

Нейтронно-наведенные эффекты в зонном кремнии, обусловленные дивакансионными кластерами с тетравакансионным ядром

© П. Ермолов[¶], Д. Карманов, А. Лефлат, В. Мананков, М. Меркин, Е. Шабалина

Московский государственный университет, Научно-исследовательский институт ядерной физики,
119899 Москва, Россия

(Получена 30 января 2002 г. Принята к печати 11 марта 2002 г.)

Показано, что представление нейтронных нарушений в виде дивакансионных D -кластеров с тетравакансионным ядром адекватно описывает наблюдаемые нейтронно-наведенные эффекты в кремнии, выращенном методом зонной плавки. Также предсказывается, что при концентрации легирующей примеси выше критической напряжение полного обеднения уменьшается из-за „сжатия“ внешней области пространственного заряда кластера. Величина ожидаемого эффекта определяется фактором $\sim [1 - (r_n/r_{cl})^3]^{-1}$, где r_n и r_{cl} — радиусы ядра и кластера соответственно.

1. Введение

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования ионно-облученных полупроводников [1–4] приводят к заключению, что за изменение их свойств ответственны, как правило, сложные дефекты (комплексы, кластеры, разупорядоченные области), образующиеся в результате взаимодействия подвижных первичных радиационных дефектов (вакансий и междоузлий) между собой и с ранее образовавшимися дефектами. Однако продвижение в изучении сложных дефектов в значительной степени сдерживается отсутствием экспериментальных средств наблюдения и идентификации для большинства типов сложных дефектов, если не считать сравнительно небольшого числа простых дефектов типа A - и E -центров, дивакансий или дефектов, обладающих особыми свойствами (например, парамагнетизмом в случае тетравакансии). Это приводит к невозможности в полной мере осуществлять количественную проверку существующих теоретических моделей. В результате теоретические модели, как правило, являются приближенными. Определенным приближением является и диффузионно-реакционная модель образования устойчивых кластеров, так как в ней занижена роль каскадного этапа дефектообразования [2,3]. Однако из-за сложности задачи количественные критерии такого приближения не получены. Указанные трудности, по-видимому, и являются причиной отсутствия адекватного объяснения различных нейтронно-наведенных эффектов в кремнии, полученном зонной плавкой: 1) предельного положения уровня Ферми [5,6]; 2) инверсии типа проводимости [7]; 3) поведения эффективной концентрации и обратного тока [8]; 4) прямого и обратного отжига [8–10].

Цель настоящей работы — представить модель нейтронных нарушений в зонном кремнии, которая адекватно описывает нейтронно-наведенные эффекты.

Многие экспериментальные данные свидетельствуют о том [2,11], что основными по концентрации радиационными дефектами (РД) являются дивакансии, из которых и состоят устойчивые вакансионные кластеры.

В диффузионно-реакционном приближении кинетика образования дивакансионного D -кластера существенно образом определяется отношением времен рекомбинации и диффузии вакансий $\lambda = \tau_R/\tau_D = D_V/\beta_{VV}N_VL^2$, где D_V и N_V — коэффициент диффузии и концентрация вакансий соответственно, β_{VV} — вероятность элементарного акта рекомбинации, L — характерный размер вакансионного кластера (V -кластера). В случае „застывающего“ V -кластера радиус дивакансионного кластера (D -кластера) есть $L_2 \approx L[1 - 2\exp(1/\lambda)]$. При облучении нейтронами с энергией 1 МэВ линейный размер D -кластера составляет $\sim 50 \text{ \AA}$ [12].

Однако интерпретация нейтронно-наведенных эффектов на основе простых РД (вакансий [13], дивакансий [14] и пар примесь–вакансия [15,16]) с помощью моделей „донорного удаления“ и компенсации [7] приводит к расхождению между теорией и экспериментальными данными [7,17]. В то же время изучение спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в облученном кремнии показывает [18–20], что, помимо дивакансий и пар примесь–вакансия, образуются мультивакансии — семейство дефектов, образованных цепочкой соседних вакансий в отдельной плоскости (110) (конфигурация „зигзаг“). Эти стабильные при комнатной температуре дефекты могут создавать локализованные связанные состояния вблизи середины запрещенной зоны. При этом идентифицированы центры Si-P3 — тетравакансии [18,19] и Si-P1 — пентавакансии [18–20]. Согласно недавнему теоретическому изучению [4] кольцевых мультивакансий V_m с $m = 1, \dots, 7$, последние, за исключением гексавакансии, имеют глубокие уровни в запрещенной зоне. Гексавакансия V_6 не является вакансионно-подобной и электрически активной.

Обработка ЭПР-спектров кислородных комплексов VO методом линейной комбинации атомных орбиталей показывает [21], что связанные состояния в запрещенной зоне могут возникать из расщепления молекулярной связи Si-Si , связывающей свободные sp^3 -орбитали двух атомов кремния. Связанные состояния соответствуют связывающей и антисвязывающей орбиталам. В нейтральном зарядовом состоянии на связывающей орби-

[¶] Факс: 7(095) 9395948

тали находятся два электрона с противоположными спинами. Дополнительно захваченный электрон помещается на антисвязывающей орбитали. В такой модели положительно заряженная дивакансия V_2^+ представляется как состояние с неспаренным электроном на связывающей орбитали, а отрицательно заряженная V_2^- — на антисвязывающем уровне. Основным состоянием нейтрального зарядового состояния V_2^0 является синглет.

Измерения постоянной Холла показывают, что в зонном кремнии наблюдается эффект предельного положения уровня Ферми $E_v + 0.39$ эВ, после γ -облучения ^{60}Co [5] и электронами [22,23] и $E_v + 0.48$ эВ после облучения быстрыми нейтронами [5,24]. Эффект объясняется амфотерными свойствами дивакансий с уровнями $E_2^- = E_v + 0.51$ эВ (или $E_c - 0.54$ эВ) и $E_2^+ = E_v + 0.27$ эВ [6,22,23]. Однако результаты работ [24,25] показали, что дивакансии принадлежит уровень $E_2^- = E_c - 0.4$ эВ и, следовательно, происхождение уровней, ответственных за предельное положение уровня Ферми $E_v + 0.39$ эВ, должно быть другим. Предельное положение уровня Ферми указывает на то, что доминирующая роль в кластере должна принадлежать многозарядовым амфотерным центрам. Это означает, что в облученном кремнии и уровень Ферми, и равновесная концентрация дырок определяются многозарядовыми центрами (например, дивакансиями или тетравакансиями) и в то же время не зависят от их концентрации, а следовательно, и от потока облучения.

2. Электронная структура мультывакансий

Одноэлектронное приближение, в рамках которого проводится изучение ЭПР-спектров, согласно работам Уоткинса [13], дает вполне удовлетворительное описание как изолированных вакансий, так и дефектов, являющихся совокупностью вакансий. В то же время из теоретических оценок следует, что многоэлектронные эффекты должны быть не менее важны, чем сам эффект Яна-Теллера, и построить полную количественную теорию глубоких уровней без учета взаимодействия электронов невозможно. Однако трудность решения такой задачи, учитывающей многоэлектронные эффекты, состоит в том, что ее нужно решать самосогласованно. В настоящее время точного решения таких задач не существует и используются различные приближения. Некоторые упрощения, в том числе и модель молекулы дефекта (ММД) в приближении сильной связи, позволяют систематически проанализировать зависимость результатов от относительной силы электрон-электронного взаимодействия, измеряемой лишь отношением двух параметров Δ/U (Δ — расщепление одноэлектронных состояний, U — эффективная кулоновская энергия двух электронов, связанных с дефектом), через которые можно выразить все разности энергий.

В ММД мультывакансии V_m в конфигурации „зигзаг“ представляются как молекулярная связь $\text{Si}(A)\text{--Si}(B)$ в направлении (111) с расстоянием d_{AB} между атомами A и B на концах цепочки вакансий в плоскости (110) [19]. Поправки к ММД определяют одноэлектронные самосогласованные расчеты, учитывающие зарядовое состояние дефектов, и корреляционные эффекты. В модели Халдейна и Андерсона [26] для изучения примесей переходных металлов в ковалентных кристаллах в приближении Хартри величина смещения уровня дефекта E_d при изменении зарядового состояния дефекта (примеси) на единицу есть

$$\begin{aligned} dE_L/dq &= \theta_L dE_d/dq = \theta_L (J - J') dM_0/dq \\ &\approx E_g (1 - 2a)^2 / nb, \end{aligned} \quad (1)$$

где M_0 — зарядовая заселенность узла дефекта; J, J' — внутри- и межатомные кулоновские интегралы, a и b — коэффициенты линейной интерполяции вкладов зон в зарядовое состояние дефекта ($a \approx b \approx 0.2$); n — число состояний дефекта; θ_L — степень локализации волновой функции связанного состояния ($\theta_L \approx 0.6$). Межатомные кулоновские члены J' для удаленных атомов изменяются как $\sim d_{AB}^{-1}$, $J - J' = U = q^2 / \epsilon_{\text{эф}} d_{AB}$, где $\epsilon_{\text{эф}} = \epsilon$ — диэлектрическая проницаемость. Малая величина dM_0/dq по сравнению с единицей означает, что изменение зарядового состояния дефекта на единицу ведет к малому изменению электронной заселенности узла, в котором этот дефект расположен. Оно ведет к изменению уровня дефекта E_d . В результате величина смещения dE_L/dq не зависит от кулоновского вклада $U = J - J'$ и для среднего значения $n \approx 6\text{--}12$ равна 0.22 эВ. Это значение dE_L/dq подтверждается и более сложными расчетами (методом псевдопотенциала в рамках формализма локальной плотности [27] и др.) и для вакансии составляет 0.21–0.25 эВ. Вывод о том, что несколько зарядовых состояний дефекта могут приводить к локализованным уровням, подтвержден экспериментально на примере вакансий, примесей переходных и других металлов.

В приближении Хартри-Фока в базе детерминантов Слэтера собственные состояния двухцентровой молекулы классифицируются как $\pm(\Delta^2 + U^2/4)^{1/2}$ и $\pm U/2$, где Δ — одноэлектронное расщепление, соответствующее связи $\text{Si}(A)\text{--Si}(B)$ — изменяется как $\sim d_{AB}^{-2}$ [28] (для кремния $\Delta \approx 1.2$ эВ). Симметричная и антисимметричная функции, из которых строятся детерминанты Слэтера, являются базисными функциями представлений Σ_g и Σ_u точечной группы симметрии C_{2v} . Мультывакансии V_2 ($D_{3d} \rightarrow C_{2h}$) и V_4 имеют симметрию C_{2h} , которая изоморфна с C_{2v} , и, следовательно, имеют то же представление. Такое приближение, являющееся простым в двух предельных случаях — слабой ($\Delta \gg U$) и сильной ($\Delta \ll U$) корреляции, оказывается чрезвычайно сложным для точного рассмотрения в переходной области $0 < (\Delta/U) < 1$. Предельный случай слабой корреляции (пренебрежение малого внутриатомного отталкивания) $\Delta \gg U$ соответствует обычному зонному спектру с одноэлектронными уровнями.

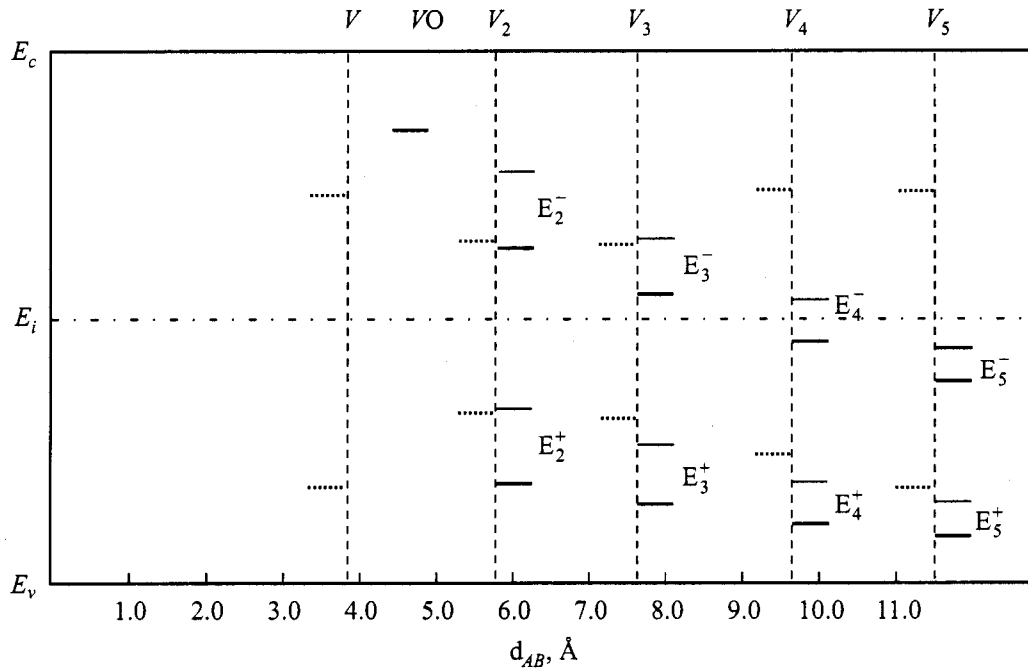


Рис. 1. Многоэлектронные состояния мультивакансий в нейтральном зарядовом состоянии V_m^0 . Расстояние d_{AB} калибруется по числу вакансий между атомами Si на конце цепочки вакансий в плоскости (110).

При больших расстояниях между атомами Si(A) и Si(B) $\Delta \ll U$ и электрон-электронные взаимодействия не малы. Предельный случай сильной корреляции $(\Delta/U) \rightarrow 0$ означает то, что электроны стремятся уменьшить свою энергию и разместиться на разных атомах. Основное состояние получается вырожденным. Возбужденные состояния соответствуют спариванию на той же атомной орбитали и расположены относительно основного состояния при $+U$ для V_m^+ , V_m^0 и при $+2U$ для V_m^- . Основным состоянием нейтрального зарядового состояния V_m^0 является синглет. Спин $S = 1$ в такой системе возникает из триплетного возбужденного состояния через тепловое возбуждение. Многоэлектронные состояния нейтральных мультивакансий V_m^0 показаны на рис. 1. Там же пунктирной линией показаны ближайшие к середине запрещенной зоны (E_i) уровни кольцевых мультивакансий, полученные методами [4] *ab initio* Хартри-Фока и молекулярно-динамического расчета, основанного на функционале плотности. Как видно из рис. 1, мультивакансии в кольцевой конфигурации не образуют уровней вблизи середины запрещенной зоны. Тонкими линиями показаны уровни мультивакансий V_m^0 для $\epsilon_{\text{eff}} = (\epsilon + 1)/2$. Сравнение ЭПР-спектров показывает [18], что отличие в спектрах мультивакансий V_3 и V_5 может возникнуть из неэквивалентности атомов Si(A) и Si(B). Отсутствие эффектов движения у центра Si-P3 в интервале температур $T = 77-300$ К [18], по-видимому, также связано с большим расстоянием d_{AB} между атомами Si(A) и Si(B). Если относительную силу эффектов взаимодействия характеризовать безразмерным отношением параметров

δ/U , где δ — изменение энергии одноэлектронного состояния под действием заданной дисторсии, то отсутствие эффектов движения у Si-P3 означает преобладание мультиплетного расщепления над эффектом Яна-Теллера при больших расстояниях между атомами Si(A) и Si(B). Различие спинов у центров Si-P3 ($S = 1$) и Si-P1 ($S = 1/2$), по-видимому, связано с тем, что пентавакансия реализуется в кольцевой конфигурации. Пентавакансия имеет 6 неэквивалентных конфигураций, 5 из которых соответствуют некольцевой конфигурации. Одна из них имеет конфигурацию „зигзаг“ с энергией диссоциации на 0.05 эВ меньше, чем кольцевая [4]. Следовательно, нескольких метастабильных конфигураций могут сосуществовать. Для вакансии, дивакансии и тривакансии существует единственная симметрично неэквивалентная конфигурация. Тетравакансия имеет четыре неэквивалентные конфигурации, три из которых соответствуют некольцевой конфигурации. Значит, по крайней мере две метастабильные конфигурации могут сосуществовать. Следовательно, наиболее вероятным дефектом, образующим уровни вблизи середины запрещенной зоны и ответственным за предельное положение уровня Ферми $E_v + 0.39$ эВ, может быть тетравакансия в конфигурации „зигзаг“. Многие экспериментальные данные, как показано далее, могут служить косвенным подтверждением этого результата, хотя прямые измерения, идентифицирующие уровни вблизи середины запрещенной зоны, пока отсутствуют. Экспериментально определены только уровни дивакансий, для которых предельное положение уровня Ферми есть $E_v + 0.48$ эВ.

3. Кластерная модель нейтронных нарушений

Кластерная модель нейтронных нарушений в кремнии впервые была предложена в [29]. Благодаря относительной простоте, в сочетании с методом эффективной среды и некоторыми поправками, она популярна и в настоящее время [2]. В [29] в сферическом приближении при однородном распределении дефектов для системы „кластер + матрица (*n*-Si)“ из уравнений Пуассона и электронейтральности

$$N_m(r_{cl}^3 - r_0^3) = N_{D0}(r_{scr}^3 - r_{cl}^3), \quad (2)$$

при $L_{Dm} \leq r_{cl} \ll r_{scr}$, были вычислены глубина и ширина потенциальной оболочки

$$\varphi(r_{scr}) - \varphi(r_0) = \psi, \quad (3)$$

$$r_{scr}^3 = 3\varepsilon\varepsilon_0 r_{cl} \psi / qN_{D0}, \quad (4)$$

где $L_{Dm} = (\varepsilon\varepsilon_0 kT / q^2 N_m)^{1/2}$ — длина экранирования Дебая, ε_0 — электрическая постоянная, ε — диэлектрическая проницаемость, $\varphi(r)$ — потенциал, являющийся решением уравнения Пуассона, ψ — разность уровней Ферми вне и внутри кластера, q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N_m — концентрация дефектов в кластере, N_{D0} — концентрация легирующей примеси, r_{scr} — внешний радиус области пространственного заряда (ОПЗ), r_0 — внутренний радиус ОПЗ, r_{cl} — радиус кластера. При этом асимптотическим состоянием облученного нейтронами кремния является компенсированный собственный. Величины r_{cl} и ψ являются заданными, а r_0 и r_{scr} — неизвестными. В [29] предполагается, что потенциальные оболочки очень глубокие, $q\psi \gg kT$, и глубина проникновения электронов Δr на внешнем крае $r = r_{scr}$ пренебрежимо мала, $\Delta r \ll r_{scr}$. В более точных моделях, учитывающих дополнительный вклад $\sim 2kT/q$ от „хвостов“ распределения основных носителей на внешнем крае потенциальной оболочки, величина ψ заменяется на $(\psi - 2kT/q)$.

Детальное изучение механизмов дефектообразования показывает, что не менее важной фазой образования вакансионных кластеров, чем диффузионно-реакционная, является начальная фаза пространственно-временного разделения первичных РД (вакансий V и междоузлий I). Диффузионно-реакционная фаза включает в себя внутрикаскадный отжиг (рекомбинацию) близко расположенных пар $V-I$ и последующий диффузионно-реакционный механизм, учитывающий большое различие их коэффициентов диффузии. При обоих механизмах диффузионно-реакционной фазы „выживает“ незначительная часть дефектов (V и I), первоначально образовавшихся в каскаде. В действительности концентрация близко расположенных пар $V-I$ выше, чем средняя их концентрация, так как по мере уменьшения энергии дефектообразующей частицы среднее расстояние между последовательными соударениями убывает. Поэтому возникает повышенная вероятность аннигиляции

близких пар $V-I$ или соединения близких вакансий в комплексы V_2, V_m . Так как аннигиляция пар $V-I$ лимитируется диффузией с энергией активации, большей чем барьер для захвата вакансии вакансией [30], то будет преобладать реакция $V + V \rightarrow V_2$. В начальный момент из вакансионного V -кластера образуется дивакансионный D -кластер ($V + V \rightarrow V_2$), а затем из дивакансионного D -кластера — тетравакансионный T -кластер ($V_2 + V_2 \rightarrow V_4$). Поскольку дивакансии практически неподвижны при комнатной температуре, реакция $V_2 + V_2 \rightarrow V_4$, лимитируемая актом взаимодействия, возможна только для дивакансий, находящихся друг от друга на расстоянии радиуса их захвата. Скорость образования тетравакансий пропорциональна квадрату концентрации дивакансий, и основная часть T -кластера образуется в той области D -кластера, где концентрация дивакансий максимальна, т. е. в центральной части. Для короткодействующих сил взаимодействия одинаковых дефектов (дивакансий) с концентрацией $N_2 \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ концентрация пар (тетравакансий) оценивается величиной $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, в ощутимых концентрациях будут реализовываться дивакансии и тетравакансии, причем дивакансии в преобладающей концентрации. Это согласуется с данными по ионному облучению кремния (максимальная концентрация дивакансий $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3], а тетравакансий $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [31]).

Предыдущее рассмотрение указывает на то, что кластер состоит из дивакансий со следами тетравакансий в центре. Вследствие различия уровней Ферми в кластере и вне его вокруг кластера образуется область пространственного заряда.

Энергетическая структура „кластер + ОПЗ“ показана на рис. 2. В сферическом приближении „кластер + ОПЗ“ заполняют часть объема кристалла $(1 - \eta)$, где $\eta = \exp(-v_{scr} \Sigma_{eff} \Phi)$ — часть ненарушенного объема кристалла, v_{scr} — объем ОПЗ согласно (4), $\Sigma_{eff} = n_{cl} \Sigma$, $\Sigma = \sigma_{Si} N_{Si}$ — макроскопическое сечение рассеяния нейтронов в кремнии, n_{cl} — среднее число кластеров, образуемых одним нейтроном, Φ — нейтронный поток. Произведение концентрации доноров в n -Si на часть ненарушенного объема n -типа есть эффективная концентрация доноров: $N_{Deff} = N_{D0} \eta$.

Аналогично часть объема кристалла, не занятая кластерами — $\chi = \exp(-v_{cl} \Sigma_{eff} \Phi)$, а часть кристалла, занятая кластером — $(1 - \chi) \approx v_{cl} \Sigma_{eff} \Phi$, так как $v_{cl} \Sigma_{eff} \Phi \ll 1$, где v_{cl} — объем кластера. „Кластер – ОПЗ“ заполняет объем $v_a = (4\pi/3)r_0^3$, который определяется отрицательной (внутренней) областью пространственного заряда. Количество отрицательно заряженных дефектов в единичном телесном угле, согласно (2)–(4), при $r_{scr} \gg r_{cl}$ и $\Delta r = r_{cl} - r_0 \ll r_{cl}$ равно

$$N_m(r_{cl}^3 - r_0^3) = N_{D0}(r_{scr}^3 - r_{cl}^3) = 3\varepsilon\varepsilon_0 r_{cl} \psi_n / q, \quad (5)$$

где N_m — средняя концентрация дефектов в кластере на интервале $\Delta r = r_{cl} - r_0$, $\psi_n = \psi_{n0} - 2\psi_T$, $q\psi_T = kT$, ψ_{n0} — положение уровня Ферми относительно середины

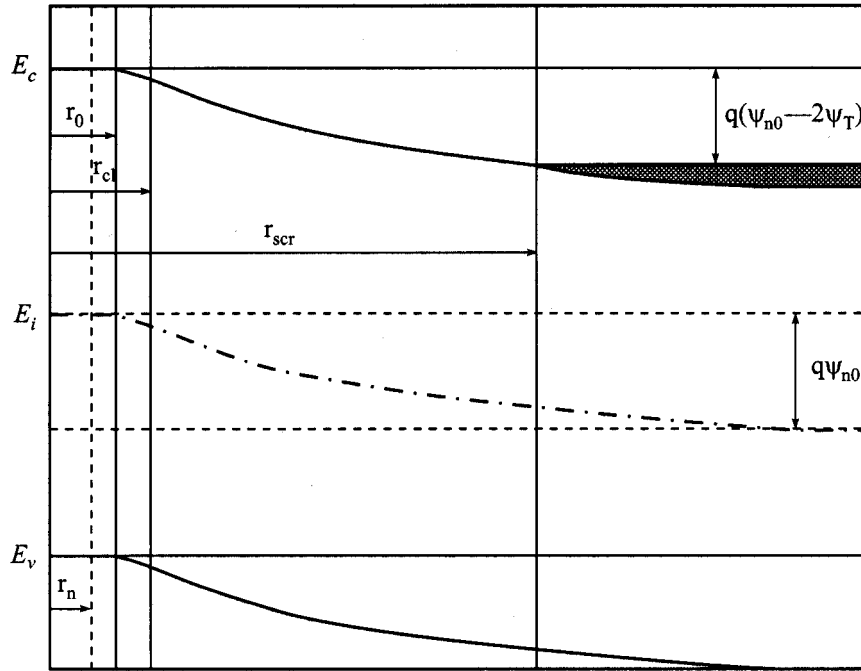


Рис. 2. Потенциальный контур зоны проводимости и валентной зоны в кластере и его окружении. Штриховкой показана область проникновения электронов $\sim 2kT$.

запрещенной зоны в n -Si. Условие $\Delta r = r_{cl} - r_0 \ll r_{cl}$ означает планарное приближение решения уравнения Пуассона в области $r_0 < r < r_{scr}$. Из (5) внутренний радиус ОПЗ есть

$$r_0 = r_{cl}(1 - 3\epsilon\epsilon_0\psi_n/qN_m r_{cl}^2)^{1/3}. \quad (6)$$

Учитывая, что $N_2(r_0^3 - r_n^3) > N_{nm}r_n^3$, где N_{nm} — концентрация дефектов в ядре, r_n — радиус ядра, эффективная концентрация акцепторов N_{Aeff} есть произведение концентрации дивакансий N_2 на $v_{an}\Sigma_{eff}\Phi$, где $v_{an} = (4\pi/3)(r_0^3 - r_n^3)$:

$$N_{Aeff} = (4\pi/3)N_2[r_{cl}^3(1 - 3\epsilon\epsilon_0\psi_n/qN_2r_{cl}^2) - r_n^3]\Sigma_{eff}\Phi. \quad (7)$$

Результирующая эффективная концентрация носителей до инверсии есть

$$N_{eff} = N_{eff.c} = N_{Deff} + N_{Aeff.c} = N_{D0} \exp(-c\Phi) + b_c\Phi, \quad (8)$$

где постоянная введения акцепторов

$$b = b_c = (4\pi/3)N_2\Sigma_{eff}[r_{cl}^3(1 - 3\epsilon\epsilon_0\psi_n/qN_2r_{cl}^2) - r_n^3], \quad (9)$$

а постоянная удаления доноров

$$c = v_{scr}\Sigma_{eff} = 4\pi\epsilon\epsilon_0r_{cl}\psi_n\Sigma_{eff}/qN_{D0}. \quad (10)$$

После инверсии ($\Phi > \Phi_{inv}$) эффективная концентрация не зависит от примесей в Si и определяется только радиусом кластера r_{cl} и минимальной концентрацией легирующих примесей N_{D0min} ($\psi_{nmin} = 2\psi_T$) $\approx 2.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ($T = 300 \text{ К}$), при которой возможна обедненная область

$$N_{eff} = N_{Aeff.a} = b_a\Phi, \quad (11)$$

где постоянная введения акцепторов

$$b = b_a = (4\pi/3)N_2\Sigma_{eff}[r_{cl}^3(1 - 3\epsilon\epsilon_0\psi_{nmin}/qN_2r_{cl}^2) - r_n^3]. \quad (12)$$

Для $N_{D0} \approx (2-50) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $r_{cl} \approx 20 \text{ \AA}$, $N_2 \approx 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\Sigma_{eff} \approx 0.33 \text{ см}^{-1}$ значения c и b , вычисленные из (9), (10) и (12), хорошо согласуются с экспериментальными данными: $c \approx (5-80) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, $b_a \approx 0.05 \text{ см}^{-1}$ и $b_c \approx 0.012-0.015 \text{ см}^{-1}$. Поскольку не учитывается конкретное распределение дефектов, концентрация дефектов N_m и радиусы кластера r_{cl} и ОПЗ r_{scr} являются эффективными (усредненными) величинами.

Представление нейтронных нарушений в виде диэлектрического включения является эффективным в случаях $v_{scr(c)}\Sigma_{eff}\Phi \ll 1$ и приближенным вблизи инверсии, когда $v_{scr}\Sigma_{eff}\Phi \approx 1$. Инверсионный поток Φ_{inv} соответствует условию $N_{Deff} = N_{Aeff}$:

$$N_{D0} \exp(-c\Phi_{inv}) = b_c\Phi_{inv}. \quad (13)$$

Приближенно Φ_{inv} можно определить из условия $N_{Deff} = N_{D0min}$:

$$\Phi_{inv} = (1/c) \ln(N_{D0}/N_{D0min}). \quad (14)$$

Следует также отметить, что устойчивыми кластерами, согласно (5), являются те, у которых концентрация дефектов и радиус кластера удовлетворяют условию

$$N_m r_{cl}^2 \geq 10^6 \text{ см}^{-1}, \quad (15)$$

т. е. которые удерживают равновесный потенциал в точке $r_0 = 0$ больше $2\psi_T$.

Присутствие ядра кластера проявляется при тех концентрациях легирующих примесей N_{D0} , при которых внутренний радиус ОПЗ r_0 достигает радиуса ядра r_n . С увеличением $N_{D0}(\psi_{n0})$ уменьшается радиус обеднения r_0 (6) и соответственно $\Delta r_{0n} = r_0 - r_n$. При $\Delta r_{0n} \rightarrow 0$ отрицательный заряд заполняет весь объем кластера. Это означает, что количество отрицательного заряда дивакансий в D -кластере недостаточно для поддержания полного потенциала $\psi = \psi_{n0}$. Концентрацию легирующей примеси $N_{D0n}(\psi_{n0n})$, при которой отрицательный заряд заполнит весь объем кластера, можно определить из равенства (6) при $r_0 = r_n$:

$$\psi_{nm} = (qN_2r_{cl}^2/3\varepsilon\varepsilon_0)[1 - (r_n/r_{cl})^3]. \quad (16)$$

Дальнейшее увеличение $N_{D0}(\psi_{n0})$ приведет к уменьшению радиуса ОПЗ: $r_{scrn} < r_{scr}$, где r_{scrn} — радиус ОПЗ в присутствии ядра. Из (8) следует, что относительное изменение отношения $(r_{scr}/r_{scrn})^3$ и соответственно c , b (9), (10), (12) определяется величиной

$$\begin{aligned} R &= (r_{scr}/r_{scrn})^3 = [1 - (r_n/r_{cl})^3]^{-1} \\ &= qN_2r_{cl}^2/3\varepsilon\varepsilon_0\psi_{nm}. \end{aligned} \quad (17)$$

Для ядра радиуса $r_n \approx (0.7-0.9)r_{cl}$ фактор $R \approx 1.5-3.7$, а $N_{D0n} \approx 8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при $r_n = 0.8r_{cl}$. Уменьшение радиуса ОПЗ, согласно модели эффективной проводимости, приведет к увеличению эффективной проводимости, а также к уменьшению рассеяния носителей и, следовательно, к появлению эффективности сбора заряда. Возможно, этот эффект и является причиной уменьшения c и b на образцах с удельным сопротивлением $\rho \leq 500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ в [10,32], однако необходимы дополнительные экспериментальные подтверждения.

Поведение обратного тока также соответствует представленной кластерной модели. В приближении рекомбинации Шокли-Рида основной вклад в генерационный ток будет от кластеров:

$$\Delta I \propto q\sigma v_T n_i N_m v_{cl} n_{cl} \Sigma \Phi / 2 \text{ ch}(x), \quad (18)$$

где

$$\alpha = q\sigma v_T n_i N_m v_{cl} n_{cl} \Sigma / 2 \text{ ch}(x) \quad (19)$$

есть постоянная деградации, $\sigma \approx \sigma_n \approx \sigma_p$ — сечения захвата электронов и дырок соответственно, N_m (N_{nm}) — концентрация мультивакансий в кластере (ядре кластера), v_T — тепловая скорость, n_i — собственная концентрация, $\text{ch}(x) = (e^x + e^{-x})/2$, $x = (E_i + E_m)/kT$, E_m и E_i — энергетические уровни мультивакансий и середины запрещенной зоны соответственно. Для типичных значений v_T , n_i и уровня $E_4^- \approx E_c - 0.5 \text{ эВ}$, $\sigma \approx \sigma_p \approx 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, $r_{cl} = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\Sigma = 0.165 \text{ см}^{-1}$, $n_{cl} = 2-3$, $N_{nm} = 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ постоянная деградация $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-17} \text{ А/см}$. В то же время, если считать, что кластеры состоят в основном из дивакансий, то для уровня $E_2^- = E_c - 0.4 \text{ эВ}$ [14,23] при $N_m = 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ величина α будет более чем на порядок меньше:

$\alpha(E_2^-) \approx 10^{-18} \text{ А/см}$. Следовательно, при облучении нейтронами обратный ток будет определяться тетравакансиями, преобладающими в центральной части кластера, так как их энергетические уровни расположены ближе к середине запрещенной зоны. В таком случае постоянная деградация α не должна зависеть от концентрации примесей в кремнии и должна быть постоянной в области умеренных потоков нейтронов, протонов и пионов [8].

Представленная модель имеет один переменный параметр — радиус D -кластера r_{cl} . Постоянные c , b и Φ_{inv} являются функциями N_m , r_{cl} и $\psi_n(N_{D0})$. Для каждого вида облучения и исходного n -Si будет свой единственный набор постоянных α , c , b и Φ_{inv} . Кластерная модель предсказывает качественно и количественно поведение облученного нейтронами зонного кремния в зависимости от его внутренних свойств, внешних условий и времени.

4. Прямой и обратный отжиг

Отжиг в кластерной модели представляется как многостадийный процесс распада кластера: прямой обусловлен распадом ядра D -кластера (сразу после облучения нейтронами ядро D -кластера является тетравакансионным), а обратный — распадом D -кластера с последующим образованием мультивакансий. Кинетика последнего будет иметь смешанный характер по типу реакции. Эволюция ядра D -кластера может происходить в направлении как увеличения, так и уменьшения числа вакансий, в зависимости от того, какой процесс отжига доминирует: по схеме с внешней или внутренней аннигиляцией [3]. Преобладание того или другого процесса определяется распадом мелких дефектных образований, являющихся источниками одиночных вакансий и междоузлий. ЭПР-данные свидетельствуют о наличии обоих видов источников. Для вакансий такими источниками могут быть центры Si-A5, а для междоузлий — димеждоузлия Si-P6, распадающиеся при тех же температурах $T \approx 150-170^\circ\text{C}$ ($E_a \approx 1.1 \text{ эВ}$) [18,20], что и Si-A5, и тетравакансии. Низкая температура отжига тетравакансии, равная активационной температуре образования центра Si-P1 (пентавакансии) $T = 150-170^\circ\text{C}$, указывает на преобладание процессов по схеме с внутренней аннигиляцией, приводящих к распаду тетравакансий и образованию тривакансий $V_4 + I \rightarrow V_3$. В этом случае распад при $T = 150-170^\circ\text{C}$ димеждоузлия Si-P6 на два междоузлия ($I_2 \rightarrow I + I$) [33] приводит к аннигиляции вакансий тетравакансии и образованию тривакансий, которые, взаимодействуя со стабильными дивакансиями, образуют пентавакансии $V_3 + V_2 \rightarrow V_5$. Пентавакансии, образуемые по схеме с внешней аннигиляцией бимолекулярной реакцией $V_4 + V \rightarrow V_5$, будут реализовываться в малой концентрации, так как они имеют меньшую энтальпию образования и концентрацию центров, являющихся источниками вакансий для их образования. Спин $S = 1/2$ у центров Si-P1,

по-видимому, указывает на преобладание Si-P1 (пентавакансий) в кольцевой конфигурации. Кинетика по схеме с внутренней аннигиляцией определяется характером процессов $V_m + I \rightarrow V_{m-1}$, сопровождающих распад межузельных дефектов ($I_2 \rightarrow I + I$). Кинетика генерации междоузлий может быть отнесена к одному из типов: мономолекулярному, бимолекулярному или диффузионному. Первый тип имеет место в условиях высокой термической стабильности межузельных дефектов, так что эффективная концентрация свободных междоузлий лимитируется скоростью распада их источников. Конечный результат отжига будет определяться общим числом накопленных междоузлий. Таким образом, характер распада источника точечных дефектов в конечном итоге будет определять кинетику отжига мультивакансионного кластера.

Однако наблюдать такой процесс распада в явном виде едва ли возможно, так как параллельно с ним будет идти процесс распада дивакансионного D -кластера, причем последний процесс будет происходить с последующим накоплением по диффузионному механизму одиночных распределенных по кристаллу мультивакансий. Можно показать [3], что и в этом случае конечным результатом будет накопление центров Si-P3 и Si-P1. Из такого рассмотрения следует, что обратный отжиг обусловлен распадом D -кластера и накоплением тетравакансий и пентавакансий. В пределе больших потоков нейтронов будут преобладать процессы накопления мультивакансий (в основном пентавакансий) в кольцевой конфигурации, асимптотическим состоянием для которых будет компенсированный собственный кремний.

5. Радиационная стойкость

Из приведенного анализа следует, что повысить радиационную стойкость кремниевого детектора можно, изменяя асимптотическое состояние кластера. Это может быть достигнуто, например, путем введения центров, обладающих большими сечениями захвата вакансий и междоузлий и препятствующих образованию дивакансий и тетравакансий. В [2] показано, что если для вероятностей элементарных актов реакций $V + O \rightarrow VO$ (O — любая примесь, в том числе и кислород) и $V + V \rightarrow V_2$ выполняется условие $\beta_{VO} > \beta_{VV}$ и $\lambda \ll 1$, то кластер будет состоять из дивакансий, а на периферии основным является VO . Конкуренция со стороны рекомбинации коррелированных пар ($V-I$) будет влиять на выход реакции $V + O \rightarrow VO$. Следовательно, скорость последней реакции будет зависеть от энергии облучаемой частицы, т.е. от параметра разделения δ , входящего в функцию зарождения коррелированных пар $\varphi(r) = \varphi_0 \exp[-\delta(r - r_V)]$. Если скорости реакций лимитируются диффузией, то, для того чтобы они были сравнимы, концентрация примеси (кислорода) должна быть $N_O \geq (r_V^2 \delta / r_O) N_V$, где r_V , r_O — радиусы захвата вакансией и примесью (кислородом) соответственно.

В таком случае следует ожидать, что если реакция $V + O \rightarrow VO$ не контролируется рекомбинацией коррелированных пар ($V-I$), то скорость реакции $\propto N_O$, а если контролируется, то $\propto N_O^x$, где $0 < x < 1$. Так как $\delta_n < \delta_p$ (соответственно для нейтронного и протонного облучения), то при нейтронном облучении кластеры будут менее устойчивыми по отношению к введению кислорода, чем при протонном, что не согласуется с экспериментом. Причина этого, как уже отмечалось ранее, может быть связана с тем, что не учитывается начальная фаза пространственно-временного разделения V и I , т.е. зависимость сечений реакций (или постоянных скоростей реакции) от времени и координат. Повышенная вероятность захвата вакансии вакансией и образование дивакансии зависят не столько от параметра разделения δ , т.е. от энергии дефектообразующей частицы, сколько от характера взаимодействия ее с атомами кристалла, т.е. от прицельного параметра. С уменьшением энергии дефектообразующей частицы возрастает прицельный параметр и частота соударений с максимальной передачей энергии, которые для нейтронов и протонов различны. Доминирование реакции $V + V \rightarrow V_2$ над другими приводит к том, что в центральной части кластера образуются тетравакансии, а во всей остальной части — дивакансии. Подтверждением этому служит независимость постоянной деградации от содержания кислорода и зависимость напряжения обеднения от концентрации кислорода при облучении протонами. Действительно, так как обратный ток определяется тетравакансиями, преобладающими в центре, то все изменения на периферии не оказывают на него никакого влияния. Напряжение обеднения определяется дивакансиями, концентрация которых на периферии мала. Присутствие кислорода уменьшает скорость образования дивакансий из-за захвата вакансий и приводит к уменьшению радиуса D -кластера и соответственно постоянных b (9), (12) и c (10).

6. Заключение

Согласие вычисленных постоянных α , b , c и Φ_{inv} с экспериментальными данными свидетельствует в пользу представленной кластерной модели. Модель основывается на представлении нейтронных нарушений дивакансионным D -кластером с тетравакансионным ядром. Энергетическая структура уровней мультивакансий вычисляется в приближении ММД. Идентификация энергетических уровней вблизи середины запрещенной зоны имеет принципиальное значение, так как именно они определяют свойства облученных детекторов. Однако до сих пор этот вопрос окончательно не решен. Объяснение нейтронно-наведенных эффектов дивакансиями или кислородными комплексами V_2O не получило экспериментального подтверждения.

Из представленной модели следует, что основными дефектами, ответственными за радиационную стойкость

и нейтронно-наведенные эффекты, являются дивакансии и тетравакансии. Тетравакансии ответственны за поведение обратного тока, а дивакансии — за напряжения обеднения. В то же время кислородные комплексы, не приводя к возникновению наблюдаемых радиационных эффектов, повышают радиационную стойкость, уменьшая скорость образования мультывакансий, ответственных за радиационную стойкость.

Модель качественно и количественно предсказывает поведение нейтронно-облученного кремния, полученного методом зонной плавки, в зависимости от его внутренних свойств и внешних условий. Также предсказывается эффект „сжатия“ внешней ОПЗ кластера при концентрации легирующей примеси больше критической (16). Ожидаемый эффект может приводить к уменьшению напряжения обеднения с фактором $R \sim [1 - (r_n/r_{cl})^3]^{-1}$.

Список литературы

- [1] *Физические процессы в облученных полупроводниках* (Новосибирск, Наука, 1977).
- [2] В.Л. Винетский, Г.А. Холодарь. *Радиационная физика полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1979).
- [3] *Радиационные эффекты в полупроводниках* (Новосибирск, Наука, 1979).
- [4] J.L. Hastings, S.K. Estreicher, P.A. Fedders. *Phys. Rev. B*, **56** (16), 10 215 (1997).
- [5] I.D. Konozenko, A.K. Semenyuk, V.I. Khivrich. *Phys. St. Sol.*, **35**, 1043 (1969).
- [6] V.L. Vinetskii. *Phys. St. Sol.*, **41**, K93 (1970).
- [7] E. Fretwurst et al. *Nucl. Instr. Meth. A*, **326**, 357 (1993).
- [8] G. Lindström, M. Moll, E. Fretwurst. *Nucl. Instr. Meth. A*, **426**, 1 (1999).
- [9] R. Wunstorff et al. *Nucl. Instr. Meth. A*, **315**, 149 (1992).
- [10] H.-J. Ziock et al. *Nucl. Instr. Meth. A*, **342**, 96 (1994).
- [11] C.E. Barnes. *Radiat. Eff.*, **8**, 221 (1971).
- [12] V.A.J. van Lint, R.E. Leadon, J.E. Colwell. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **19**, 181 (1972).
- [13] G.D. Watkins. *J. Phys. Soc. Jap., Suppl. 2*, **18**, 22 (1963).
- [14] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **138**, A543 (1965); *Phys. Rev.*, **138**, A555 (1965).
- [15] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **134**, 1359 (1964).
- [16] Y.H. Lee, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **13** (6), 2653 (1976).
- [17] D.F. Daly, H.E. Noffke. *Radiat. Eff.*, **8**, 203 (1971).
- [18] Wan Jung, G.S. Newell. *Phys. Rev.*, **132** (2), 648 (1963).
- [19] K.L. Brower. *Radiat. Eff.*, **8**, 213 (1971).
- [20] Y.H. Lee, Y.M. Kim, J.W. Corbett. *Radiat. Eff.*, **15**, 77 (1972).
- [21] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **121** (4), 1001 (1961).
- [22] G.A. Kholodar, V.L. Vinetskii. *Phys. St. Sol. (a)*, **30**, 47 (1975).
- [23] V.L. Vinetskii, G.N. Eritsyun, R.A. Melkonyan. *Phys. St. Sol. (a)*, **52**, 441 (1979).
- [24] P.F. Lugakov, T.A. Lukashevich, V.V. Shusha. *Phys. St. Sol. (a)*, **74**, 445 (1982).
- [25] J. Krynicki, J.C. Bourgoin, G. Vassal. *Rev. Phys. App.*, **14**, 481 (1979).
- [26] F.D. Haldane, P.W. Anderson. *Phys. Rev. B*, **13**, 2553 (1976).
- [27] G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Schluter. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 956 (1979).
- [28] W.A. Harrison. In: *The Physics of Solid State Chemistry*, ed. by J. Treusch [Festkörperprobleme, 17] (Vieweg and Son, Braunschweig, 1977).
- [29] B.R. Gossick. *J. Phys.*, **30** (8), 1214 (1959).
- [30] F.F. Morehead, B.L. Crovden. *Radiat. Eff.*, **6** (1), 27 (1970).
- [31] Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, Г.П. Лебедев. *ФТП*, **7** (12), 2297 (1973).
- [32] B. Dezillie, V. Eremin, Z. Li. *Nucl. Instr. Meth. A*, **426**, 114 (1999).
- [33] Y.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (8), 1119 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Neutron-induced effects conditioned by the divacancy clusters with the tetravacancy core in a float zone silicon

P.F. Ermolov, D.E. Karmanov, A.K. Leflat, V.M. Manankov, M.M. Merkin, E.K. Shabalina

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract It has been shown that the neutron damage image as a divacancy *D*-cluster with a tetravacancy core adequately describes the neutron-induced effects in a float-zone silicon. Also it has been predicted that the decrease of depletion voltage depends on the shrinkage of the outer part of space charge region when the doped impurity concentration exceeds the critical one. The expected value of the effect is determined by the factor $\sim [1 - (r_n/r_{cl})^3]^{-1}$, where r_{cl} and r_n are clusters radius and core radius, respectively.