

МОЖЛИВОСТІ ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

П. Г. Литовченко¹, Л. І. Барабаш¹, С. В. Бердніченко¹, Д. Бізелло², М. Д. Варенцов¹,
В. І. Варніна¹, А. А. Гроза¹, О. П. Долголенко¹, А. Я. Карпенко¹, Т. І. Кібкало¹,
В. Ф. Ластовецький¹, О. П. Литовченко², В. Н. Підтинних³, Л. А. Полівцев¹,
С. Б. Смірнов³, М. І. Старчик¹

¹Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

²Istituto Nazionale di Fisica Nucleare and Dipartimento di Fisica, Università di Padova, Italy

³Севастопольський Національний університет ядерної енергії та промисловості, Севастополь

Обговорюються методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів на прикладі кремнію та InSb. Оптичними та електричними методами вивчено параметри кремнію, опроміненого різними видами і флюенсами високоенергетичного випромінювання з наступними термообробками. Показано, що підвищення радіаційної стійкості кремнію можна одержати за допомогою попередньої радіаційно-термічної обробки. Переконливі дані підвищення радіаційної стійкості кремнію при нейтронному опроміненні наведено для кремнію, легованого ізовалентною домішкою германію.

Вступ

Проблеми підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів пов'язані, у першу чергу, з необхідністю довготривалої роботи приладів на їх основі в полях ядерних випромінювань реакторів, прискорювачів, атомних електростанцій. Збільшення терміну стабільності роботи таких приладів суттєво знижує витрати на їх використання, тому радіаційна стійкість напівпровідникових матеріалів і приладів знаходиться в центрі уваги дослідників.

Під час опромінення в кристалічній ґратці напівпровідника формується широкий спектр дефектів точкового типу (вакансії, міжвузловинні атоми, їх комплекси з атомами ростових і легуючих домішок) або скупчень дефектів (кластери). У кремнії більша частина електрично активних радіаційних дефектів являють собою комплекси точкових дефектів і домішок. Добре досліджено такі дефекти: А-центри (вакансія + атом кисню), Е-центри (вакансія + атом фосфору), дивакансії, диміжвузловинні й складні комплекси дефектів – області розупорядкування. Ці дефекти можуть бути ефективними центрами розсіювання та рекомбінації для носіїв заряду в кремнії, що погіршує властивості останнього. Радіаційна стійкість матеріалу або приладу визначається, насамперед, швидкістю введення дефектів, їх збиранням у кластери та відпадом.

Методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів

Уведення електрично-неактивних домішок

Із відомих на даний час можливостей підвищення радіаційної стійкості кремнію, як і інших

напівпровідникових матеріалів, серед ряду інших може бути наступне: використання електрично неактивних домішок (кисень в кремнії), що вступають у реакції з точковими дефектами, але не змінюють властивостей кремнію в певних умовах [1, 2].

Так, в кремнії n-типу провідності (n-Si), що вирощений методом Чохральського (Cz), концентрація кисню перевищує в $\sim 10^3 \div 10^4$ разів концентрацію легуючої домішки фосфору ($\sim 10^{13} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Утворені при високоенергетичному опроміненні кремнію Е-центри суттєво змінюють концентрацію носіїв заряду при кімнатній температурі (енергія залягання Е-центра $E_c = 0,44 \text{ eV}$). Вакансії крім цього захоплюються атомами кисню, утворюючи А-центри ($E_c = 0,16 \text{ eV}$). Не зважаючи на те, що ймовірність захвату вакансії атомом фосфору приблизно на два порядки вища, ніж атомом кисню, більша концентрація останнього приводить до переважного утворення А-центрів, присутність яких не змінює концентрацію носіїв заряду в кремнії при кімнатній температурі (оскільки в вакансійному Si рівень Фермі лежить нижче рівня А-центрів).

При порівнянні радіаційної стійкості Cz-Si n- і p-типів провідності відомо, що p-тип кремнію має перевагу з наступних причин. По-перше, бор, який є основною легуючою домішкою, має менший радіус захвату вакансії порівняно, наприклад, з фосфором. По-друге, міжвузловинні атоми кремнію, створені в процесі опромінення, активно заміщують атоми бору в ґратці, витискуючи останні в міжвузловинне положення. Далі атоми бору захоплюються вакансіями, дивакансіями, рекомбінуючи з ними, повертаючись у вузли ґратки. Таким чином, бор зберігає електричну активність і не йде на утворення Е-центрів.

Легування ізовалентними домішками

При легуванні кремнію ізовалентними домішками (германію, олова, тощо) навколо місць локалізації цих домішок, що викликані їхнім більшим, ніж для кремнію, ковалентним радіусом, формуються поля напружень. Ці поля можуть слугувати стоками для вакансій і міжвузлових атомів, що у свою чергу викликає зменшення ймовірності утворення радіаційних дефектів. При високих концентраціях таких домішок у кремнії ($>10^{18} \text{ см}^{-3}$) швидкість видалення носіїв після опромінення, виміряна при кімнатній температурі, зменшується. Відомо, що легування кремнію германієм зменшує швидкість уведення Е-центрів і дивакансій, а олово у декілька разів більш ефективно взаємодіє з вакансіями, ніж кисень. Однак така велика концентрація домішок (германію, олова) може привести до погіршення однорідності матеріалу і зниження часу життя носіїв заряду, що визначає якість приладів, виготовлених на основі кремнію.

Особливий інтерес представляє вивчення радіаційної стійкості кремнію, легуваного германієм, оскільки ці матеріали мають однаковий тип кристалічної ґратки, а ковалентні радіуси атомів відрізняються лише на 4,2% ($R_{\text{Si}} = 1,17 \text{ \AA}$; $R_{\text{Ge}} = 1,22 \text{ \AA}$). Не зважаючи на такі, здавалося б, незначні відмінності, дослідження n-Si<Ge> після низькотемпературного ($T \leq 90 \text{ K}$) електронного опромінення показало, що присутність германію помітно знижує ефективність утворення А-центрів (V_0) і дивакансій (V_2) унаслідок захоплення вакансій атомами германію і створення комплексів $\text{Ge} + V$ [3]. Відпал цих комплексів, як було показано раніше [4], відбувається в діапазоні температур $200 \div 280 \text{ K}$, а отже, комплекс $\text{Ge} + V$ не є термічно-стабільним при кімнатній температурі. Аналіз спектрів DLTS, одержаних після опромінення зразків n-Si<Ge> протонами при температурі 30 K , показав, що комплекс $\text{Ge} + I_{\text{Si}}$ створює у верхній половині забороненої зони акцепторний рівень з енергією $E_c - 0,29 \text{ eV}$ [5].

При електронному опроміненні монокристалів $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при температурі $T = 300 \text{ K}$ (коли комплекс $\text{Ge} + V$, фактично, уже відпалився) спостерігається зниження ефективності утворення дефектів вакансійного типу V_0 та V_2O [6]. Автори роботи [4] зафіксували зниження швидкості введення А-центрів і дивакансій у зразках Si<Ge> приблизно у 2 - 3 рази порівняно з контрольними зразками кремнію після опромінення при кімнатній температурі. У роботі припускається, що атоми германію є центрами непрямої анігіляції первинних радіаційних дефектів. При цьому враховувалося, що ймовірність захоплення вакансій

атомами германію приблизно в 100 разів менша, ніж киснем.

Нами вивчався вплив нейтронного опромінення на радіаційну стійкість Si<Ge>, а також проводились дослідження ізотермічного відпалу опромінених зразків Si<Ge> при різних температурах з метою визначення основних параметрів відпалу дефектів.

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено вплив нейтронного опромінення на монокристалічний кремній з вмістом домішки <Ge>: 0 та $\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Досліджувались зразки як n- так і р-типу провідності, вирощені методом зонної плавки (FZ) та Cz. Флюенси опромінення (F) швидкими нейтронами реактора складали $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$.

Дослідження показали, що після нейтронного опромінення в спектрах поглинання кремнію (FZ і Cz) відбуваються типові зміни [8], пов'язані, у першу чергу, з утворенням областей розупорядкування (поява „білякрайового“ поглинання, смуги при $1,8 \text{ мкм}$) та А-центрів (смуга поглинання при 12 мкм) в Cz-Si. Окрім цього, в опромінених зразках на краю „білякрайового“ поглинання було виявлено широку смугу поглинання в спектральній області $\sim 2000 - 3200 \text{ см}^{-1}$. Поглинання в опроміненому кремнії в спектральній області $\sim 2000 - 3200 \text{ см}^{-1}$ відоме, як смуга $3,9 \text{ мкм}$ [9]. Це поглинання, як і смуга $1,8 \text{ мкм}$, пов'язані з дивакансіями, що знаходяться в різних зарядових станах. Оскільки при вимірюванні спектрів пропускання зразки освітлювались немонахроматичним світлом, ми мали змогу спостерігати смуги, характерні для різних зарядових станів того ж самого дефекту. За даними роботи [9], смуга $1,8 \text{ мкм}$ належить негативно зарядженій дивакансії (V_2^-) і зумовлюється внутріщентровим електронним переходом, а смуга $3,9 \text{ мкм}$ належить позитивно зарядженій дивакансії (V_2^+) і відповідає збудженню електрона від краю валентної зони до $b + b'$ орбіталі в електронній моделі дивакансії [10]. Велику напівширину смуги ($>500 \text{ см}^{-1}$), імовірно, зумовлює складний рельєф країв зон в опроміненому кремнії.

Дослідження спектрів поглинання кремнію n-типу провідності з домішкою германію – Si<Ge> (Cz) та p-Si (FZ), опромінених нейтронами флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$, визначили, що спектри цих двох зразків майже ідентичні в досліджуваній спектральній області.

Як показали наші дослідження опроміненого кремнію без домішки германію, інтенсивність смуги $3,9 \text{ мкм}$ майже вдвічі більша в Cz-Si порівняно з FZ-Si. У Cz-Si з домішкою германію, порівняно з FZ-Si, не спостерігається збільшення інтенсивності смуги $3,9 \text{ мкм}$. Таким чином, мож-

на вважати, що наявність домішки германію в Cz-кремнії підвищує його радіаційну стійкість до утворення дивакансій, при нейтронному опроміненні.

Електрофізичними методами досліджувалися зразки n-типу Cz-Si<Ge> ($N_{Ge} \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) з питомим опором $\rho \sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а також стандартні зразки Cz-Si n-типу (без домішки германію) після опромінення різними флюенсами швидких нейтронів. Концентрації носіїв до опромінення ($n_0 \approx (5,15 \div 5,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) та кисню ($N_{O_i} \approx (5 \div 6,4) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) у зразках були близькими, а вуглецю в Si<Ge> було у два рази більше ($N_C \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Концентрації германію, кисню та вуглецю в зразках вимірювалися методом ІЧ-спектроскопії при кімнатній температурі.

Опромінення проводилось на горизонтальному каналі реактора ВВР-М при кімнатній температурі у діапазоні доз $7 \cdot 10^{12} \div 3 \cdot 10^{15} \text{ н}\cdot\text{см}^{-2}$. Враховувалося співвідношення потоків у спектрі реакторних нейтронів поділу $I_f(0,1)/I_f(0,95) = 0,986/0,690$. Виміри провідності та коефіцієнта Холла на кремнії виконувались компенсаційним методом Ван дер Пау на зразках розміром $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}$ з точністю 3 %.

Залежності ефективної концентрації носіїв ($n_{\text{еф}}$) від флюенса швидких нейтронів реактора для зразків Cz-Si n-типу з домішкою германію та без неї подано на рис. 1.

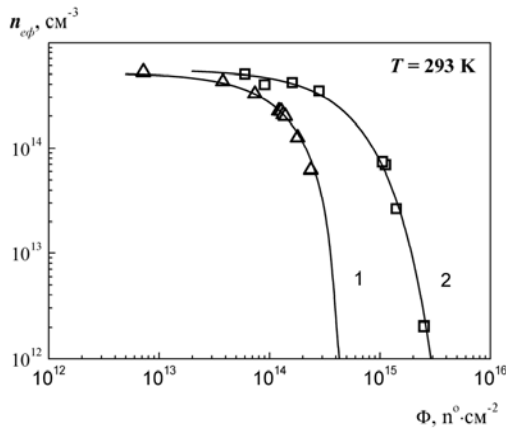


Рис. 1. Залежність ефективної концентрації носіїв ($n_{\text{еф}}$) від флюенса швидких нейтронів реактора (Φ) при кімнатній температурі у зразках Cz-Si ($N_{Ge} \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$): 1 - n-Si <Ge> = 0>; 2 - n-Si<Ge>; \square , Δ - експериментальні дані; суцільні криві - результати розрахунку.

Вимірювання проводилися при кімнатній температурі. Розрахунок $n_{\text{еф}}$ виконано в рамках моделі Госсіка з урахуванням перезарядки дефектів в області просторового заряду кластерів дефектів. В уточненій таким чином моделі припускається, що у власному кремнії рівень Фермі розташовується на рівні нейтрально дивакансій

($E_v + 0,52 \text{ eV}$, за нашими оцінками), оскільки, згідно з моделлю Госсіка [11], кластери в кремнії мають власну провідність. Але з підвищенням рівня легування зразків, оскільки енергія V_2 -центра при захопленні електрона зростає на $0,165 \text{ eV}$ [12], положення рівня Фермі в кластері буде зміщуватися до зони провідності. Тому в наших зразках, як було розраховано в [13], положення рівня Фермі в кластерах $\mu = E_c - 0,465 \text{ eV}$.

Якщо вважати, що радіаційна стійкість кремнію визначається флюенсом, при якому відбувається $n \rightarrow p$ -конверсія, то з рис. 1 видно, що легування германієм підвищує радіаційну стійкість матеріалу приблизно у сім разів.

Проведений розрахунок середнього радіуса кластерів дефектів (R_1) (за допомогою методів, викладених у [14, 15]), показав зменшення його розмірів від 70 \AA у Cz-Si до 40 \AA у Si<Ge>. Таке зменшення можна пояснити наступним чином. Відомо, що при опроміненні швидкими нейтронами відбувається сильний локальний розігрів зразка у місцях утворення каскадів зміщених атомів, що призводить до відпалу радіаційних дефектів. Унаслідок відмінності ковалентних радіусів кремнію та германію має місце ангармонізм коливань атомів у зразках Si<Ge>, що знижує теплопровідність та збільшує час збереження локальної температури. Це, у свою чергу, призводить до більш ефективного відпалу дефектів у кластерах та зменшення їх розмірів.

Зазвичай при кімнатній температурі глибокі акцепторні рівні радіаційних дефектів відповідають за видалення електронів в n-Si, вирощеного методом зонної плавки (FZ-Si). Дивакансії (V_2) і тривакансійні дефекти (V_3) уводяться в n-Si з високою швидкістю [11] і характеризуються глибокими рівнями в забороненій зоні: ($E_c - 0,42 \text{ eV}$), ($E_c - 0,49 \text{ eV}$). Згідно з [16], рівень $E_c - 0,45 \text{ eV}$ у Cz-Si описує сумісну дію акцепторних рівнів V_2 та V_3 у провідній матриці. Щоб теоретично описати отримані експериментальні дані (див. рис. 2), необхідно використати різні швидкості введення (ν) усередненого рівня $E_c - 0,45 \text{ eV}$: у Cz-Si – $\nu = 1,3 \text{ см}^{-1}$, а в Si<Ge> – $\nu = 0,1 \text{ см}^{-1}$. Таким чином, можна допустити, що присутність атомів германію в Cz-Si зменшує швидкість уведення дефектів з глибокими рівнями приблизно в 13 разів.

Радіаційно-термічна обробка: попереднє опромінення та відпал

Нами запропоновано метод підвищення радіаційної стійкості кремнію з використанням попереднього нейтронного опромінення та відпалу [17]. Можливість використання для цієї мети γ -опромінення показано в роботі [14].

Вплив попереднього опромінення нейтронами на радіаційну стійкість кремнію вивчався за результатами оптичних досліджень.

Вивчення інфрачервоного поглинання кремнію є ефективним методом дослідження радіаційних дефектів завдяки зміні пропускання кристала в діапазоні довжини хвиль за краєм власної смуги поглинання. Цей факт пов'язаний із зменшенням концентрації основних носіїв заряду у відповідності з компенсаційною активністю радіаційних дефектів. Згідно з [18], білякрайове поглинання після опромінення великими дозами нейтронів ($\sim 10^{19}$ н/см²) викликане агрегаціями вакансій і міжвузлових атомів. Вони відпалюються в інтервалі температур 400 ÷ 500 °С. Повний відпал радіаційних дефектів в кремнії за оптичними даними відбувається при 700 °С.

Після повторного опромінення такого кремнію при відпалі було виявлено менше радіаційно-домішкових комплексів, ніж у разі первинного опромінення [19].

Ми провели випробування впливу різних радіаційних обробок з наступним відпалом на радіаційну стійкість FZ кремнію. Радіаційна обробка швидкими нейтронами ($\Phi = 10^{17}$ н/см²), тепловими нейтронами, комбінація із швидких і теплових нейтронів, а також тепловими нейтронами з γ -квантами використовувалися, як попереднє опромінення. Після такої обробки всі зразки, включаючи вихідні, були відпалені протягом двох годин при 800 °С. Після цього зразки було опромінено швидкими нейтронами флюенсом 10^{16} н/см² у дослідницькому реакторі ВВР-М.

Після опромінення зразки було досліджено методом інфрачервоної спектроскопії, використовуючи спектрофотометри UR-20 і KSVU-23. Проведено дослідження спектрів поглинання в області 1,1 ÷ 2 мкм на великому наборі зразків, що зазнали різних комбінацій попереднього опромінення.

Найбільш чутливий до опромінення є FZ-Si у спектральному діапазоні біля краю власного поглинання. Так зване білякрайове поглинання монотонно зменшується із зростанням довжини хвилі світла. Смуга селективного поглинання з максимумом в 1,8 мкм, яка зв'язана з дивакансіями, накладається на неї. Після опромінення флюенсами приблизно 10^{16} н/см² в кремнії спостерігається білякрайове поглинання, яке обумовлене областями розупорядкування переважно вакансійного типу [18].

Вплив попереднього опромінення зарядженими частинками на радіаційну стійкість антимоніду індію

Наводимо результати наших досліджень ефективності утворення радіаційних дефектів у по-

передньо опромінених напівпровідниках на прикладі антимоніду індію, що опромінювався протонами 47 MeV [17].

Як модель, ми вибрали добре досліджений і часто застосовуваний матеріал, антимонід індію:

зразок *a* – нелегований n-InSb з початковою концентрацією носіїв заряду $n_{80K} = 1,6 \cdot 10^{14}$ см⁻³;

зразок *b* – n-InSb <Sn> з початковою концентрацією носіїв заряду: $n_{80K} = 9 \cdot 10^{15}$ см⁻³;

зразок *v* – p-InSb <Cd> з початковою концентрацією носіїв заряду $p_{80K} = 7 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

Було вирішено випробувати варіант уведення стоків для радіаційних дефектів попереднім опроміненням матеріалу зарядженими частинками; тобто роль стоків повинні грати попередньо введені радіаційні дефекти.

Зразки опромінювалися протонами 47 MeV на ізохронному циклотроні У-240 Інституту ядерних досліджень НАН України з інтенсивністю пучка $1 \div 6 \cdot 10^{12}$ см⁻²·с⁻¹ до деякого флюенсу (попереднє опромінення), після чого зразки було відпалено при кімнатній температурі до деякого проміжного стану, і тоді опромінення було повторно розпочате (для зразка *a* – при кімнатній температурі; для зразків *b* і *v* – при $T = 120$ K) з наміром, щоб порівняти ефективність утворення радіаційних дефектів у зразках у проміжному стані з ефективністю утворення радіаційних дефектів у початкових зразках з такими ж характеристиками, як вони є в зразках у проміжному стані (попередньо опромінені та відпалені).

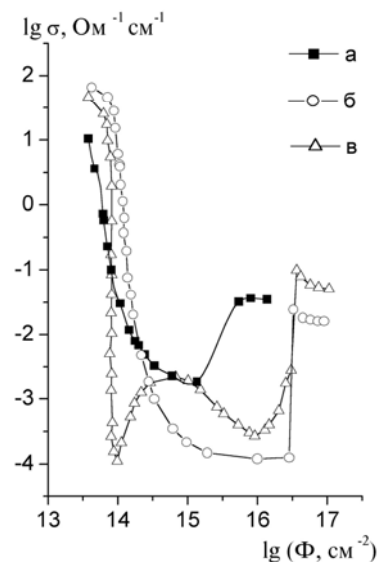


Рис. 2. Дозова залежність провідності σ_{80K} для InSb, опроміненого протонами 47 MeV; *a* - n-InSb, температура опромінення 100 і 300 K; *b* - n-InSb<Sn> температура опромінення 120 K; *v* - p-InSb, температура опромінення 120 K.

З рис. 2 (крива *a*) можна побачити, що при повторному опроміненні швидкість уведення радіаційних дефектів різко зменшується (криві *b*

і в). З нашої точки зору, це пояснюється впливом стоків на радіаційні дефекти, що наново вводяться повторним опроміненням у попередньо опромінені та відпалені зразки.

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що комбінація попереднього опромінення з відпалом є методом, який може стати основою для радіаційно-термічної технології підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів.

Нейтронно-трансмутаційне легування кремнію

Нейтронно-трансмутаційне легування (НТЛ) кремнію є одним з варіантів підвищення його радіаційної стійкості [17, 20].

НТЛ кремнію проводилось у тепловій колоні реактора ВВР-М. Початкові типові зразки p-Si мали питомий опір $\rho \sim 2 \div 10$ кОм · см. Після опромінення різними дозами теплових нейтронів і від-

палу при 850 °С протягом 2 год було одержано зразки p-Si з питомим опором $12 \div 40$ кОм · см і n-Si з концентрацією носіїв заряду $n = 1,4 \times 10^{12}$ см⁻³. Було проведено дослідження радіаційної стійкості НТЛ кремнію n- і p-типу при опроміненні γ -квантами ⁶⁰Co і швидкими нейтронами реактора з ефективною енергією $E_n \sim 1$ MeV. У НТЛ кремнію n-типу провідності швидкість видалення носіїв по провідності багато менша, ніж у контрольному зразку кремнію. У табл. 1 і 2 для деяких доз наведено швидкість видалення носіїв заряду, що вимірювалась при кімнатній температурі. Видно, що НТЛ кремнію n-типу має вищу радіаційну стійкість до γ -випромінювання, ніж до опромінення нейтронами. Так, при γ -опроміненні швидкість видалення носіїв заряду в НТЛ кремнії більш ніж на порядок менша, ніж у контрольному зразку, а при нейтронному опроміненні швидкість видалення носіїв заряду приблизно у два рази менша, ніж у контрольному зразку.

Таблиця 1. Радіаційна стійкість НТЛ і контрольного зразка n-Si при γ -опроміненні

Флюенс ⁶⁰ Co, см ⁻²	НТЛ		Контрольний зразок	
	Концентрація N, см ⁻³	Швидкість видалення $\Delta N/\Phi$, см ⁻¹	Концентрація N, см ⁻³	Швидкість видалення $\Delta N/\Phi$, см ⁻¹
0	$1,4 \cdot 10^{12}$	-	$3,4 \cdot 10^{12}$	-
$1,6 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	0	$2,67 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
$4,8 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$1,6 \cdot 10^{15}$	$9,8 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 2. Радіаційна стійкість НТЛ і контрольного зразка n-Si при опроміненні швидкими нейтронами

Флюенс швидких нейтронів, н · см ⁻²	НТЛ		Контрольний зразок	
	Концентрація N, см ⁻³	Швидкість видалення $\Delta N/\Phi$, см ⁻¹	Концентрація N, см ⁻³	Швидкість видалення $\Delta N/\Phi$, см ⁻¹
0	$1,4 \cdot 10^{12}$	-	$1,0 \cdot 10^{13}$	-
$4,6 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	0,66	$9,2 \cdot 10^{12}$	1,74
$9,6 \cdot 10^{11}$	$6,4 \cdot 10^{12}$	0,79	$8,5 \cdot 10^{12}$	1,56

При легуванні нейтронами, кристал опромінюється тепловими нейтронами, швидкими нейтронами та γ -квантами. Після НТЛ кремнію та наступного відпалу при 850 °С дефекти вакансійного типу об'єднуються й формують електрично-неактивні вакансійні комплекси, а дефекти міжвузлового типу при відпалі перетворюються в комплекси міжвузлового типу.

Через спотворення структури кристала навколо такого комплексу з'являються поля напружень. Під дією цих полів вакансії та міжвузлові атоми, що генеруються опромінюванням, мігрують до місць, де вони можуть бути знищеними або сформувати комплекси один з одним (дивакансії, наприклад). З цієї причини концентрація початкових вакансій, що здатні брати участь у створенні комплексів з атомами домішок в

об'ємі кристала, є менша. Це приводить до зменшення ефективності утворення E-центрів в НТЛ кремнію.

Дефектно-домішкові комплекси можуть також складатися з електрично-активних комплексів за участю вуглецю C₁-C_s (у вузлах і міжвузловинах ґратки кремнію). За винятком них, до комплексів входять власні міжвузлові атоми кремнію, міжвузлові атоми вуглецю (C₂ або їхні асоціації), що згідно з умовами експерименту електрично-нейтральні.

Радіаційна стійкість НТЛ кремнію залежатиме як від концентрації стоків, так і того фосфору, який уведено при трансмутаційному легуванні. І для найкращого ефекту необхідно мати їхнє оптимальне співвідношення в кожному конкретному випадку.

Різниця в радіаційній стійкості високоомного НТЛ n-типу в порівнянні з контрольним FZ-кремнієм обумовлена введенням у процесі нейтронного легування та наступного відпалу значної концентрації стоків для точкових радіаційних дефектів.

Порівняльні дослідження радіаційної стійкості планарних детекторів

Було проведено порівняльні дослідження радіаційної стійкості планарних детекторів, виготовлених на основі попередньо опроміненних і термооброблених FZ від Torsil кремнієвих нейтронно-легованих пластин та на основі стандартних FZ-пластин кремнію. Надчисті зразки n-Si з концентрацією носіїв $3,43 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ було опромінено швидкими нейтронами до флюенсу $\sim 10^{16}$ нейтрон/см² і термовідпалені при температурі ~ 800 °C.

Кремнієві діоди було виготовлено методом планарної технології на стандартних і попередньо опроміненних Si-пластинах фірмою IRST (Італія). Активна площа p⁺-n діодів для зниження зворотних струмів мала охоронне кільце.

Напруга повного збіднення діода визначалась із вимірювань його вольт-ємнісної характеристики. Напруга повного збіднення діода ($V_{зб}$) пропорційна абсолютному значенню ефективної концентрації носіїв заряду ($N_{\text{еф}}$):

$$|N_{\text{еф}}| = \frac{2\epsilon}{qW^2} (V_{зб} + V_б),$$

де ϵ – діелектрична постійна кремнію; q – заряд електрона; W – товщина діода; $V_б$ – вбудований потенціал бар'єра.

Дефекти, генеровані під час опромінення, обумовлюють зміни ефективної концентрації і, відповідно, напруги повного збіднення детекторів унаслідок видалення донорів (у n-Si) і генерації глибоких акцепторних рівнів, що визначається як

$$N_{\text{еф}}(\Phi) = N_0 \cdot \exp(-c \cdot \Phi) - \beta \Phi,$$

Таблиця 3. Порівняння значення β попередньо опроміненних, стандартних і окислених діодів

Попередньо опромінені діоди	Контрольні діоди	Окислені діоди	Стандартні діоди
$0,0088 \pm 0,0009$	$0,0172 \pm 0,0001$	$0,0244 \pm 0,0024$	$0,0248 \pm 0,0008$
$0,0069 \pm 0,0003$		$0,0205 \pm 0,0008$	$0,0164 \pm 0,0004$

У табл. 3 представлено значення β для попередньо опроміненних швидкими нейтронами 1 MeV до 10^{14} нейтрон/см² і контрольних приладів у порівнянні з тими, які одержані іншими авторами [22] на стандартних і окислених діодах. З

де N_0 – концентрація донорів до опромінення; c – швидкість видалення донорів; β – швидкість введення акцепторів; Φ – флюенс частинок.

При підвищенні Φ величина $N_{\text{еф}}$ зменшується, доки не наступає конверсія знака заряду, коли густина радіаційно введених глибоких акцепторів обумовлює зміну знака $N_{\text{еф}}$. Після конверсії абсолютне значення $N_{\text{еф}}$ лінійно зростає з флюенсом $|N_{\text{еф}}| = \beta \Phi$, і нахил цієї прямої залежності дає значення швидкості введення акцепторів β .

На рис. 3 показано залежність $N_{\text{еф}}$ від величини потоку нейтронів після конверсії. Видно, що значення β нижчі для попередньо опроміненних приладів порівняно зі стандартними приладами. Ці експериментальні результати відзначають позитивний ефект попереднього опромінення зразків кремнію на лімітування підвищення $V_{зб}$ після конверсії. Попереднє опромінення кремнію швидкими нейтронами з відпалом приводить до формування стоків для дефектів, генерованих у наступному при опроміненні приладів під час експериментів. Ці стоки можуть бути комплексами радіаційно введених дефектів із нейтральними домішками, такими, як вуглець, кисень, завжди присутніми в кремнієвих зразках.

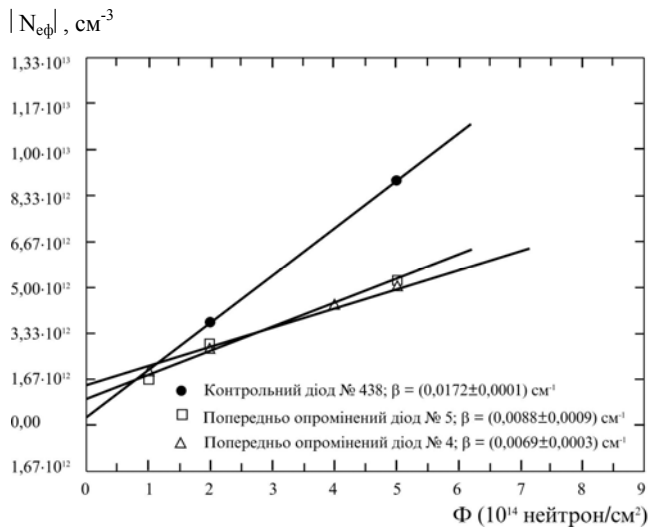


Рис. 3. Залежність $N_{\text{еф}}$ від нейтронного 1 MeV еквівалентного флюенсу для стандартних (темні позначки) і попередньо опроміненних (відкриті позначки) приладів.

таблиці можна бачити, що діоди, виготовлені на базі попередньо опроміненого кремнію, мають майже вдвічі нижчу швидкість введення акцепторів і внаслідок цього такі діоди більш радіаційно-стійкі.

Висновки

1. Попереднє опромінення нейтронами та термообробка дають змогу суттєво підвищити радіаційну стійкість кремнію та інших напівпровідникових матеріалів, що обумовлюється введенням нейтральних центрів, які є стоками для первинних радіаційних дефектів. Цей метод придатний для підвищення радіаційної стійкості багатьох напівпровідникових матеріалів, але є найбільш перспективним для кремнію, що використовується для виробництва прецизійних детекторів та інших напівпровідникових датчиків, що працюють у полях ядерного випромінювання.

2. Нейтронно-трансмутаційно легований кремній має також підвищену радіаційну стійкість, оскільки метод нейтронного легування є одним із варіантів попереднього опромінення, при якому вводяться гетеруючі центри для первинних радіаційних дефектів і деяких домішок.

3. Уведення електрично-неактивної домішки кисню в кремнії знижує потік вакансій до легуючої домішки фосфору, що обумовлює підвищення радіаційної стійкості матеріалу до утворення E-центрів. Уведення домішки германію ($N_{\text{Ge}} = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в кремнії підвищує його радіаційну стійкість майже на порядок. Це обумовлено меншим середнім радіусом кластерів дефектів (40 \AA в Si<Ge> на відміну від 70 \AA в Si) і зменшенням у ~ 13 разів швидкості введення дивакансій ($E_c - 0,42 \text{ eV}$) та тривакансій ($E_c - 0,49 \text{ eV}$) у провідну матрицю Si<Ge>. Припускається, що германій у кремнії є рекомбінаційним центром пар Френкеля, що пригнічує введення дефектів вакансійного типу.

4. Наявність домішки германію в кремнії підвищує його радіаційну стійкість до утворення дивакансій при нейтронному опроміненні.

Робота виконана при частковій підтримці УНТЦ (проект № 3126).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гроза А. А., Варнина В. И., Литовченко П. Г. и др. Структурно-фазовые превращения при термообработке облученного кремния и влияние их на электрофизические свойства и радиационную стойкость // Радиационное материаловедение. - 1990. - № 4. - С. 127-133.
2. Maiheson J., Robbins M. S., Watts S. J. The effect of radiation induced defects on the performance of high resistivity silicon diodes // RD 20 Technical Report, CERN RD20. - 1995. - P. 95.
3. Dezillie B., Betes S., Glaser M. et al. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Research // International Conf. On Radiation Effects on Semiconductor Materials, "Detectors and Devices", - Florence, Italy. - 1997. - No. 388. - P. 314 - 317.
4. Italiantshev A.G., Kurbanov A.I., Mordkovich V.N. et al. Influence of neutron irradiation and annealing on Si doped with Ge properties // Fiz. Tekhn. Polupr. - 1988. - No. 22(5). - P. 834 - 838.
5. Starostin K. L. Temperature dependence of concentration decreasing rate in n-Ge and n-Si under fast neutron irradiation // Fiz. Tekhn. Polupr. - 1970. - No. 4(9). - P. 1823 - 1824.
6. Karumidze G. S. Temperature irradiation influence with neutrons on defects of structure formation in Cz-Si // Fiz. Tekhn. Polupr. - 1990. - No. 24(II). - P. 1971 - 1977.
7. Kazakevich L. A., Kuznetsov V. I., Lugakov P. F. Regions of radiation defects aggregation formation in dislocation Si // Fiz. Tekhn. Polupr. - 1988. - No. 22(3). - P. 499 - 502.
8. Гроза А. А., Литовченко П. Г., Старчик М. И. Эффекты радиации в инфракрасному поглинанні та структурі кремнію. - К.: Наук. думка. - 2006. - 124 с.
9. Cheng L. J., Corelli J. C., Corbett J. W., Watkins G. D. 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ Bands in Irradiated Silicon: Correlations with the Divacancy // Phys. Rev. - 1966. - Vol. 152, No. 2. - P. 761 - 774.
10. Watkins G. D., Corbett J. W. Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy // Phys. Rev. - 1965. - Vol. 138, No. 2A. - P. A543 - A555.
11. Gossick B. R. Disordered Regions in Semiconductors // J. Appl. Phys. - 1959. - No. 30. - P. 1214 - 1218.
12. Долголенко А.П., Литовченко П.Г., Варенцов М.Д. и др. Особенности образования радиационных дефектов в кремнии с низкой и высокой концентрацией свободного кислорода // Зб. наук. праць Ін-ту ядерних досл. - 2005. - № 2(15). - С. 106 - 114.
13. Dolgolenko A. P., Fishchuk I. I. Defect Clusters and Simple Defect Build-Up Kinetics in FaSt-Neutron Irradiated n-Si // Phys. Stat. Sol. - 1978. - No. 50. - P. 751.
14. Хиврич В. И. О природе центров рекомбинации и отрицательном отжиге в γ -облученном Si // Радиационные дефекты в полупроводниках. - Минск, 1972. - С. 107 - 109.
15. Didkovsky A. P., Saakova A. K., Khivrich V. I. Some electrical properties of high resistivity radiation-doped silicon // Fiz. Tekhn. Polupr. - 1976. - No. 10(3). - P. 543.
16. Litovchenko P.G., Lemeilleur F., Dolgolenko A.P. et al. Dose dependence of the concentration of carriers in high resistivity Si irradiated by 24 GeV protons and properties of the detectors on its base // DESY-Proceedings-1998-02, 12 - 14 Feb. 1998, 3rd. ROSE Workshop on Radiation Hardening of Silicon Detectors. - Hamburg. - 1998.
17. Litovchenko P. G., Wahl W., Groza A. A. et al. Influence of preliminary irradiation on radiation hardness of silicon and indium antimonide // Semiconductor Phys. Quantum Electronics & Optoelectronic. - 2001. - Vol. 4, No. 2. - P. 85 - 90.
18. Groza A. A., Khivritch V. I. Near edge adsorption in

- the silicon irradiated by neutrons and by 1,5 MeV electrons // *Phiz. Techn. Polupr.* - 1979. - No. 13(5). - P. 870 - 874.
19. *Groza A. A., Kutz V. I., Litovchenko P. G., Khivrich V. I.* The factors influencing formation oxygen-defect complexes in silicon single crystals // *Elektronnaya Technika.* - 1983. - Vol. 6, No. 5(178). - P. 60 - 61.
20. *Lugakov P. F., Lukjanitsa V. V.* The defects nature and peculiar properties of its creation during neutron transmutation doped silicon irradiation // *Fiz. Tekhn. Polupr.* - 1983. - No. 17(9). - P. 1601.
21. *Casse G., Allport P. P., Hanlon M.* Improving the radiation hardness properties of silicon detectors using oxygenated n-type and p-type silicon // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* - 2000. - Vol. 47. - P. 527 - 532.
22. *Bisello D., Candelori., Rando R. et al.* Neutron Irradiation Effects on Standard and Oxygenated Silicon Diodes // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* - 2002. - Vol. 49, No. 3. - P. 1027 - 1034.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

П. Г. Литовченко, Л. И. Барабаш, С. В. Бердниченко, Д. Бизелло, М. Д. Варенцов, В. И. Варнина, А. А. Гроза, А. П. Долголенко, А. Я. Карпенко, Т. И. Кибкало, В. Ф. Ластовецкий, А. П. Литовченко, В. Н. Пидтинних, Л. А. Поливцев, С. Б. Смирнов, М. И. Старчик

Обсуждаются различные методы повышения радиационной стойкости полупроводниковых материалов на примере кремния и InSb. Оптическими и электрическими методами изучены параметры кремния, облученного различными видами и флюенсами высокоэнергетического облучения с последующими термообработками. Показано, что повышение радиационной стойкости кремния можно получить в первую очередь с помощью радиационно-термической обработки (предварительное облучение и отжиг). Убедительные данные по повышению радиационной стойкости кремния при нейтронном облучении получены на кремнии, легированном изовалентной примесью германия.

POSSIBILITIES OF INCREASE OF RADIATION FIRMNESS OF SEMICONDUCTOR MATERIALS

P. G. Litovchenko, L. I. Barabash, S. V. Berdnichenko, D. Bizello, M. D. Varentsov, V. I. Varnina, A. A. Groza, O. P. Dolgolenko, A. Ya. Karpenko, T. I. Kibkalo, V. F. Lastovetsky, A. P. Litovchenko, V. N. Pidtyunnykh, L. A. Polivtsev, S. B. Smirnov, M. I. Starchik

In given article various methods of the increase of the radiation hardness of semiconductor materials such as silicon and InSb are discussed. Parameters of silicon irradiated by different types and fluences of high energy irradiation and annealed were studied by optical and electrical methods. It was shown that the increase of the silicon radiation hardness can be obtained first of all due to radiation-thermal treatments (preliminary radiation and annealing). The important results of the radiation hardness increase were received for neutron irradiated silicon, doped by germanium isovalent impurity.

Надійшла до редакції 25.03.08,
після доопрацювання – 25.07.08.