

07

Эффект геттерирования в Cr/4H-SiC УФ фотодетекторах при облучении протонами с энергией 15 MeV

© И.П. Никитина Е.В. Калинина В.В. Забродский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: irina.nikitina45@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 ноября 2022 г.
В окончательной редакции 17 января 2023 г.
Принято к публикации 1 февраля 2023 г.

Впервые предложен механизм преобразования структуры в Cr/4H-SiC ультрафиолетовых фотодетекторах, отвечающий за циклическое геттерирование радиационных дефектов, при многократном протонном облучении.

Ключевые слова: вакансии, кластеры, геттерирование.

DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55045.259-22

Введение

Карбид кремния политипа 4H в силу его уникальных свойств является в настоящее время наиболее перспективным материалом, используемым в приборах, предназначенных для работы в космическом пространстве. Многочисленные исследования в области регистрации космического излучения в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне показали, что детекторы УФ излучения, созданные на основе 4H-SiC, обладают значительными преимуществами по сравнению с приемниками на основе других полупроводниковых материалов, таких, как Si, Ge, GaAs, GaP [1–3]. Поскольку радиационная активность в космосе высока, проблема радиационной стойкости таких приборов весьма актуальна, в частности, очень важным является изучение процессов, происходящих в структуре 4H-SiC, и вызванных ими изменениях электрофизических и оптических характеристик под воздействием бомбардировки приборов высокоэнергетичными частицами. Особый интерес представляет изучение влияния облучения протонами на характеристики 4H-SiC приборов, так как солнечное излучение на 90% состоит из протонов. В работах [4,5] было показано, что одними из основных радиационных дефектов при протонном облучении являются вакансии в подрешетках углерода и кремния и более сложные комплексы на их основе. Было также высказано предположение о появлении в структуре облученного протонами материала микрообластей монокристаллического карбида кремния с высокой концентрацией вакансий.

В настоящей работе проведено исследование структурных изменений и квантовой эффективности Cr/4H-SiC УФ фотодетекторов при их поэтапном облучении протонами с энергией 15 MeV. Представлены результаты исследований на примере образца с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (N_d, N_a — концентрации доноров и акцепторов соответственно) в CVD-эпитаксиальном

слое после каждого из семи этапов облучения протонами флюенсом $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Таким образом, суммарный флюенс протонов составил $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

1. Эксперимент

Фотодетекторы были сформированы на n -4H-SiC-эпитаксиальных слоях, выращенных методом газотранспортной эпитаксии (CVD) толщиной $5 \mu\text{m}$ с концентрацией $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ на коммерческих n^+ -4H-SiC подложках с концентрацией $N_d - N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Облучение фотоприемников высокоэнергетичными протонами проводилось в семь этапов флюенсами $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, составляя суммарный флюенс $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Для изучения структурных преобразований в 4H-SiC CVD-слое на каждом этапе протонного облучения использовался рентгенодифракционный метод. Так как влияние точечных дефектов, возникающих при облучении протонами, сказывается, прежде всего, на „хвостах“ двухкристалльной рентгеновской кривой качания, важно было проанализировать эти области наиболее детально. Детальное изучение этих областей возможно при получении картин распределения интенсивности отражения рентгеновских лучей в двух направлениях сканирования (ω и 2ω). Измерения проводились на двухкристалльном спектрометре, созданном на базе промышленного дифрактометра ДРОН-3, в обеих модах сканирования на симметричном отражении (0008) 4H-SiC. Сканирование в 2ω -направлении осуществлялось пошагово вручную сдвигом детектора со щелью шириной 0.05 mm с шагом 0.005° относительно точного брэгговского отражения как в сторону увеличения 2ω , так и в сторону его уменьшения. Кривые качания (ω -сканирование) при каждом сдвиге детектора измерялись в диапазоне 0.2° с шагом 0.001°. Сдвиг детектора проводился до тех пор, пока интенсивность отражения в максимуме

двухкристальной кривой качания, измеренной при данном положении счетчика, не становилась пренебрежимо малой.

Спектры квантовой эффективности измерялись методом сравнения при использовании монохроматора на базе спектрофотометра СФ-16. Источником УФ излучения в диапазоне длин волн 200–400 nm являлась дейтериевая лампа ДДС-30. Пикоамперметр Keithley 6485 использовался для регистрации токов. В качестве вторичного стандарта чувствительности был взят фотодиод SPD-100UV, калиброванный в диапазоне 40–400 nm.

2. Результаты эксперимента

2.1. X-ray измерения

На рис. 1 представлены карты распределения интенсивности отражения рентгеновских лучей (рефлекс 0008) от исходного (рис. 1, *a*) образца 4H-SiC с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ в CVD-эпитаксиальном слое и после каждого акта облучения, начиная со второго (рис. 1, *b-g*).

При сравнительном анализе карт распределения интенсивности видно, что используемые нами режимы протонного облучения начинают ощутимо сказываться после третьего акта. Картина интенсивности отражения на этом этапе размывается по обе стороны от нуля в направлении 2ω и становится резко асимметричной (рис. 1, *c*). Ненулевые значения интенсивности преобладают со стороны больших 2ω углов. Это означает, что после третьего облучения в структуре начинают доминировать дефекты вакансионного типа. Неоднородное распределение точечных дефектов приводит к возникновению упругих напряжений в структуре облученного карбида кремния. Возможно, уже на этом этапе образуются мелкие вакансионные скопления, которые не проявляются отчетливо на картинах распределения интенсивности отражения. На картине распределения после четвертого облучения, наряду с основным максимумом при $2\omega = 0$, со стороны больших 2ω углов наблюдается второй мощный максимум, обусловленный формированием крупной локализованной области с отрицательной деформацией, т. е. пересыщенной вакансионными дефектами (рис. 1, *d*). В результате следующего пятого акта облучения наблюдается разрушение локализованных областей (рис. 1, *e*). После шестого облучения карта распределения интенсивности опять становится практически симметричной по оси 2ω относительно нуля. По оси ω наблюдается появление небольшого дополнительного максимума, что свидетельствует о формировании крупнооблочной структуры на этом этапе (рис. 1, *f*). В результате седьмого облучения на карте распределения интенсивности вновь обнаруживается небольшая асимметрия вдоль оси 2ω в сторону больших углов, т. е. в структуре опять начинают преобладать дефекты вакансионного типа (рис. 1, *g*). Для более наглядного представления об изменениях в

распределении радиационных дефектов точечного типа на каждом этапе протонной бомбардировки были построены зависимости максимальной интенсивности отражения от двойного брэгговского угла (2ω) при $\omega = 0$ (рис. 2).

Ранее [4] нами было показано, что в облученной протонами структуре не наблюдаются другие политипы карбида кремния, т. е. формирование второго максимума на картине распределения после четвертого облучения не может быть связано с другими политипами карбида кремния. Там же было продемонстрировано образование в структуре на этом этапе аморфизированного слоя.

2.2. Оптические измерения

На рис. 3 представлены результаты измерения внешней квантовой эффективности в спектральном диапазоне 200–400 nm в исходном образце и после каждого акта облучения протонами. Как видно, монотонная деградация квантовой эффективности отсутствует по мере увеличения количества актов облучения. Так, после резкого падения после первого и второго облучения наблюдается увеличение внешней квантовой эффективности в 8 раз в результате третьего акта, а после четвертого — в 12 раз, практически до значений в исходном образце. На следующих пятом и шестом этапах значение квантовой эффективности в максимуме изменяется мало, обнаруживая слабую тенденцию к уменьшению. После седьмого акта облучения опять наблюдается значительное снижение внешней квантовой эффективности. Чем обусловлено такое скачкообразное изменение внешней квантовой эффективности и связанного с ней времени жизни носителей заряда? Привлечение к изучению этого вопроса рентгенодифракционного метода позволило выявить связь между динамикой трансформации структуры образцов на каждом этапе облучения и характером изменения внешней квантовой эффективности.

3. Обсуждение результатов

Анализ результатов, полученных в настоящей работе при исследовании структурных преобразований на каждом этапе протонного облучения в выбранных режимах, подтверждает предположения, высказанные в работах [5,6] о возможном формировании скоплений точечных дефектов при бомбардировке протонами. На начальных этапах облучения (вплоть до третьего) происходит образование точечных дефектов обоих типов (вакансий и междуузельных атомов) и их комбинаций, практически равномерно распределенных в структуре (рис. 1, *b*). Этот процесс сопровождается образованием энергетических состояний в запрещенной зоне, приводящих к резкому падению квантовой эффективности (рис. 3, кривая $2D$). Неоднородное распределение точечных дефектов на третьем этапе облучения (рис. 1, *c*) приводит к возникновению упругих напряжений в структуре облученного карбида кремния. На этом этапе,

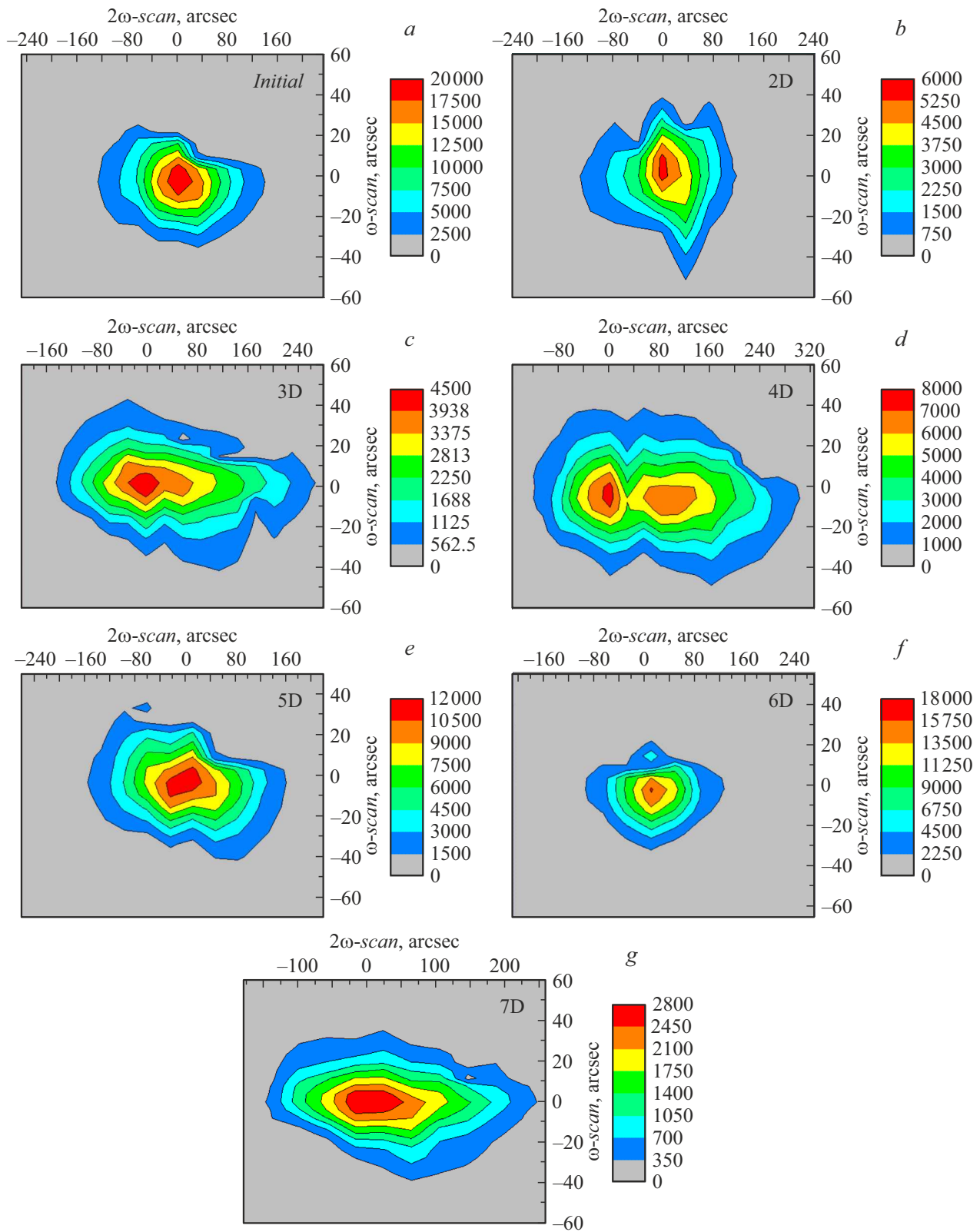


Рис. 1. Карты распределения интенсивности отражения рентгеновских лучей (рефлекс (0008) 4H-SiC) от исходного образца (a) и после (2-7) актов облучения (b - g) соответственно.

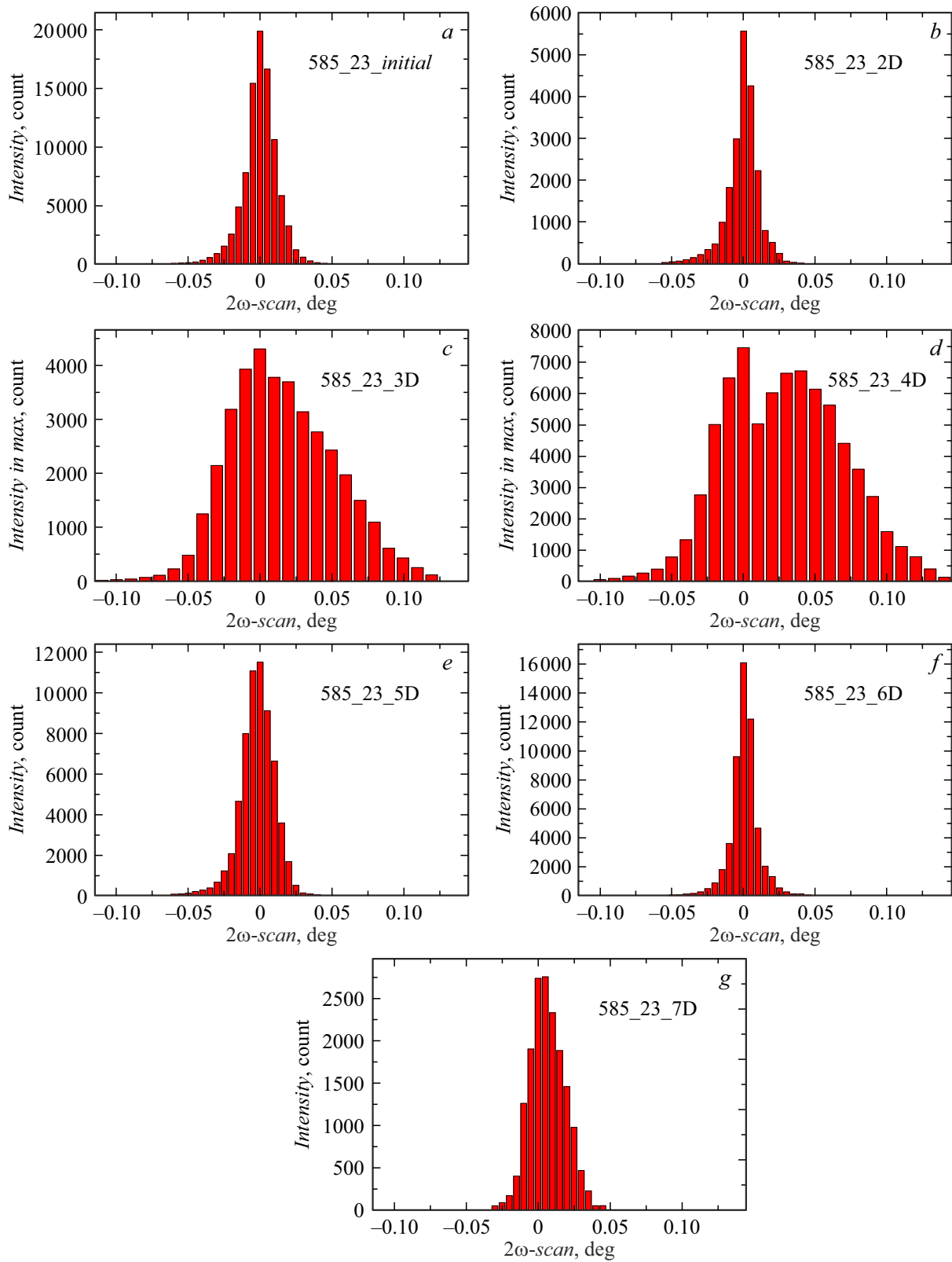


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности отражения рентгеновских лучей от двойного брэгговского угла при $\omega = 0$ от исходного образца (*a*) и после каждого из семи этапов протонного облучения, начиная со второго (*b–g*).

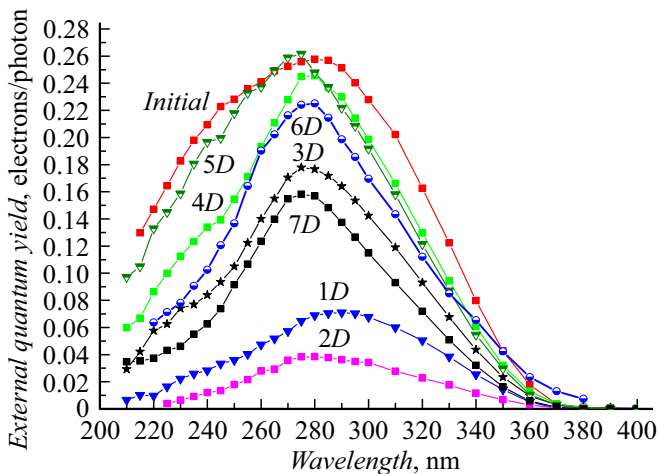


Рис. 3. Спектры квантовой эффективности Cr/4H-SiC УФ фотодетекторов исходного образца 4H-SiC с $N_d - N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (Initial) и после семи актов облучения протонами с энергией 15 MeV флюенсами $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Номерам актов 1–7 соответствуют кривые 1D–7D.

когда в результате преобладания в структуре дефектов вакансионного типа структура становится напряженной, начинаются два конкурирующих процесса: частичная релаксация возникших напряжений посредством образования дислокационных петель [7] и преобладающий процесс формирования мелких вакансионных скоплений, приводящий к росту напряжений в структуре. И дислокационные петли, и образующиеся мелкие скопления действуют как стоки для радиационных дефектов. Это приводит к небольшому росту квантовой эффективности на этом этапе (рис. 3, кривая 3D). На следующем, четвертом, этапе облучения под влиянием растущих напряжений радиационные дефекты вакансионного типа, с одной стороны, принимают участие в формировании дислокационных петель, с другой стороны, формируют локализованную монокристаллическую область, пересыщенную этими дефектами (рис. 1, d). Сосуществование исходной матрицы и кластера с отрицательной деформацией приводит к еще более высоким упругим напряжениям в структуре облученного материала. Таким образом, после четвертого акта облучения структура облученного материала становится резко неоднородной, и влияние однородно распределенных в структуре радиационных дефектов становится пренебрежимо малым. Это является причиной того, что квантовая эффективность на четвертом этапе резко возрастает и приближается к значениям в исходном образце (рис. 3, кривая 4D). Иными словами, сформировавшийся на четвертом этапе монокристаллический кластер, обогащенный радиационными дефектами вакансионного типа, сам служит мощнейшим стоком для точечных дефектов, образующихся в результате облучения, т.е. является очень эффективным геттерирующим центром для них же самих. Триггером процесса геттерирования являются

напряжения, возникающие в такой неоднородной структуре благодаря преобладанию дефектов одного типа над другим. Упругие напряжения в структуре на этом этапе достигают критических значений, при которых существование такой конфигурации становится невыгодным с энергетической точки зрения. Поэтому на следующих пятом и шестом этапах происходит значительная релаксация напряжений за счет массового образования и укрупнения дислокационных петель и их трансформации в дефекты протяженного типа. При этом плотность протяженных дефектов возрастает, и разупорядочение структуры увеличивается, т.е. структурное совершенство ухудшается по сравнению с исходным образцом (рис. 1, e, f). На этих этапах квантовая эффективность остается высокой за счет геттерирования на протяженных дефектах, плотность которых стала выше (рис. 3, кривые 5D и 6D). Очевидно, что доля влияния протяженных дефектов на геттерирование радиационных дефектов на пятом и шестом этапах облучения вырастает по сравнению с образцом после второго акта облучения. После седьмого облучения (рис. 1, g) на карте распределения интенсивности наблюдается размытие вдоль оси 2ω по обе стороны от нуля, что говорит о достаточно равномерном распределении точечных дефектов в структуре на этом этапе. Это приводит к существенному падению квантовой эффективности (рис. 3, кривая 7D) по сравнению с предыдущим (рис. 3, кривая 6D). Тем не менее небольшая асимметрия в сторону больших 2ω углов, обнаруженная на карте распределения интенсивности после седьмого облучения, свидетельствует о начале нового процесса формирования неоднородной структуры за счет преобладания в ней дефектов вакансионного типа (рис. 1, g). По-видимому, на седьмом этапе начинается новый цикл структурных преобразований, описанный выше. Однако структура нового „исходного“ образца значительно разупорядочена по сравнению с первоначальной. При сравнении зависимостей максимальной интенсивности отражения рентгеновских лучей вдоль направления 2ω при $\omega = 0$ после третьего и седьмого актов облучения (рис. 2, c, g) хорошо видно, что преобладание в структуре дефектов вакансионного типа на седьмом этапе выражено гораздо слабее, чем на третьем. Это должно замедлить на следующих этапах облучения процесс формирования локализованных областей, пересыщенных вакансиями, приводящий к росту квантовой эффективности. Подводя итог сравнительного анализа структурных изменений и характера поведения квантовой эффективности при многократной протонной бомбардировке, можно заключить, что при увеличении количества актов протонного облучения квантовая эффективность меняется не скачкообразно, как представлялось в начале исследования, а циклично с периодическим падением и последующим ростом. Циклический характер изменения квантовой эффективности обязан такому же циклическому формированию и последующему разрушению мощных геттерирующих центров радиационных дефектов, т.е. трансформации структуры

облученного материала. Основным геттерирующим центром при этом является монокристаллический кластер, обогащенный дефектами вакансионного типа. С увеличением количества актов облучения растет продолжительность цикла и уменьшается абсолютное значение квантовой эффективности в максимуме. Надо отметить, что геттерирование радиационных дефектов благодаря структурным нарушениям было замечено ранее в других полупроводниках [8–10], а также и в 4H-SiC [4,11], однако процесс геттерирования не был описан.

Разумеется, описанный здесь механизм трансформации структуры и связанный с ним характер изменения квантовой эффективности многократно облученного кристалла карбида кремния является схематичным. На самом деле процессы, инициированные бомбардировкой протонами, намного сложнее. В частности, стоками радиационных дефектов могут служить также обнаруженные в структуре аморфизированные области. Однако представленный механизм структурных преобразований, на наш взгляд, является доминирующим. Можно предположить также, что подобный механизм имеет место и при облучении другими частицами с той лишь разницей, что повторяемость циклов при этом будет определяться массой и энергией падающих частиц.

Заключение

Привлечение рентгеноструктурного метода для исследования преобразований кристаллической структуры позволило объяснить эволюцию квантовой эффективности Cr/4H-SiC УФ фотодетекторов при поэтапном протонном облучении. На основании сравнительного анализа данных, полученных при исследовании структуры и квантовой эффективности на каждом этапе облучения, предложен механизм геттерирования радиационных дефектов. Показано, что эффект геттерирования определяется, главным образом, формированием под влиянием облучения локализованных монокристаллических областей, обогащенных дефектами вакансионного типа. Движителями для стока радиационных дефектов являются упругие напряжения, возникающие в неоднородной структуре. Предполагается, что эффект геттерирования носит циклический характер, определяющийся периодическим образованием и последующим разрушением структурных кластеров с преобладанием в них дефектов вакансионного типа. Процесс сопровождается постепенным разупорядочением исходной кристаллической структуры за счет формирования протяженных дефектов, доля влияния которых в эффекте геттерирования увеличивается с увеличением количества актов облучения.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.R. Koller. *Ultraviolet Radiation* (Wiley, NY, 1965)
- [2] E. Monroy, F. Omnes, F. Calle. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, R33 (2003).
- [3] J.F. Seely, B. Kjornrattanawanich, G.E. Holland, R. Korde. *Opt. Lett.*, **30**, 3120 (2005).
- [4] Е.В. Калинина, Г.Н. Виолина, И.П. Никитина, М.В. Яговкина, Е.В. Иванова, В.В. Забродский. *ФТП*, **53** (6), 856 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55045.259-22
- [5] В. Емцев, А. Иванов, В. Козловский, А. Лебедев, Г. Оганесян, Н. Строкан, G. Wagner. *ФТП*, **46**, 473 (2012).
- [6] В.В. Козловский, А.Э. Васильев, П.А. Карасев, А.А. Лебедев. *ФТП*, **52** (3), 327 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55045.259-22
- [7] Д. Халл. *Введение в дислокации* (Атомиздат, М., 1968) [Пер. с англ.: D. Hull. *Introduction to Dislocation* (Pergamon Press, Oxford-London-Edinburg-NY-Paris-Frankfurt, 1965)]
- [8] A. Goetzberger. *Am. Phys. Soc. Ser. II*, **5**, 160 (1960).
- [9] В.А. Перевощиков, В.Д. Скупов. *Геттерирование примесей и дефектов в полупроводниках* (Изд-во Нижегородского гос. ун-та, Н. Новгород, 2002), ч. 1, гл. 3, с. 158.
- [10] А.Т. Гореленок, В.Л. Крюков, Г.П. Фурманов. *Письма в ЖТФ*, **20**, 60 (1994).
- [11] E. Kalina, G. Kholuyanov, A. Sitnikova, V. Kossov, R. Yafaev, G. Pensl, S. Reshanov, A. Konstantinov, A. Hallén. *Mat. Sci. Forum*, **433–436**, 637 (2003).