.P. Dolgolenko, P.G. Litovchenko, M.D. Varentsov, G.P. Gaidar, A.P. Litovchenko. Particularities of the formation of radiation defects in silicon with low and high concentrations of oxygen // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2006, v. 243, N 8, p. 1842–1852.
5. А.П. Долголенко, П.Г. Литовченко, А.П. Литовченко. Влияние облучения 24 ГэВ протонами на электрофизические свойства высокоомного кремния n-типа // *Матер. наук. конф. ІЯД НАНУ. Збірник наукових праць*. 1998, с. 184–186.
6. A.P. Dolgolenko, P.G. Litovchenko, A.P. Litovchenko, M.D. Varentsov, V.F. Lastovetsky, G.P. Gaidar. Influence of growing and doping methods on radiation hardness of n-Si irradiated by fast-pile neutrons // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2004, v. 7, N 1, p. 8–15.
7. А.П. Долголенко. Радиационные эффекты в кремнии: Препринт 76–23. К.: Ин-т ядерных исследований АН УССР, 1976, 12 с.
8. А.П. Долголенко, М.Д. Варенцов, Г.П. Гайдар, П.Г. Литовченко. Термический отжиг кластеров и точечных дефектов в n-Si (Cz), облученном быстрыми нейтронами реактора // *Ядерна фізика та енергетика (Nuclear Physics and Atomic Energy)*. 2008, № 2 (24), с. 73–80.
9. М.Д. Варенцов, Г.П. Гайдар, О.П. Долголенко, П.Г. Литовченко. Відпал кластерів дефектів у зразках Si та Si<Ge>, вирощених методом Чохральського // *Укр. фіз. журн.* 2007, т. 52, N 4, с. 372–377; *Ukr. J. Phys.* 2007, v. 52, N 4, p. 372–377.
10. J.H. Evans. Observations of a Regular Void Array in High Purity Molybdenum irradiated with 2 MeV Nitrogen Ions // *Nature*. 1971, v. 229, p. 403–404.
11. В.И. Сугаков. О сверхрешетках плотности дефектов в облученных кристаллах: Препринт 84-70Р. К.: Институт теоретической физики АН УССР, 1984, 30 с.
12. G. Nicolis, I. Prigozhin. *Self-organization in Non-equilibrium Systems*. New York: Wiley, 1997, 207 p.
13. C. Abromeit. Microstructural self-organization in irradiated systems // *International Journal of Modern Physics B*. 1989, v. 3, N 9, p. 1301–1342.
14. S.V. Naidu, A.Sen Gupta, R. Roy, P. Sen. Isochronal annealing study of neutron induced defects in single and poly crystals of molybdenum // *Phys. Lett. A*. 1984, v. 101, issue 9, p. 512–513.
15. B.J. Masters. Proton-enhanced diffusion and the diffusion length of vacancies in silicon // *Proc. of the X Intern. Conf. on Defects and Radiation Effects in Semiconductors*. Nice, 1978. Inst. of Phys., Conf. Ser. 46, Bristol & London & New York. 1979, p. 545–550.
16. B. Hourahine, R. Jones, A.N. Safonov, S. Oberg, P.R. Briddon, S.K. Estreicher. Identification of the hexavacancy in silicon with the B804 optical center // *Phys. Rev. B*. 2000, v. 61, issue 19, p. 12594–12597.

Статья поступила в редакцию 20.10.2008 г.

## ОТРИМАННЯ ВИСОКООМНОГО КРЕМНІЮ З ПІДВИЩЕНОЮ РАДІАЦІЙНОЮ СТІЙКІСТЮ: КРИТЕРІЙ ТА УМОВИ

*Г.П. Гайдар, О.П. Долголенко, П.Г. Литовченко*

Уведено критерій радіаційної стійкості кремнію n-типу провідності. Запропоновано умови опромінення та розглянуто способи отримання матеріалу, який має підвищену радіаційну стійкість. Показано можливість кластеризації дефектів у кремнії як при опроміненні високоенергетичними протонами, так і при відпалі кластерів дефектів у певному інтервалі температур. Обговорено перспективи створення надгратки вакансійних пор у кремнії.

## PRODUCING OF HIGH-RESISTANCE SILICON WITH INCREASED RADIATION HARDNESS: CRITERIA AND CONDITIONS

*G.P. Gaidar, A.P. Dolgolenko, P.G. Litovchenko*

The criterion of radiation hardness for n-type silicon is determined. The irradiation conditions are proposed and the methods to obtain the material with improved radiation hardness are discussed. It is shown the possibility of clusterization of defects in silicon both under the irradiation by the high energy protons and during the annealing of defect clusters in the specific temperature interval. The perspective for the formation of superlattice of vacancy pores in silicon is considered.