

УДК 538.97; 548.571; 548.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Онищук С. А.¹, Тумаев Е. Н.²

MODELING OF THE RADIATION-INDUCED FORMATION OF NANO-SIZED DEFECTS IN SILICON

Onishchuk S. A., Tumayev E. N.

The model of formation and degradation of the radiation-induced defects like vacancies and bi-vacancies is developed. That is assumed that "hot" vacancies which characterized by the non-equilibrium electron distribution in the valence bonds is appearing with the help of ionizing radiation action. The behavior of these 'hot' vacancies generally differs from thermo dynamical equilibrium of 'cold' vacancies in the silicon. The kinetics of the formation and degradation of the bi-vacancies is researched.

Keywords: vacancy, bi-vacancy, silicon, radiation-induced formation of defects, concentration.

Одним из важнейших факторов, влияющих на работу полупроводниковых приборов, являются структурные дефекты материала, из которого они изготовлены. Дефект — это нарушение идеальной кристаллической решетки. Дефекты возникают в процессах выращивания кристаллов, изготовления приборов, эксплуатации. Они влияют на электронные, электрофизические, оптические и механические свойства полупроводников.

По Ван Бюрену дефекты классифицируются на дефекты 0-размерности или точечные дефекты — вакансии (дефект Шоттки), междоузельные атомы, центры окраски, дивакансии, примеси, кластеры, свободные электроны, дырки, экситоны; одномерные или линейные дефекты — дислокации и дисклинации; двумерные или поверхностные дефекты — границы зерен, двойниковые границы, межфазные границы, дефекты упаковки, поверхности кристалла; трехмерные или поверхностные дефекты — поры, включения второй фазы и примесные скопления.

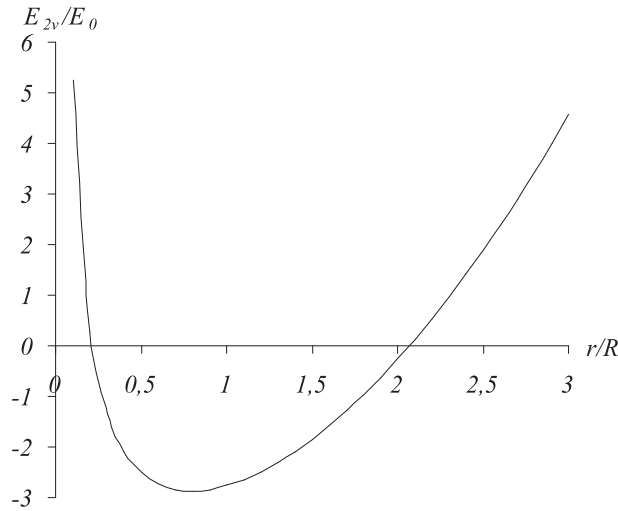
На свойства монокристаллического кремния значительное влияние оказывают точечные дефекты, имеющие размер до нескольких нанометров. К таким наноразмерным де-

фектам относятся дефект Шоттки (вакансия), пара Френкеля (вакансия + междоузельный атом), примеси, в первую очередь, кислород и углерод, а также атомы металлов.

Кислород, углерод и металлы попадают в кристаллы кремния при выращивании, дефекты Шоттки преобладают в равновесных кристаллах, а пары Френкеля образуются при внешних воздействиях. Одним из внешних воздействий является радиационное облучение монокристаллического кремния протонами и электронами, подобное тому, которому подвергаются полупроводниковые приборы в космосе, а также облучение нейтронами кремния в технологических целях. Образующиеся в кристаллическом кремнии при облучении его потоком быстрых частиц вакансии объединяются в дивакансии или мигрируют к дефектам другого типа и образуют сложные неравновесные дефекты [1–9]. Установлено, что дивакансии являются одной из основных причин снижения характеристик солнечных элементов при облучении их протонами и нейтронами [10–12]. Однако, как правило, изучаются свойства дефектов без исследования механизма их образования, что является важным для решения пробле-

¹Онищук Сергей Алексеевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики и информационных систем Кубанского государственного университета; e-mail: analyt@chem.kubsu.ru

²Тумаев Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: tumayev@phys.kubsu.ru


 Рис. 1. Зависимость отношения E_{2V}/E_0 от величины $x = r/R$

мы радиационной защиты полупроводниковых приборов.

Целью данной работы является разработка модели образования и миграции таких дефектов как вакансии и дивакансии.

Рассмотрим простейшую модель образования и релаксации точечных дефектов в кремнии, которая включает в рассмотрение только вакансии и дивакансии. Предполагается, что под действием ионизирующего излучения образуются «горячие» вакансии, характеризующиеся тем, что распределение электронов в валентных связях между атомами еще не пришло в состояние равновесия после образования вакансии. Появление таких вакансий можно рассматривать как результат компенсации электрического заряда атомного остова фиктивным отрицательным зарядом. Время жизни «горячей» вакансии является фактически временем релаксации электронной подсистемы кристалла и составляет величину порядка $\tau_e \approx \omega_{\max}^{-1} \sqrt{M/m}$, где m — масса электрона, M — масса атомного остова (иона Si), ω_{\max} — максимальная частота колебаний решетки.

«Горячая» вакансия с энергетической точки зрения представляет собой потенциальную яму. Появление вблизи этой ямы еще одной «горячей» вакансии, которая образуется под действием ионизирующего излучения, приводит к образованию связанного состояния из двух вакансий, т. е. дивакансии. При $t \geq \tau_e$ процессы электронной релаксации завершаются и «горячая» вакансия остывает, превращаясь в обычную, уже не способную к образованию связанных пар (дивакансий).

Энергии образования вакансий E_V и дивакансий E_{2V} могут быть рассчитаны в рамках простой модели, при которой вакансию можно представить в виде отрицательного заряда $-q = -4e$, находящегося в поле деформационного потенциала, создаваемого пространственно распределенным положительным зарядом $q = 4e$. Будем считать, что заряд q распределен с постоянной плотностью в шаре радиуса $R = a$, где a — постоянная решетки, а заряд $-q$ — точечный. Тогда потенциал ϕ внутри шара радиуса R и энергия взаимодействия вакансии с кристаллической решеткой соответствовать

$$\phi = \frac{q}{8\pi\epsilon_0 R^3} (3R^2 - r^2), \quad E_V = -\frac{3q^2}{8\pi\epsilon_0 R}.$$

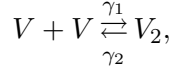
Деформационный потенциал, создаваемый дивакансией, отвечает равномерно распределенному заряду $2q$ в шаре радиуса $2^{1/3}R$, поэтому энергия взаимодействия дивакансии с кристаллической решеткой

$$\begin{aligned} E_{2V} &= \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R^3} \left(3 \cdot 2^{2/3} R^2 - r^2 \right) = \\ &= \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left[\frac{R}{r} + \frac{r^2}{R^2} - 3 \cdot 2^{2/3} \right], \end{aligned}$$

где r — расстояние от заряда $-q$ до центра шара радиуса $2^{1/3}R$. График зависимости отношения E_{2V}/E_0 , где $E_0 = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R}$, от величины $x = r/R$ показан на рис. 1. Минимум энергии отвечает значению x , равному $2^{-2/3} = 0,794$, что не превосходит радиуса дивакансии $2^{1/3} = 1,260$, при этом $E_{2V} = -2,872E_0$, т. е. дивакансия является устойчивым состоянием системы

двух зарядов. Энергия двух вакансий равна $2E_V = -6E_0$, поэтому величина потенциального барьера при образовании дивакансии равна $\Delta E = 3,128E_0$.

Образование и разрушение дивакансий происходит согласно схеме



где кинетические коэффициенты γ_1 и γ_2 имеют смысл скорости образования и разрушения дивакансий и равны

$$\gamma_1 = \gamma_0 \exp\left(-\frac{2E_V}{kT}\right), \quad \gamma_2 = \gamma_0 \exp\left(-\frac{E_{2V}}{kT}\right),$$

величина γ_0 имеет смысл числа переходов $V + V \rightleftharpoons V_2$ в единицу времени, поэтому $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$. Величины коэффициентов γ_1 и γ_2 могут быть найдены из анализа элементарного акта образования дивакансии.

Составим кинетические уравнения, описывающие процесс образования вакансий и дивакансий [13]. Пусть $n_1^*(\mathbf{r})$, $n_1(\mathbf{r})$, $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — локальные концентрации «горячих», «остывших» вакансий в узле r и дивакансий, состоящих из двух взаимодействующих вакансий в узлах \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Тогда

$$\frac{dn_1^*(\mathbf{r})}{dt} = \sigma F_0 - A_1^* n_1^*(\mathbf{r}) - n_1^*(\mathbf{r}) \sum_{r'} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_1^*(\mathbf{r}'), \quad (1)$$

$$\frac{dn_1(\mathbf{r})}{dt} = A_1^* n_1^*(\mathbf{r}) - w_{1T} n_1(\mathbf{r}) + w_{T1} (1 - n_1(\mathbf{r})) - A_1 n_1(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$\frac{dn_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{dt} = n_1^*(\mathbf{r}) W(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_1^*(\mathbf{r}') - A_2 n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (3)$$

где σ — сечение захвата протона или нейтрона в процессе образования вакансий, $A_1^* = 1/\tau_e$ — скорость «остывания» вакансий, $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ — вероятность образования дивакансии из двух «горячих» вакансий, расположенных в узлах \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Через w_{1T} и w_{T1} обозначены скорости обмена энергией возбуждения между «холодными» вакансиями и термостатом, под которым понимается кристаллическая решетка. Этот обмен отвечает за

термализацию системы вакансий. Скорость захвата вакансий дефектами решетки, включая захват поверхностью кристалла и границами зерен, обозначена через A_1 , эта величина в значительной степени зависит от качества кристалла. Скорость разрушения дивакансий обозначена через A_2 , изменением концентрации «холодных» вакансий при разрушении дивакансий пренебрегаем.

Для перехода от локальных концентраций к средним концентрациям просуммируем каждое из уравнений (1)–(3) по \mathbf{r}

$$\frac{dn_1^*}{dt} = \sigma F_0 N - A_1^* n_1^* - W n_1^{*2},$$

$$\frac{dn_1}{dt} = A_1^* n_1^* - w_{1T} n_1 + w_{T1} (N - n_1) - A_1 n_1, \quad (4)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W n_1^{*2} - A_2 n_2. \quad (5)$$

Найдем равновесные концентрации вакансий и дивакансий, отвечающее случаю, когда образец кремния помещен в поле стационарного ионизирующего излучения. Считаем, что образование дивакансии происходит только при $r \approx a$, где a — постоянная решетки кристалла кремния. Справедливость этого приближения подтверждается рис. 1. Тогда

$$\sigma F_0 N - A_1^* n_1^* - W n_1^{*2} = 0,$$

$$A_1^* n_1^* - w_{1T} n_1 + w_{T1} (N - n_1) - A_1 n_1 = 0,$$

$$W n_1^{*2} - A_2 n_2 = 0.$$

Стационарные значения населенностей «горячих» вакансий и дивакансий равны

$$n_{10}^* = \frac{1}{2W} \left(\sqrt{A_1^{*2} + 4\sigma F_0 W N} - A_1^* \right),$$

$$n_{20} = \frac{\left(\sqrt{A_1^{*2} + 4\sigma F_0 W N} - A_1^* \right)^2}{4W A_2}.$$

При низкой плотности ионизирующего излучения населенности равны

$$n_{10}^* = \frac{2\sigma F_0}{A_1^*} N, \quad n_{20} = n_{10}^{*2} \frac{W}{A_2},$$

или

$$n_{20} = \frac{W}{A_2} \left(\frac{2\sigma F_0}{A_1^*} \right)^2 N^2.$$

Из этих выражений следует, что скорость образования вакансий пропорциональна потоку ионизирующего излучения F_0 , а скорость образования дивакансий пропорциональна F_0^2 , т. е. является эффектом второго порядка.

Стационарная концентрация «холодных» вакансий равна

$$n_{10} = \frac{w_{T1}N + A_1^*n_1^*}{A_1 + w_{1T} + w_{T1}} = \frac{w_{T1} + 2\sigma F_0}{A_1 + w_{1T} + w_{T1}}N.$$

Скорость поступления тепловой энергии от термостата к подсистеме вакансий $w_{T1} = w_{1T} \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$, где ΔE — энергия активации вакансий, численное значение которой можно определить экспериментально [14]. При низкой плотности ионизирующего излучения, когда $F_0 \ll \frac{A_1^*}{4\sigma W}$, $n_1^* \approx 0$ и при высокой скорости термализации $w_{T1} \gg A_1$ стационарная концентрация «холодных» вакансий равна

$$n_{10} = N \frac{\exp(-\frac{\Delta E}{kT})}{1 + \exp(-\frac{\Delta E}{kT})} \approx N \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right).$$

Рассмотрим теперь процессы релаксации, возникающие после выключения источника быстрых частиц. Найденные выше равновесные населенности будут начальными населенностями системы вакансий и дивакансий. Кинетическое уравнение, описывающее процесс релаксации «горячих» вакансий, имеет вид

$$\frac{dn_1^*}{dt} = -A_1^*n_1^* - Wn_1^{*2}.$$

Уравнения (4) и (5) не изменяются. Полагая $n_1^* = 1/y$, получаем

$$\frac{dy}{dt} = W + A_1^*y, \quad y(0) = 1/n_{10}^*.$$

Решение последнего уравнения, удовлетворяющее заданному начальному условию, имеет вид

$$y(t) = \left(\frac{W}{A_1^*} + \frac{1}{n_{10}^*}\right) \exp(A_1^*t) - \frac{W}{A_1^*},$$

откуда

$$n_1^* = \left[\left(\frac{W}{A_1^*} + \frac{1}{n_{10}^*}\right) \exp(A_1^*t) - \frac{W}{A_1^*}\right]^{-1}. \quad (6)$$

При низких концентрациях «горячих» вакансий процессы образования дивакансий менее вероятны, чем «остывание» вакансий:

$\frac{W}{A_1^*} \ll \frac{1}{n_{10}^*}$, и кинетика «остывания» экспоненциальна

$$n_1^* = n_{10}^* \exp(-A_1^*t). \quad (7)$$

Процессы релаксации в системе дивакансий описываются уравнением (5), для решения которого сделаем подстановку

$$n_2(t) = z(t) \exp(-A_2t).$$

Тогда

$$\frac{dz}{dt} = Wn_1^{*2} \exp(A_2t), \quad z(0) = 0.$$

Решение последнего уравнения с учетом (6) имеет вид

$$\begin{aligned} n_2(t) &= \\ &= W \exp(-A_2t) \int_0^t n_1^{*2}(\tau) \exp(A_2\tau) d\tau. \end{aligned}$$

Если для n_1^* использовать аппроксимацию (7), то кинетика образования и разрушения дивакансий описывается формулой

$$\begin{aligned} n_2(t) &= \frac{W}{A_2 - 2A_1^*} n_{10}^{*2} \exp(-A_2t) \times \\ &\times \{ \exp[(A_2 - 2A_1^*)t] - 1 \}. \quad (8) \end{aligned}$$

Релаксация холодных вакансий описывается уравнением (4), решение которого, удовлетворяющее начальному условию $n_1(0) = 0$, при экспоненциальной кинетике «остывания» акцепторов имеет вид

$$\begin{aligned} n_1(t) &= \frac{A_1^*}{A_1 - A_1^* + w_{1T} + w_{T1}} n_{10}^* \times \\ &\times \exp(-A_1^*t) + \frac{w_{T1}}{A_1 + w_{1T} + w_{T1}} N - \\ &- \left(\frac{A_1^*}{A_1 - A_1^* + w_{1T} + w_{T1}} n_{10}^* + \right. \\ &\left. + \frac{w_{T1}}{A_1 + w_{1T} + w_{T1}} N \right) \times \\ &\times \exp[-(A_1 + w_{1T} + w_{T1})t]. \end{aligned}$$

На рис. 2 изображена зависимость отношения $n_1^*(t)/n_{10}^*$ при $A_1^* = 10^9 \text{ c}^{-1}$, $A_2 = 10^6 \text{ c}^{-1}$, $W = 10^{-6} \text{ см}^{-3}\text{c}^{-1}$, $n_{10}^* = 10^{15} \text{ 1/см}^3$, рассчитанные с помощью уравнения (6). Зависимость относительной концентрации дивакансий $n_2(t)/n_{10}^2$, рассчитанная по уравнению (8) при тех же значениях параметров, приведена на рис. 3.

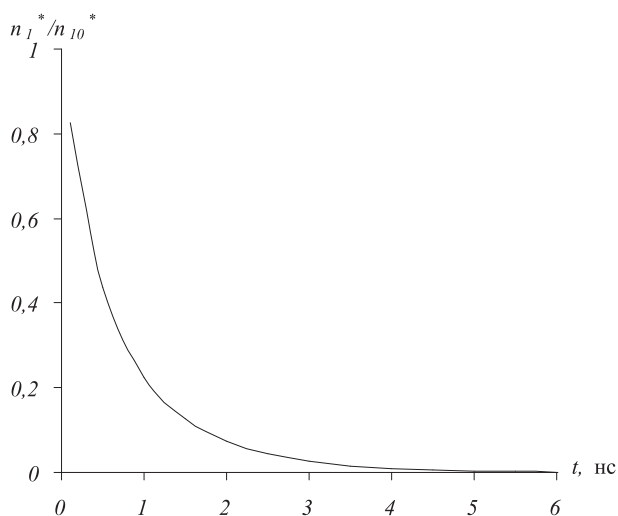


Рис. 2. Временная зависимость отношения $n_1^*(t)/n_{10}^*$

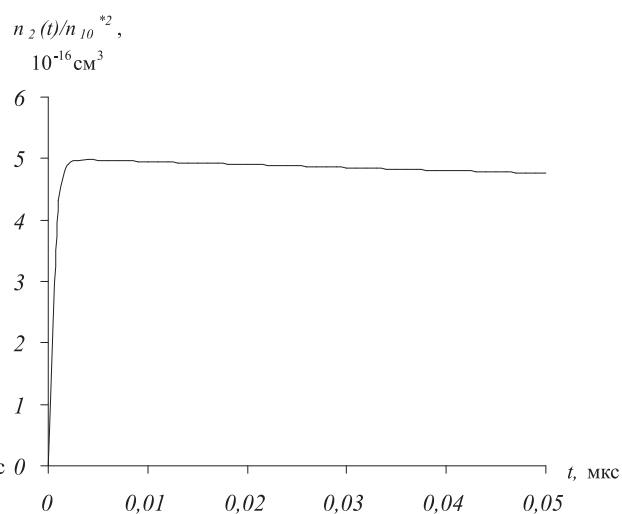


Рис. 3. Кинетика образования и деградации дивакансий $n_2(t)/n_{10}^2$

Разработана модель образования в кремнии радиационных дефектов с участием вакансий, использующая идею неравновесного состояния вакансий при их образовании. Поведение таких «горячих» вакансий в кристалле существенно отличается от «холодных», находящихся в кремнии в термодинамическом равновесии.

Приведенная выше модель не учитывает диффузию «горячих» и «холодных» вакансий в кристаллической решетке. В [15] описание диффузии вакансий производится при помощи уравнения диффузии для локальной концентрации вакансий. На наш взгляд, предпочтительным является описание диффузии в рамках прыжкового механизма [14], что является темой отдельного исследования.

Литература

1. Пагава Т. А. Влияние температуры облучения на эффективность введения мультивакансионных дефектов в кристаллах n -Si // ФТП. 2006. Т. 40. В. 8. С. 919–921.
2. Антонова И. В., Шаймеев С. С., Смагулова С. А. Трансформация при отжиге электрически активных дефектов в кремнии, имплантированном ионами высоких энергий // ФТП. 2006. Т. 40. В. 5. С. 557–562.
3. Азаров А. Ю., Титов А. И. Накопление структурных нарушений в кремнии при облучении кластерными ионами PF_n^+ средних энергий // ФТП. 2007. Т. 41. В. 1. С. 7–12.
4. Бадыевич М. Ю., Блохин И. В., Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Карцев С. В., Сучкова Н. Ю., Толтаев М. Ю. Немонотон-

ные изменения концентраций радиационных дефектов донорного и акцепторного типа в кремнии, индуцируемые потоками β -частиц малой интенсивности // ФТП. 2006. Т. 40. В. 12. С. 1409–1411.

5. Мурин Л. И., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Dobaczewski L. Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансия-два атома кислорода в кремнии // ФТП. 2006. Т. 40. В. 11. С. 1316–1320.
6. Баранов П. Г., Ионов А. Н., Ильин И. В., Копьев П. С., Мохов Е. Н., Храмов В. А. Электронный парамагнитный резонанс в нейтронно-легированных полупроводниках с измененным изотопным составом // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 6. С. 984–995.
7. Пагава Т. А. Влияние зарядового состояния неравновесных вакансий на природу радиационных дефектов в кристаллах n -Si // ФТП. 2005. Т. 39. В. 4. С. 424–425.
8. Пагава Т. А., Башелейшвили З. В. Влияние интенсивности облучения на эффективность введения радиационных дефектов в кристаллах Si n -и p -типа // ФТП. 1999. Т. 33. В. 5. С. 542–543.
9. Пагава Т. А. Влияние температуры облучения на эффективность введения мультивакансионных дефектов в кристаллах n -Si // ФТП. 2006. Т. 40. В. 8. С. 915–917.
10. Онищук С. А. Деградация солнечных элементов при облучении протонами. Материалы четвертой южнороссийской научной конференции «Энерго- и ресурсосберегающие технологии и установки». Краснодар: КВВА-УЛ, 2005. С. 153–156.
11. Онищук С. А., Климова Г. И., Шжаранда В. А. Облучение радиационноустойчивых солнечных элементов потоком протонов. Материалы Международной дистанционной

- научно-практической конференции «Процессы и явления в конденсированных средах». Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2005. С. 45–57.
12. *Онищук С. А.* Деградация солнечных элементов при нейтронном и протонном облучении // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2007. № 2. С. 40–48.
 13. *Светухин В. В., Сидоренко О. Г.* К вопросу о моделировании радиационного упрочнения и радиационного охрупчивания металлов и сплавов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2007. № 2. С. 49–58.
 14. *Вавилов В. С., Кив А. Е., Няязова О. Р.* Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. 368 с.
 15. *Бурштейн А. И.* Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах // УФН, 1984. Т. 143. В. 4. С. 553–600.

Ключевые слова: вакансии, дивакансия, кремний, радиационное образование дефектов, концентрация.

Статья поступила 4 января 2009 г.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
© Онищук С. А., Тумаев Е. Н., 2009