Влияние дозы облучения высокоэнергетичными протонами на подвижность электронов в кристаллах *n*-Si

© Т.А. Пагава[¶], Н.И. Майсурадзе, М.Г. Беридзе

Грузинский технический университет (департамент физики), 0175 Тбилиси, Грузия

(Получена 5 октября 2010 г. Принята к печати 1 ноября 2010 г.)

Исследовались монокристаллы *n*-Si, полученные методом зонной плавки, с концентрацией электронов $6 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Образцы облучались протонами с энергией 25 МэВ при 300 К в интервале доз $(1.8-8.1) \cdot 10^{12}$ см⁻². Измерения проводились методом Холла в интервале температур T = 77-300 К. В образцах, облученных различными дозами протонов, наблюдаются резкое увеличение измеряемой эффективной холловской подвижности μ_{eff} или же наличие глубокого минимума на кривых $\mu_{eff}(T)$ в области фононного рассеяния электронов сразу после облучения или после старения образцов соответственно. Наблюдаемый эффект объясняется образованием в облученных образцах высокопроводящих (металлических) включений и изменением степени их экранирования примесно-дефектной оболочкой в зависимости от дозы облучения, времени естественного старения и температуры измерения. Примесно-дефектные оболочки вокруг металлических включений образуются в процессах изохронного отжига или естественного старения облученных образцов. В работе высказано предположение, что металлические включения, которые образуются в кристаллах *n*-Si при облучении протонами с энергией 25 МэВ, являются наноразмерными атомными кластерами с радиусом 80 нм.

1. Введение

Влияние разупорядоченных областей (PO) на электрические свойства полупроводников проявляется в первую очередь в изменении подвижности основных носителей заряда [1].

Согласно модели Госсика [2], РО представляет собой макроскопическое включение сферической формы, ядро которого содержит большую концентрацию вакансий и их ассоциатов (порядка $10^{18}-10^{20}$ см⁻³) и обладает проводимостью, отличной от проводимости неповрежденной части кристалла. Это приводит к образованию сферической области пространственного заряда вокруг РО. Поэтому РО на подвижность основных носителей заряда влияют двояко: с одной стороны, геометрически, блокируя потоки основных носителей тока и тем самым уменьшая эффективное сечение образца, а с другой стороны, электрически, проявляя себя заряженными включениями, в поле которых происходит дополнительное рассеяние свободных носителей тока [3].

Согласно модели, предложенной в работе [4], РО состоят из насыщенного мультивакансионными комплексами ядра и оболочки, содержащей комплексы моновакансий с примесными атомами. Оболочки РО формируются при диффузии моновакансий ядра в матрице, где они входят в квазихимическую реакцию с примесными атомами, расположенными вокруг ядра РО. Глубина проникновения моновакансий в матрицу, а следовательно, и размеры оболочек РО определяются концентрацией примесей в исследуемом образце.

На основе экспериментальных данных, полученных из холловских и фото-холловских измерений, авторы работ [5–7] доказали, что оболочка (атмосфера) РО в

образцах Si *n*- и *p*-типа проводимости, облученных протонами с энергиями 25, 30 и 640 МэВ, на самом деле состоит из вторичных радиационных дефектов (*A*-центры, *E*-центры, дивакансии, комплексы кислород–дивакансия и т.д.). Анализ экспериментальных данных работ [6,7] авторам позволил сделать предположение, что ядра PO образуются не только из мультивакансионных дефектов, но и из межузельных атомов.

Авторы работ [8,9] в кристаллах *n*-Si, облученных протонами с энергией 25 МэВ, наблюдали резкое увеличение подвижности электронов μ_{eff} . Это является прямым доказательством того, что в кристаллах *n*-Si, облученных высокоэнергетичными протонами, преимущественно образуются относительно высокопроводящие включения с омическим переходом на границах раздела с матрицей полупроводника, так называемые металлические включения. Такими включениями, по мнению авторов работ [8,9], могут быть скопления межузельных (собственных и/или примесных) атомов или их ассоциатов, как это предполагалось в работах [6,7]. Предположительно эти включения являются наноразмерными атомными кластерами.

Цель данной работы состояла в определении размеров РО, изучении влияния этих РО на подвижность электронов в кристалле *n*-Si, установлении природы РО, которые образуются в кристаллах *n*-Si в процессе облучения протонами с энергией 25 МэВ.

2. Эксперимент

В настоящей работе исследовались образцы монокристаллического кремния *n*-типа проводимости, выращенные методом зонной плавки, с концентрацией фосфора $N_{\rm P} = 6 \cdot 10^{13}$ см⁻³; плотность ростовых дисло-

[¶] E-mail: tpagava@gtu.ge

каций не превышала $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$; концентрация кислорода, определенная по инфракрасному поглощению, составляла ~ $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы в форме брусков с размерами $1 \times 3 \times 10$ мм облучались протонами с энергией 25 МэВ при комнатной температуре в интервале доз $(1.8-8.1) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. В облученных кристаллах постоянная Холла $R_{\rm H}$ и концентрация электронов N определялись методом Холла, а удельная проводимость σ — двухзондовым методом. Холловская подвижность вычислялась по формуле $\mu_{\rm eff} = \sigma R_{\rm H}$. Измерения проводились в интервале температур T = 77-300 К. Ошибка измерения этих величин не превышала 10%.

Результаты исследований и их обсуждение

Температурные зависимости концентрации электронов $N(10^3/T)$ представлены на рис. 1. В результате облучения кристаллов интегральным потоком протонов $\Phi = 8.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ на кривой зависимости $N(10^3/T)$ наблюдается экспоненциальный участок, соответствующий истощению акцепторных центров с энергией $E_i = E_c - 0.36$ эВ (рис. 1, кривая 5). В образцах, облученных дозой $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $E_i = E_c - 0.42$ эВ (рис. 1, кривая 4), а в случаях $\Phi = 1.8 \cdot 10^{12}$ или 2.7 · 10¹² см⁻² в интервале температур T = 77-300 К происходит деионизация *А*-центров (рис. 1, кривые 2 и 3).

В образцах, облученных дозой $5 \cdot 10^{12}$ см⁻², после естественного старения в течение 90 суток при 300 К на зависимости $N(10^3/T)$ наблюдается экспоненциальный участок, который соответствует истощению акцепторного уровня с энергией $E_i = E_c - 0.36$ эВ (140–170 К) (рис. 1, кривая 4').

Как известно [5], энергия электростатического взаимодействия электронов в цепочке "оборванных" связей на дислокациях зависит от их заполнения и может быть представлена выражением

$$\mathscr{E}_{S}(F) \approx f_{c} \mathscr{E}_{0}[(3/2)\ln(f/f_{c}) - 0.866],$$
 (1)

где $\mathscr{E}_0 = e^2/\varepsilon c \approx 0.5$ эВ для Si, F — функция Ферми, $f_c = c [\pi (N_d - N_a - n)]^{1/3}$ — степень заполнения "оборванных" связей на дислокациях, N_d и N_a — концентрации доноров и акцепторов соответственно, e — заряд электрона, ε — диэлектрическая проницаемость, c — расстояния между оборванными связями, n — концентрация электронов в зоне проводимости после деформации и отжига.

Если с соизмеримо с c_K (расстоянием между комплексами в примесно-дефектной оболочке вокруг металлических включений, которые образуются в кристаллах *n*-Si в процессе высокоэнергетичного облучения), то, пренебрегая вторым членом в скобках выражения (1) и применяя это выражение для атмосферы комплексов, получим $\mathscr{E}_S \approx 0.03$ эВ. Однако, так как степень заполнения глубоких центров в атмосфере вокруг металлических включений f_K стремится к единице, необходима перестройка



Рис. 1. Температурная зависимость концентрации электронов до (1) и после (2-5, 4') облучения протонами с энергией 25 МэВ при различных дозах Φ , 10^{-12} см⁻²: 2 — 1.8, 3 - 2.7, 4, 4' - 5.0, 5 - 8.1. 4' — после естественного старения при 300 К в течение 90 суток.

самой атмосферы вокруг включений, причем энергия взаимодействия может достигать величины $\mathscr{E}_S \approx f_K \mathscr{E}_0$, соизмеримой с энергией ионизации глубоких комплексов (~ 0.5 эВ). Электростатическое взаимодействие может увеличить или уменьшить энергию ионизации центров, так как в исследуемых кристаллах *n*-Si, помимо отрицательно заряженных акцепторных радиационных дефектов (РД), присутствуют также положительно заряженные атомы донорной примеси. Кроме этого, знак взаимодействия между отрицательно заряженными различными РД, которым соответствуют различные уровни, зависит от направлений спина электронов, захваченных акцепторными центрами.

Протонное облучение увеличивает долю электростатически взаимодействующих центров (A-, E-центров, дивакансий и т.д.), так как создает первичные дефекты, расположенные вдоль треков и способные конденсироваться с образованием близко расположенных вакансионных комплексов и кластеров [5]. Кривая 5 на рис. 1 соответствует истощению дивакансий или *E*-центров, хотя в силу электростатического взаимодействия между заряженными центрами энергия ионизации этих центров уменьшена и равняется 0.36 эВ. С уменьшением дозы облучения ($\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ см⁻²) концентрация электростатически взаимодействующих центров уменьшается, а энергия ионизации увеличивается до 0.42 эВ (рис. 1, кривая 4). Не исключено, что уровень $E_c - 0.42$ эВ появляется в результате суперпозиции дивакансий в зарядовом состоянии -1 ($E_c - 0.39$ эВ) и *E*-центров ($E_c - 0.44$ эВ) ($V_2 + E$ -центр). Доля дивакансий составляет обычно ~ 0.9 [10].

Кривая 4' на рис. 1, полученная после естественного старения облученных дозой $5 \cdot 10^{12}$ см⁻² образцов при 300 K, по температурному интервалу истощения (140–170 K) соответствует *А*-центрам, хотя энергия ионизации этих центров в силу электростатического взаимодействия увеличена до 0.36 эВ.

При больших дозах облучения ($\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ и 8.1 · 10¹² см⁻²) все электроны из зоны проводимости захвачены глубокими центрами (*E*-центрами, дивакансиями, неизвестными дефектами с уровнями $E_c - 0.57$ эВ [10] и $E_c - 0.54$ эВ [11]). Следовательно, *A*-центры находятся в нейтральном состоянии и не наблюдаются при холловских измерениях.

В исследуемых образцах, облученных небольшими дозами протонов ($\Phi = 1.8 \cdot 10^{12}$ и $2.7 \cdot 10^{12}$ см⁻²), суммарная концентрация электронов, захваченных радиационными дефектами, $N_{rd} < N_{\rm P}$. Поэтому при 77 К заряжаются все акцепторные РД, в том числе *A*-центры. Кривые 2 и 3 на рис. 1 соответствуют истощению *A*-центров.

На рис. 2 приведены зависимости измеряемой холловской подвижности $\mu_{\rm eff}$ от температуры T для образцов, облученных различными дозами протонов. Температурная зависимость холловской подвижности электронов для исходного образца (рис. 2, кривая I) описывается выражением $\mu_{\rm eff} \propto T^{-2.6}$. Это свидетельствует о том, что в диапазоне температур измерений (77–300 K) доминирует фононный механизм рассеяния электронов. В образцах, облученных дозой $8.1 \cdot 10^{12}$ см⁻², зависимость $\mu_{\rm eff}(T)$ смещена вверх, а показатель степени температурной зависимости подвижности достигает $\alpha = 13$ (рис. 2, кривая 5). С уменьшением дозы облучения зависимость $\mu_{\rm eff}(T)$ опускается вниз, а α стремится к исходному значению (рис. 2, кривые 2-4).

В кристаллах, облученных дозой 5 10^{12} см⁻², после естественного старения при 300 K, в течение 90 суток наблюдается аномально высокое рассеяние электронов с минимумом подвижности при T = 170 K (рис. 2, кривая 4').

Высокие значения подвижности, получаемые в холловских измерениях (рис. 2, кривые 2-5), являются признаком образования в образцах *n*-Si, облученных протонами, относительно высокопроводящих включений с омическим переходом на границах раздела с матрицей полупроводника.



Рис. 2. Температурная зависимость холловской подвижности электронов до (1) и после (2-5, 4') облучения протонами с энергией 25 МэВ при различных дозах Φ , 10^{-12} см⁻²: 2 — 1.8, 3 - 2.7, 4, 4' - 5.0, 5 - 8.1. 4' — после естественного старения при 300 К в течение 90 суток.

Полученные экспериментальные данные позволяют вычислить объемную долю f и радиус R металлических включений в исследуемых образцах n-Si.

Согласно теории эффективной среды, холловская концентрация электронов по сути определяется значением их концентрации в относительно низкопроводящей матрице, тогда как эффективная холловская подвижность является возрастающей функцией объемной доли *f* включений. Если включения имеют сферическую форму, то

$$\mu_{\rm eff}/\mu_{\rm H} \approx \frac{1+3f}{1-6f},\tag{2}$$

где $\mu_{\rm H}$ — холловская подвижность в матрице [12]. Поскольку при комнатной температуре точечные РД в кремнии могут лишь слабо влиять на подвижность, соответствующее значение холловской подвижности электронов в исходном материале, составляющее 1400 см²/В · с, можно использовать в качестве параметра $\mu_{\rm H}$. Для комнатной температуры значение холловской подвижности электронов, измеренное после облучения дозой $8.1 \cdot 10^{12}$ см⁻², составляет $\mu_{\rm eff} = 4500$ см²/В · с. Отсюда получим $f \approx 0.1$, что является разумной оценкой суммарной объемной доли скоплений межузельных атомов, характерных для реальной структуры кремния при облучении легкими ионами и термообработках [13,14].

Зная объемную долю металлических включений f, можно определить их радиус R. Количество включений в исследуемом образце

$$N = V N_r, \tag{3}$$

где N_r — концентрация включений, V — объем исследуемого образца. Объем, занимаемый включениями, есть

$$V_1 = Vf, \tag{4}$$

а объем одного включения

$$V_2 = \frac{V_1}{N} = \frac{Vf}{VN_r} = \frac{f}{N_r}.$$
(5)

Если включения имеют сферическую форму, то

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{f}{N_r}.$$
 (6)

Отсюда получаем

$$R = \sqrt[3]{\frac{3f}{4\pi N_r}}.$$
(7)

По нашим оценкам на основе данных, полученных в работах [1,14–16], при облучении кристаллов Si протонами с энергией 25 МэВ ($\Phi \approx 10^{13} \text{ см}^{-2}$) в объеме исследуемого образца образуются скопления с концентрацией $N_r = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Если в формулу (7) внести значения *f* и N_r , получим $R \approx 80$ нм.

Для таких же образцов после отжига при 90°С и старения в течение 30 суток при 300 К объемная доля квазидиэлектрических включений $f_1 \approx 0.3$ [9]. Используя формулу (7), получаем для радиуса включения

$$R_{
m eff} \approx \sqrt[3]{rac{3f_1}{4\pi N_r}} = 3\sqrt{rac{3\cdot 0.3}{4\cdot 3.14\cdot 5\cdot 10^{13}}} pprox 100$$
 нм.

Соотношение $R_{\rm eff}/R = 1.25$. На самом деле значение R в квазидиэлектрических включениях гораздо меньше, чем радиус чисто металлических включений. Как известно [10], в процессах термообработки и старения дефекты вакансионного и межузельного типов могут уничтожить друг друга. В исследуемых образцах квазидиэлектрические включения образуются в процессе вза-имодействия неравновесных вакансий со скоплениями межузельных атомов. Определенная часть этих вакансий вступает в квазихимическую реакцию с примесными атомами и образует примесно-дефектную оболочку вокруг скопления. Часть неравновесных вакансий рекомбинирует с межузельными атомами скопления и тем самым уменьшает их радиус. Таким образом, соотношение $R_{\rm eff}/R$ гораздо больше, чем 1.25.

С уменьшением дозы протонов уменьшается концентрация металлических включений, чем можно объяснить наблюдаемое понижение эффективного значения подвижности электронов проводимости μ_{eff} в образцах *n*-Si, так как холловская подвижность является возрастающей функцией объемной доли *f* металлических включений (рис. 2, кривые 2–5) [12].

Скопления межузельных атомов, подобно дислокациям в кристалле, создают упругие напряжения. Неравновесные вакансии, эмиттером которых в процессах отжига и естественного старения являются РО вакансионного типа [9], устремляются к этим скоплениям. Часть этих вакансий рекомбинирует с межузельными атомами. Остальные вступают в квазихимическую реакцию с примесными атомами и вокруг нее создают оболочку из акцепторных центров [4].

По-видимому, при уменьшении температуры измерения степень заполнения глубоких центров вокруг металлических включений f_K стремится к единице. Следовательно, металлические включения превращаются в квазидиэлектрические, т. е. непрозрачные, рассеивающие центры для электронов, и с понижением температуры измерения $\mu_{\rm eff}$ начинает уменьшаться (рис. 2, кривая 4').

Для оценки объемной доли квазидиэлектрических включений f_1 в грубом приближении по аналогии с формулой (2) можно использовать выражение

$$\mu_{\rm eff} \approx \mu_{\rm H} \frac{1 - f_1}{1 + f_1}.$$
(8)

В исследуемых образцах, облученных протонами с энергией 25 МэВ, дозой $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, объемная доля металлических включений, превращенных в квазидиэлектрические вместе с примесно-дефектной оболочкой при 170 К, рассчитанная по формуле (8), составляет $f_1 = 0.46$, а $N_r \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, $R_{\text{eff}} \approx 2.2 \cdot 10^3 \text{ Å} = 220 \text{ нм.}$

При температуре $T \leq 170$ К в оболочке скопления \mathscr{E}_S достигает величины, соизмеримой с энергией ионизации глубоких центров. Электроны с этих уровней переходят в зону проводимости и тут же захватываются глубокими центрами, расположенными в матрице кристалла, где \mathscr{E}_S меньше, чем в оболочках вокруг металлических включений (мы полагаем, что концентрация РД N_{rd} и соответственно величина \mathscr{E}_S в примесно-дефектной оболочке вокруг металлических включений больше, чем в матрице кристалла). Деионизация РД в оболочке РО должна привести к уменьшению $R_{\rm eff}$. Действительно, при T = 140 К $f_1 = 0.25$, а $R_{\rm eff} \approx 180$ нм. Соответственно уменьшается, и ниже 170 К $\mu_{\rm eff}$ начинает расти.

По-видимому, немонотонность зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ объясняется немонотонностью изменения степени экранирования металлических включений в процессе измерения μ_{eff} облученных кристаллов в интервале 77–300 К. В интервале 240–170 К они представляются как квазидиэлектрические, а в области 170–140 К — как металлические включения.

Как известно [1,12,14], диэлектрические включения вызывают уменьшение, а металлические включения — увеличение μ_{eff} , чем и объясняется наличие минимума на зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ при 170 К.

4. Заключение

Таким образом, в исследуемых образцах *n*-Si при облучении протонами с энергией 25 МэВ, по-видимому, помимо точечных РД и диэлектрических включений, образуются так называемые металлические включения, которые состоят из межузельных атомов. При взаимодействии между диэлектрическими и металлическими включениями вокруг последних образуются непрозрачные для электронов проводимости оболочки из акцепторных РД. Зарядовое состояние этих дефектов меняется в зависимости от температуры измерения. Соответственно меняется степень экранирования включений, что может служить причиной наблюдаемой немонотонной температурной зависимости эффективного значения холловской подвижности электронов μ_{eff} .

Радиус металлических включений в *n*-Si, облученных протонами с энергией 25 МэВ при $\Phi \approx 10^{13}$ см⁻², составляет R = 80 нм, а объемная доля этих включений в объеме кристалла равна f = 0.1.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что в кристаллах *n*-Si в процессе облучения протонами с энергией 25 МэВ образуются наноразмерные атомные кластеры, относительно высокопроводящие включения с омическим переходом на границах раздела с матрицей полупроводника. Как известно [17–19], легирование полупроводниковых материалов атомными кластерами с помощью протонного облучения открывает новые возможности управления свойствами полупроводников и создания приборов микро- и наноэлектроники на их основе.

Список литературы

- [1] Р.Ф. Коноплева, В.Л. Литвинов, Н.А. Ухин. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий (М., Атомиздат, 1971).
- [2] B.R. Gossik. J. Appl. Phys., **30**, 1214 (1959).
- [3] И.Д. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. *Радиационные эффекты в кремнии* (Киев, Наук. думка, 1974).
- [4] Н.А. Ухин. ФТП, 6, 931 (1972).
- [5] Л.С. Милевский, Т.М. Ткачева, Т.А. Пагава. ЖЭТФ, 69, 2132 (1975).
- [6] В.И. Кузнецов, П.Ф. Лугаков. ФТП, 13, 625 (1979).
- [7] В.И. Кузнецов, П.Ф. Лугаков. ФТП, 14, 1924 (1980).
- [8] Т.А. Пагава, Л.С. Чхартишвили. УФЖ, 48 (3), 232 (2003).
- [9] Т.А. Пагава, Н.И. Майсурадзе. ФТП, 44, 160 (2010).
- [10] И.В. Антонова, С.С. Шаймиев, С.А. Смагулова. ФТП, 40, 557 (2006).
- [11] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности (М., Наука, 1990).
- [12] Е.В. Кучис. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования (М., Радио и связь, 1990).

- [13] А.Л. Асеев, Л.Н. Федина, Д. Хеэль, Х. Барч. Скопления межузельных атомов в кремнии и германии (Новосибирск, Наука, 1991).
- [14] Р.Ф. Коноплева, В.И. Остроумов. Взаимодействие заряженных частиц высоких энергий с кремнием (М., Атомиздат, 1975).
- [15] L. Palmetshofer, J. Reisinger. J. Appl. Phys., 72, 21676 (1992).
- [16] P. Hazdra, J. Vobeeky. Sol. St. Phenomena, 69-70, 545 (1999).
- [17] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, 32, 513 (1998).
- [18] В.В. Козловский, В.А. Козлов, В.И. Ломасов. ФТП, 34, 129 (2000).
- [19] В.А. Козлов, В.В. Козловский. ФТП, 35, 769 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of the high-energy proton radiation doze on the electron mobility in *n*-Si crystals

T.A. Pagava, N.I. Maisuradze, M.G. Beridze

Georgian Technical University (Physics Department), 0175 Tbilisi, Georgia

Abstract Single crystals *n*-Si, obtained by zone melting method, with electron concentration $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ have been investigated. The samples were radiated with 25 MeV energy protons at 300 K in the doze interval of $(1.8-8.1) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Measurements were carried out by the Hall method in the temperature range T = 77 - 300 K. In the samples radiated with different proton dozes it was observed the sharp rise of measured Hall mobility μ_{eff} or the presence of a deep minimum at the curves $\mu_{\rm eff}(T)$ in the region of phonon scattering of electrons, immediately after radiation or after senescence of the samples, respectively. The effect observed is explained by the appearance of high-conductive (metal) inclusions in the samples radiated and by changes of degree of their screening by impurity-defect envelope, in dependence on the radiation doze, the time of natural senescence and the temparature of measurements. Impurity-defect envelopes around the metal inclusions are formed during the processes of isochronous annealing or the natural senescence of the samples radiated. In the work the assumption is stated that the metal inclusions appearing in n-Si crystals under radiation with 25 MeV energy protons are the nano-size atomic clusters with 80 nm radius.