

## СУЧАСНІ МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

*Л.І. Барабаш, І.М. Вишневський, А.А. Гроза, А.Я. Карпенко,  
П.Г. Литовченко, М.І. Старчик*

*Інститут ядерних досліджень Національної академії наук України,  
м. Київ, 03680, Україна; E-mail: plitov@kinr.kiev.ua; тел./факс (044)525-37-44*

Наведені і обговорюються різні методи підвищення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів на прикладі Si і InSb. Оптичними та електричними методами вивчені параметри Si, опроміненого різними видами і флюенсами високоенергетичного випромінювання з наступними термообробками. Показано, що підвищення радіаційної стійкості кремнію можна одержати насамперед за допомогою радіаційно-термічної обробки (попереднє опромінення і відпал). Переконливі дані підвищення радіаційної стійкості Si при нейтронному опроміненні приведені для Si, легованого ізовалентною домішкою Ge.

### ВСТУП

Проблема збільшення радіаційної стійкості напівпровідникових матеріалів пов'язана з необхідністю довготермінової дії напівпровідникових приладів в полях ядерних випромінювань дослідницьких реакторів, атомних електростанцій, прискорювачів ядерних частинок та ін. Наприклад, в серії експериментів в CERN з пучками заряджених частинок система детекторів складається з багатьох різних детекторів. Ясно, що зростання їхньої довготермінової стабільності по суті знизить витрати для проведення експериментів. Ситуація з магнітними сенсорами на напівпровідникових матеріалах  $A_{III}B_V$  на прискорювачах заряджених частинок подібна. Ось чому радіаційна стійкість напівпровідникових матеріалів і приладів, які базуються на них, знаходиться в центрі уваги дослідників.

Під час опромінення напівпровідників формується широкий спектр дефектів: вакансійного, міжвузлового типу та їхні комплекси з домішками. Точкові дефекти рухливі в умовах експерименту, кластери ж нерухомі.

Більша частина електрично-активних дефектів, які вводяться при опроміненні, є комплекси точкових дефектів і домішок. Так, вакансії і міжвузлові атоми кремнію взаємодіють з атомами домішок і один з одним, беруть участь в утворенні А-центрів (V-O); Е-центрів (P-V); дивакансій (V-V) і диміжвузлій (I-I). Ці дефекти є ефективними центрами розсіювання і рекомбінації для носіїв заряду в напівпровідниках.

У додаток до точкових дефектів ядерні частинки високої енергії і швидкі нейтрони реактора створюють кластери дефектів. Навколо кластерів є просторовий заряд, за розміром набагато більший розміру самого дефекту. Це може суттєво впливати на характеристики матеріалів і приладів на їх основі. Радіаційна стійкість напівпровідникових

приладів передусім визначається швидкістю введення точкових дефектів і збиранням дефектів в кластери.

### 1. МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Обговоримо деякі загальні можливості підвищення радіаційної стійкості кремнію.

#### 1.1. ВВЕДЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНО-НЕАКТИВНИХ ДОМІШОК

В кремнії, який вирощений методом Чохральського (Cz-Si), використання електрично-неактивної домішки кисню знижує потік вакансій до легуючої домішки (фосфору). Відомо, що ймовірність захоплення фосфору вакансією приблизно на два порядки вища, ніж для кисню. Не зважаючи на більший радіус захоплення вакансій атомами фосфору, висока концентрація кисню може покласти край утворенню Е-центрів, що змінюють концентрацію носіїв заряду в кремнії.

При цьому, якщо прилад працює при кімнатній температурі, коли рівень Фермі знаходиться близько до середини забороненої зони в високоомному Si, рівень А-центру ( $E_c-0,164$  eV), основного типу радіаційних дефектів в Cz-кремнію, також не впливатиме на концентрацію носіїв в зоні провідності.

Нами було показано, що киснево-кремнієві комплекси при відпалі опроміненого Cz-кремнію утворюються при нижчих температурах і скоріше в часі в порівнянні з неопроміненим кремнієм. Включення в технологію виготовлення тиристорів етапу відпалу радіаційних дефектів і утворення кисневих преципітатів як гетерів дозволило підняти радіаційну стійкість цих приладів [1].

У порівнянні з фосфором бор в p-Si має менший радіус захвату вакансії, що підіймає радіаційну

стійкість (PC) такого кремнію [2]. Крім цього, міжвузлові атоми кремнію активно заміщають бор у міжвузловому положенні (ефект Воткінса), де бор далі захоплюється дивакансіями або рекомбінує з вакансіями.

## 1.2. ЛЕГУВАННЯ ІЗОВАЛЕНТНИМИ ДОМІШКАМИ

При легуванні кремнію ізовалентними домішками (Ge, Sn та інші) поля напружень формуються навколо місць локалізації цих домішок, які викликаються їхнім більшим, ніж для кремнію ковалентним радіусом. Ці поля можуть слугувати стоками для вакансій і міжвузлових атомів, що викликає зменшення ймовірності утворення радіаційних дефектів. При високих концентраціях цих домішок в кремнії (>10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>) швидкість видалення носіїв після опромінення, виміряна при кімнатній температурі, зменшується. Відомо, що легування кремнію Ge зменшує швидкість введення Е-центрів і дивакансій, а Sn — у декілька разів більш ефективно взаємодіє з вакансіями, ніж кисень. Однак така велика концентрація домішок (Ge, Sn) може привести до погіршення однорідності матеріалу і зниження часу життя носіїв заряду, що визначає якість Si-приладів.

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

Ще більш несподіваними були результати, одержані у [6]. Виявилось, що при електронному опроміненні монокристалів Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> при температурі  $T = 300 \text{ K}$  (коли комплекс Ge+V, фактично, уже відпалився) також спостерігається зниження ефективності утворення дефектів вакансійного типу VO та V<sub>2</sub>O. Автори [7] не тільки зафіксували зниження швидкості введення А-центрів і дивакансій у зразках Si<Ge> приблизно у 2–3 рази в порівнянні з контрольними зразками кремнію після електронного опромінення при кімнатній температурі, але також спробували пояснити цей факт, припустивши, що атоми Ge є центрами непрямої анігіляції первинних радіаційних дефектів (РД). При цьому враховувалося, що ймовірність захоплення вакансій

атомами германію приблизно у 100 разів менша, ніж киснем, згідно з оцінкою, проведеною в [7].

Накопичені в літературі дані стосуються в основному впливу електронного опромінення на радіаційне дефектоутворення в Si<Ge>. Наша задача полягала у вивченні впливу нейтронного опромінення на радіаційну стійкість Si<Ge>, а також у дослідженні ізотермічного відпалу опромінених зразків Si<Ge> при різних температурах з метою визначення основних параметрів відпалу дефектів.

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

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

Дозові залежності ефективної концентрації носіїв ( $n_{\text{eff}}$ ) від флюенса швидких нейтронів реактора для зразків Cz-Si n-типу з домішкою Ge та без неї представлено на рис. 1.

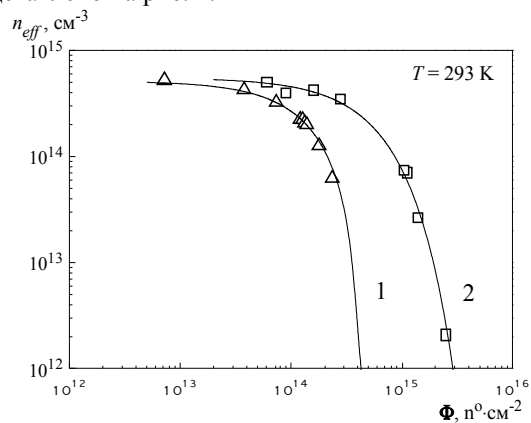


Рис. 1. Залежність ефективної концентрації носіїв ( $n_{\text{eff}}$ ) від флюенса швидких нейтронів реактора ( $\Phi$ ) при кімнатній температурі у зразках Cz-Si: 1 — n-Si без Ge; 2 — n-Si<Ge>;  $\Delta$  — експериментальні дані; суцільні криві — результати розрахунку

Виміри проводилися при кімнатній температурі. Розрахунок  $n_{\text{eff}}$  виконано в рамках моделі Госсіка з урахуванням перезарядки дефектів в області просторового заряду кластерів дефектів. В уточненій таким чином моделі припускається, що у

власному кремнії рівень Фермі розташовується на нейтральному рівні дивакансії ( $E_v + 0,52$  eV, за нашими оцінками), оскільки, згідно з моделлю Госсіка [12], кластери у кремнії мають власну провідність. Але з підвищенням рівня легування зразків, оскільки енергія  $V_2$ -центру при захопленні електрона зростає на 0,165 eV [16], положення рівня Фермі в кластері буде зміщуватися до зони провідності. Тому в наших зразках, як було розраховано у [14], положення рівня Фермі у кластерах  $\mu = E_c - 0,465$  eV.

Вважають, що РС кремнію визначається флюенсом, при якому відбувається  $n \rightarrow p$ -конверсія. Як видно із рис. 1, легування германієм підвищує РС матеріалу приблизно у 7 разів.

Проведений розрахунок середнього радіуса кластерів дефектів ( $R_1$ ) (за допомогою методів, викладених у [10, 11]) показав зменшення його розмірів від 70 Å у Cz-Si до 40 Å у Si<Ge>. Таке зменшення можна пояснити наступним чином. Відомо, що при опроміненні швидкими нейтронами відбувається сильний локальний розігрів зразка у місцях утворення каскадів зміщених атомів, що призводить до відпаду РД. Внаслідок відмінності ковалентних радіусів Si і Ge відбувається ангармонізм коливань атомів у зразках Si<Ge>, що знижує теплопровідність та збільшує час збереження локальної температури. Це, у свою чергу, призводить до більш ефективного відпаду дефектів у кластерах та зменшення їх розмірів.

Зазвичай при кімнатній температурі глибокі акцепторні рівні РД відповідальні за видалення електронів із n-Si, вирощеного методом зонної плавки (FZ-Si). Дивакансії ( $V_2$ ) і тривакансійні дефекти ( $V_3$ ) вводяться в n-Si з високою швидкістю [12] і характеризуються глибокими рівнями у забороненій зоні:  $V_2^-$  ( $E_c - 0,42$  eV),  $V_3^-$  ( $E_c - 0,49$  eV). Згідно з [13], рівень  $E_c - 0,45$  eV у Cz-Si описує сумісну дію акцепторних рівнів  $V_2$  та  $V_3$  у провідній матриці. Щоб теоретично описати отримані експериментальні дані (див. рис. 1), необхідно використати різні швидкості введення ( $v$ ) усередненого рівня  $E_c - 0,45$  eV: у Cz-Si –  $v = 1,3$   $\text{cm}^{-1}$ , а в Si<Ge> –  $v = 0,1$   $\text{cm}^{-1}$ . Таким чином, присутність атомів германію в Cz-Si зменшує швидкість уведення глибоких дефектів вакансійного типу в провідну матрицю приблизно у 13 разів. Ми припускаємо, що атоми Ge виступають в якості рекомбінаційних центрів пар Френкеля. Із [14] відомо, що пари Френкеля при кімнатній температурі можуть існувати на протязі декількох годин, а GeV швидко відпалюється [7] і не може бути центром непрямої анігіляції. Окрім цього, ймовірність захоплення вакансії германієм мала і не пояснює зменшення швидкості введення вакансійних дефектів. Таким чином, здатність атомів Ge виступати в якості рекомбінаційних центрів пар Френкеля сприяє зменшенню швидкості введення не тільки А-центрів і дивакансій, але й тривакансій у провідну матрицю Si<Ge>.

### 1.3. РАДІАЦІЙНО-ТЕРМІЧНА ОБРОБКА: ПОПЕРЕДНЄ ОПРОМІНЕННЯ І ВІДПАЛ

Нами запропонований метод підвищення радіаційної стійкості кремнію з використанням попереднього радіаційного опромінення і відпаду.

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

Вивчення інфрачервоного поглинання Si є ефективним методом дослідження радіаційних дефектів завдяки зміні пропускання кристалу в діапазоні довжини хвиль за красм власної смуги поглинання. Цей факт пов'язаний із зменшенням концентрації основних носіїв заряду у відповідності з компенсаційною активністю радіаційних дефектів. Згідно [15] білякрайове поглинання після опромінення великими дозами нейтронів ( $\sim 10^{19}$  нейтр./ $\text{cm}^2$ ) викликане агрегаціями вакансій і міжвузлових атомів. Вони відпалюються в інтервалі температур 400...500 °C. Повний відпал радіаційних дефектів в кремнії за оптичними даними відбувається при 700°C.

Після повторного опромінення такого кремнію при відпаді було виявлено менше радіаційно-домішкових комплексів, ніж у разі первинного опромінення [9].

Ми провели випробування впливу різних радіаційних обробок з наступним відпадом на радіаційну стійкість FZ кремнію. Радіаційна обробка швидкими нейтронами ( $\Phi = 10^{17}$  нейтр./ $\text{cm}^2$ ), тепловими нейтронами, в комбінації з швидкими і тепловими нейтронами, а також тепловими нейтронами з  $\gamma$ -квантами використовувалися, як попереднє опромінення. Після такої обробки всі зразки, включаючи вихідні, були відпалені протягом двох годин при 800 °C. Після цього зразки були опромінені швидкими нейтронами флюенсом  $10^{16}$  нейтр./ $\text{cm}^2$  в дослідницькому реакторі ВВР-М.

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

Найбільш чутливий до опромінення є FZ-Si в спектральному діапазоні біля краю власного поглинання. Так зване білякрайове поглинання монотонно зменшується з зростанням довжини хвилі світла. Смуга селективного поглинання з максимумом в 1,8 мкм, яка зв'язана з дивакансіями, накладається на неї. Після опромінення флюенсами приблизно  $10^{16}$  нейтр./ $\text{cm}^2$  в Si спостерігається білякрайове поглинання, яке обумовлене областями розупорядкування переважно вакансійного типу [15]. Результати цих досліджень показані на двох кривих рис. 2; де наведено диференціальний спектр пропускання кремнію.

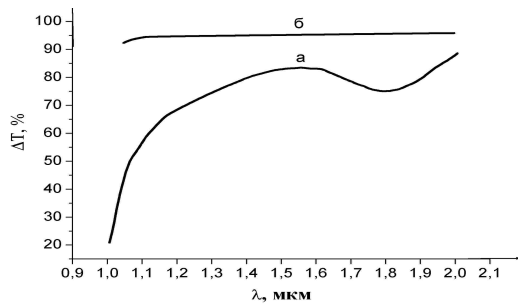


Рис. 2. Залежність диференціального спектру пропускання для зразків Si від довжини хвилі  $T=f(\lambda)$  після відпалу при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Товщина зразків  $0,434\text{ см}$ : а – для зразка без попереднього опромінення відносно попереднього опроміненого зразка; б – для обох попередньо опроміненіх зразків (швидкі і теплові нейтрони)

Крива *a* (див. рис. 2) представляє собою спектр пропускання контрольного Si-зразка, що не піддавався попередньому опроміненню в порівнянні з зразком, попереднє опромінені швидкими нейтронами. Обидва зразки були відпалені, а потім опромінені нейтронами флюенсом  $\Phi = 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup>.

Зразки були відрізані від одного зливка. Вони мали однакову товщину і однакошу обробку поверхні. Відомо, що попередній  $800\text{ }^\circ\text{C}$  відпал забезпечує повний відпал радіаційних дефектів, які фіксуються по інфрачервоному поглинанню. Як видно з кривою *a*, інтенсивність поглинання у попередньо неопроміненому зразку вища. Відмінність в інтенсивності їхніх спектрів пропускання можна пояснити тільки завдяки попередньому опроміненню швидкими нейтронами.

Крива *б* (див. рис. 2) представляє диференціальний спектр пропускання двох зразків, які опромінювались швидкими нейтронами ( $\Phi = 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup>) і попередньо підданих до різних радіаційних обробок. Інтенсивність поглинання в цих зразках не залежала від методу попередньої радіаційної обробки, яка використовувалась (опромінення швидкими нейтронами; тепловими і швидкими нейтронами; гамма-квантами і тепловими нейтронами).

Таким чином, дані результати вочевидь показують, що попереднє опромінення нейтронами підвищує радіаційну стійкість.

#### 1.4. ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОГО ОПРОМІНЕННЯ ЗАРЯДЖЕНИМИ ЧАСТИНКАМИ НА РАДІАЦІЙНУ СТІЙКІСТЬ АНТИМОНІДУ ІНДІО

Наводимо результати досліджень ефективності утворення радіаційних дефектів в попередньо опроміненіх напівпровідниках на прикладі антимоніду індію, який опромінювався  $47\text{ MeV}$  протонами.

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

зразок а — не легований n-InSb з початковою концентрацією носіїв заряду  $n_{80K}=1,6 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$ ;

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

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

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

Зразки опромінювались  $47\text{ MeV}$  протонами на ізохронному циклотроні У-240 Інституту ядерних досліджень Національної академії наук України з інтенсивністю пучка  $1 \dots 6 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}\text{ с}^{-1}$  до деякого флюенсу (попереднє опромінення), після чого зразки були відпалені при кімнатній температурі до деякого проміжного стану, і тоді опромінення було повторно розпочате (для зразка а – при кімнатній температурі; для зразків б і в – при  $T=120\text{ K}$ ) з наміром, щоб порівняти ефективність утворення радіаційних дефектів в зразках в проміжному стані з ефективністю утворення радіаційних дефектів у початкових зразках з такими ж характеристиками, як вони є в зразках в проміжному стані (попереднє опромінені і відпалені).

З рис. 3 можна побачити, що при повторному опроміненні швидкість введення радіаційних дефектів різко зменшується. З нашої точки зору це пояснюється впливом стоків на радіаційні дефекти, що наново вводяться повторним опроміненням в попередньо опромінені і відпалені зразки.

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

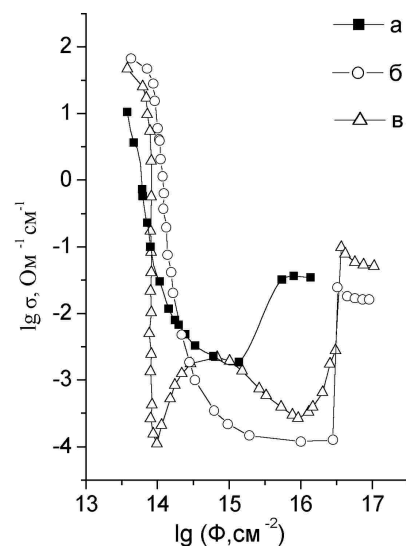


Рис. 3. Дозова залежність провідності  $\sigma_{80K}$  для InSb, опроміненого  $47\text{ MeV}$  протонами;

*a* – n-InSb, температура опромінення  $100\text{ і }300\text{ K}$ ;

*б* – n-InSb<Sn> температура опромінення  $120\text{ K}$ ;

*в* – p-InSb, температура опромінення  $120\text{ K}$

## 1.5. НЕЙТРОННО-ТРАНСМУТАЦІЙНЕ ЛЕГУВАННЯ КРЕМНІЮ

Нейтронно-трансмутаційне легування (НТЛ) кремнію є одним з варіантів підвищення радіаційної стійкості кремнію за допомогою попереднього опромінення та відпалу [8].

Нейтронно-трансмутаційне легування кремнію було виконане в тепловій колоні реактора ВВР-М. Початкові типові зразки p-Si мали питомий опір  $\rho \sim 2 \dots 10$  кОм·см. Після опромінення різними дозами теплових нейтронів і відпалу при 850 °С протягом 2 годин, були одержані зразки p-Si з питомим опором 12...40 кОм·см і n-Si з концентрацією носіїв заряду  $n = 1,4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Були проведені дослідження радіаційної стійкості НТЛ кремнію n- і p-типу при опроміненні  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Co і швидкими нейтронами реактора з ефективною енергією  $E_n \sim 1$  МеВ. У НТЛ кремнію n-типу провідності швидкість видалення носіїв по провідності багато менша, ніж в контрольному зразку кремнію. У табл. 1 і 2 для деяких доз наведена швидкість видалення носіїв заряду, яка вимірювалась при кімнатній температурі. Видно, що НТЛ кремній n-типу має вищу радіаційну стійкість до  $\gamma$ -випромінювання, ніж до опромінення нейтронами. Так, при  $\gamma$ -опроміненні швидкість видалення носіїв заряду в НТЛ кремнії більш ніж на порядок менша, ніж у контрольному зразку, а при нейтронному опроміненні швидкість видалення носіїв заряду приблизно у два рази менша, ніж у контрольному зразку. У високоомному НТЛ p-Si ( $\rho \sim 10 \dots 40$  кОм·см) не виявляється очевидної різниці у радіаційній стійкості, порівняно до контрольних зразків p-Si. Очевидно, це можна пояснити малою дозою опромінення, потрібною для одержання високоомного p-Si, і, як наслідок, малою концентрацією стоків, які створюються попереднім опроміненням.

Рис. 4 показує концентрацію носіїв заряду в n-Si ( $\rho_0 = 1,76 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>), вирощеного методом Cz, як функцію опромінення 24 ГеВ протонами.

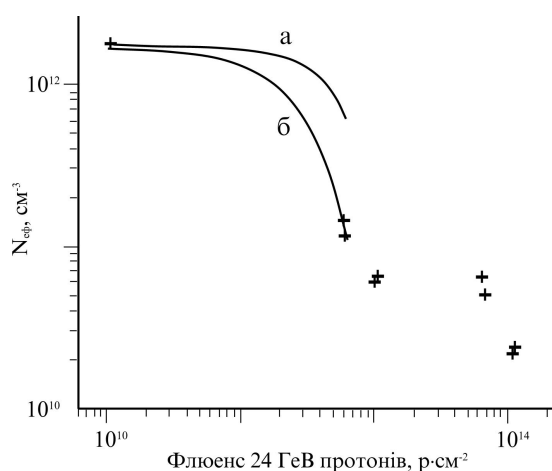


Рис. 4. Дозова залежність ефективної концентрації носіїв заряду в n-Si, опроміненому 24 ГеВ протонами; + — експериментальні значення:

а — без урахування точкових дефектів;  
б — з урахуванням точкових дефектів

Теоретичні криві були підраховані, використовуючи два факти: 24 ГеВ протони утворюють кластери дефектів з середнім радіусом 330 Å і швидкість їх введення рівного  $5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Положення рівня Фермі відносно зони провідності для середнього кластеру приймається рівним до  $(E_c - 0,5)$  еВ. Крива а була підрахована за моделлю Госсіка [12] без урахування введення точкових дефектів в провідну матрицю n-Si. Крива б, що описує експериментальне значення концентрації носіїв, враховує введення E-центрів, дивакансій з рівнем  $(E_c - 0,49)$  еВ, беручи до уваги їхні заповнення [13]. Рис. 4 показує, що радіаційна стійкість n-Si може бути підвищена щонайменше вдвічі, якщо використовувати НТЛ Si, де швидкість введення точкових дефектів до провідної матриці суттєво менша в порівнянні до звичайного Si.

Міжвузловий кисень може не тільки зменшити утворення E-центрів. Як відомо, кисень в Si є ефективним центром рекомбінації для первинних радіаційних дефектів (V, I), що може зменшувати середній розмір кластерів в опроміненому нейтронами n-Si.

Рис. 5 показує розподіл за розміром кластерних дефектів в n-Si, що створюються нейтронами реактора. Принципи обчислення пояснюються в [16]. Рис. 5 показує, що кисень покладає край утворенню найбільших кластерів дефектів.

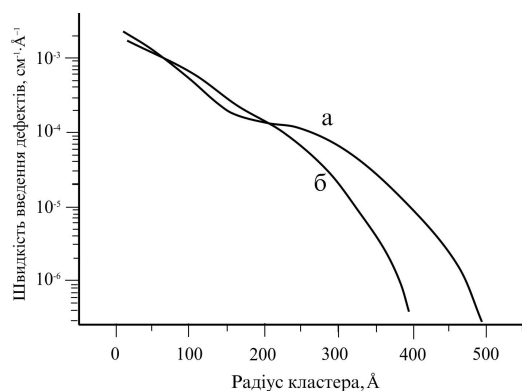


Рис. 5. Розподіл розміру кластерів дефектів, які створюються швидкими нейтронами в n-Si, що вирощений за допомогою: а — FZ; б — Cz-методу

При легуванні нейтронами кристал опромінюється тепловими нейтронами, швидкими нейтронами і  $\gamma$ -квантами. Після нейтронно-трансмутаційного легування кремнію і наступного відпалу при 850 °С дефекти вакансійного типу об'єднуються і формують електрично-неактивні вакансійні комплекси, а дефекти міжвузлового типу при відпалі перетворюються в комплекси міжвузлового типу.

Через спотворення структури кристалу навколо такого комплексу з'являються поля напружень. Під дією цих полів вакансії і міжвузлові атоми, які генеруються опромінюванням, мігрують до місць,

де вони можуть знищеними або сформувати комплекси один з одним (дивакансії, наприклад). З цієї причини концентрація початкових вакансій, що здатні брати участь у створенні комплексів з атомами домішок в об'ємі кристалу, є менша. Це приводить до зменшення ефективності утворення Е-центрів в НТЛ кремнії.

Дефектно-домішкові комплекси можуть також складатися з електрично-активних комплексів за участю вуглецю C<sub>1</sub>-C<sub>s</sub> (у вузлах і міжвузловинах ґратки кремнію). За винятком них, до комплексів входять власні міжвузлові атоми Si, міжвузлові атоми вуглецю (C<sub>2</sub> або їхні асоціації), які згідно з умовами експерименту електрично-нейтральні. Згідно оцінок, посередній радіус дефектної області є  $\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$  см.

Радіаційна стійкість НТЛ кремнію залежатиме як від концентрації стоків так і того фосфору, який введено при трансмутаційному легуванні. І для найкращого ефекту, необхідно мати їхнє оптимальне співвідношення в кожному конкретному випадку. Отриманий нами НТЛ кремній n-типу для виробництва детекторів ядерних випромінювань був більш стійким до  $\gamma$ -випромінювання <sup>60</sup>Со і швидких нейтронів. Це спричинено активністю високої концентрації стоків, що мають різну природу і

створені під час ядерного легування та послідуочих обробок і відпалів.

Проведені дослідження радіаційної стійкості НЛК n- і р-типу при опроміненні  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со і швидкими нейтронами реактора ВВР-М (E<sub>неф</sub> ~ 1 МеВ).

З табл. 1 видно, що швидкість видалення носіїв при  $\gamma$ -опроміненні в НЛК більш, ніж на порядок менша, ніж у контрольного зразка, що підтверджує підвищену радіаційну стійкість НЛК до  $\gamma$ -випромінювання.

Табл. 2 показує порівняння радіаційної стійкості НЛК і контрольного зразка n-Si, опромінених швидкими нейтронами реактора.

Видно, що швидкість видалення носіїв ( $\Delta n/\Phi$ ) при нейтронному опроміненні в НЛК менша, ніж у контрольних зразках приблизно в 2 рази, однак ця відмінність не настільки значна, як при  $\gamma$ -опроміненні. Цю різницю можна пояснити тим, що при опроміненні швидкими нейтронами крім точкових дефектів створюються значні кластери дефектів, які є малорухомими.

Різниця в радіаційній стійкості високоомного НЛК n-типу в порівнянні з контрольним FZ-кремнієм обумовлена введенням в процесі нейтронного легування і наступного відпалу значної концентрації стоків для точкових радіаційних дефектів, якими можуть бути області розупорядкування.

Таблиця 1

Радіаційна стійкість НЛК і контрольного зразка n-Si при  $\gamma$ -опроміненні

Флюенс <sup>60</sup> Со·см <sup>-2</sup>	НЛК		Контрольний зразок	
	Концентрація N, см <sup>-3</sup>	Швидкість видалення $\Delta n/\Phi$ , см <sup>-1</sup>	Концентрація N, см <sup>-3</sup>	Швидкість видалення $\Delta n/\Phi$ , см <sup>-1</sup>
0	$1,4 \cdot 10^{12}$	-	$3,4 \cdot 10^{12}$	-
$1,6 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	0	$2,67 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
$4,8 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$
$1,6 \cdot 10^{15}$	$9,8 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 2

Радіаційна стійкість НЛК і контрольного зразка n-Si при опроміненні швидкими нейтронами

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

## 2. ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛАНАРНИХ ДЕТЕКТОРІВ

Були проведені порівняльні дослідження радіаційної стійкості планарних детекторів, виготовлених на основі попередньо опромінених і термооброблених FZ від Torsil кремнієвих пластин та на основі стандартних FZ-пластин кремнію. Надчисті зразки n-Si з концентрацією

носіїв  $3,43 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> були опромінені на атомному реакторі в Києві швидкими нейтронами до флюенсу  $\sim 10^{16}$  нейтр./см<sup>2</sup> і термовідпалені при температурі  $\sim 800$  °С.

Кремнієві діоди були виготовлені методом планарної технології на стандартних і попередньо опромінених Si-пластинах фірмою IRST (Італія). Активна площа р+-n діодів для зниження зворотних струмів мала охоронне кільце.

Напруга повного збіднення діоду визначалась із виміру його вольт-ємнісної характеристики. На рис. 6 показана типова CV характеристика діоду, побудована у log-log масштабі. Напруга повного збіднення діода ( $V_{36}$ ) пропорційна абсолютному значенню ефективної концентрації носіїв заряду ( $N_{\text{ef}}$ ):

$$|N_{\text{ef}}| = \frac{2\epsilon}{qW^2}(V_{36} + V_6), \quad (2.1)$$

де  $\epsilon$  — діелектрична постійна кремнію;  $q$  — заряд електрону;  $W$  — товщина діоду;  $V_6$  — вбудований потенціал бар'єру.

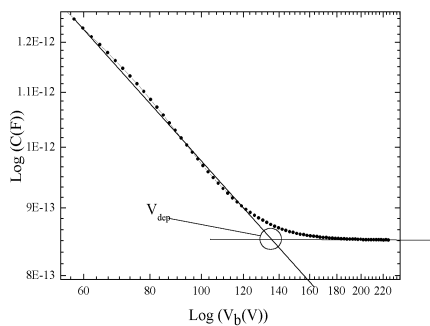


Рис. 6. Залежність ємності діода від зворотної напруги для стандартного діоду, опроміненого 1 MeV нейтронами флюенсом  $10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>

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

$$N_{\text{ef}}(\Phi) = N_0 \cdot \exp(-c\Phi) - \beta\Phi, \quad (2.2)$$

де  $N_0$  — концентрація донорів до опромінення;  $c$  — швидкість видалення донорів;  $\beta$  — швидкість введення акцепторів;  $\Phi$  — флюенс частинок.

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

На рис. 7 показана залежність  $N_{\text{ef}}$  від величини потоку нейтронів після конверсії. Видно, що значення  $\beta$  нижчі для попередньо опромінених приладів у порівнянні із стандартними приладами. Ці експериментальні результати відзначають позитивний ефект попереднього опромінення зразків кремнію на лімітування підвищення  $V_{36}$  після конверсії. Попереднє опромінення кремнію швидкими нейтронами з відпадом приводить до формування стоків для дефектів, генерованих в наступному при опроміненні приладів під час експериментів. Ці стоки можуть бути комплексами радіаційно введених дефектів з нейтральними домішками, такими як C, O, завжди присутніми в кремнієвих зразках.

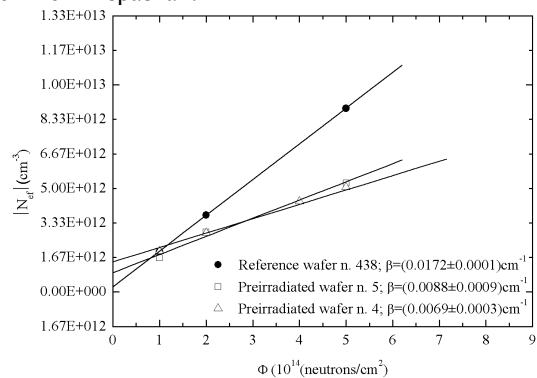


Рис. 7.  $N_{\text{ef}}$  в залежності від 1 MeV нейтронного еквівалентного флюенсу для стандартних (темні позначки) і попередньо опромінених (відкриті позначки) приладів. Прямі лінії являються лінійною підгонкою експериментальних даних. Також представлені величини  $\beta$  — швидкість введення акцепторів. Неточність величин  $\beta$  одержана при підгонці експериментальних даних до прямих ліній

В табл. 3 представлені значення  $\beta$  для попередньо опромінених і контрольних приладів у порівнянні з тими, які одержані іншими авторами [17] на стандартних і окислених діодах, опромінених швидкими 1 MeV нейтронами до  $10^{14}$  нейтр./см<sup>2</sup>. З неї можна бачити, що діоди, виготовлені на базі попередньо опроміненого кремнію, мають майже вдвічі нижчу швидкість введення акцепторів і внаслідок цього такі діоди більш радіаційно-стійкі.

Таблиця 3

Порівняння значення  $\beta$  попередньо опромінених, стандартних і окислених діодів

$\beta$ для попередньо опромінених і контрольних діодів, см <sup>-1</sup>		$\beta$ для окислених і стандартних діодів [18], см <sup>-1</sup>	
Попередньо опромінені діоди	Контрольні діоди	Окислені діоди	Стандартні діоди
0.0088±0.0009	0.0172±0.0001	0.0244±0.0024	0.0248±0.0008
0.0069±0.0003		0.0205±0.0008	0.0164±0.0004

## ВИСНОВКИ

Введення електрично-неактивної домішки кисню знижує потік вакансій до легуючої домішки фосфору, що обумовлює підвищення радіаційної стійкості матеріалу.

Введення домішки германію ( $N_{\text{Ge}}=2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) в Si підвищує його радіаційну стійкість майже на порядок. Це обумовлено меншим середнім радіусом кластерів дефектів ( $40 \text{ \AA}$  в Si<Ge> на відміну від  $70 \text{ \AA}$  в Si) і зменшенням у  $\sim 13$  разів швидкості введення дивакансій ( $E_c=0,42 \text{ eV}$ ) та тривакансій ( $E_c=0,49 \text{ eV}$ ) у провідну матрицю Si<Ge>. Припускається, що германій у кремнії є рекомбінаційним центром пар Френкеля, що пригнічує введення глибоких дефектів вакансійного типу.

Попереднє опромінення нейтронами і термообробка дозволяють суттєво підвищити радіаційну стійкість кремнію та інших напівпровідникових матеріалів, що обумовлюється введенням нейтральних центрів, які є стоками для первинних радіаційних дефектів.

Цей метод придатний для підвищення радіаційної стійкості багатьох напівпровідникових матеріалів, але є найбільш перспективним для кремнію, який використовується для виробництва прецизійних детекторів і інших напівпровідникових датчиків, що працюють в полях ядерного випромінювання.

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

## ЛІТЕРАТУРА

1. А.А. Гроза, В.И. Варнина, П.Г. Литовченко, Л.Г. Николаева, Г.Г. Шматко и др. Структурно-фазовые превращения при термообработке облученного кремния и влияние их на электрофизические свойства и радиационную стойкость // *Радиационное материаловедение*, Харьков, 1990, № 4, с. 127–133.
2. J. Maiheson, M.S. Robbins and S.J. Watts. The effect of radiation induced defects on the performance of high resistivity silicon diodes // *RD 20 Technical Report, CERN RD20*. 1995, N 95, p. 36.
3. B. Dezillie, S. Betes, M. Glaser, F. Lemeilleur, C. Leroy. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Research // *International Conf. On Radiation Effects on Semiconductor Materials, "Detectors and Devices"*, Florence, Italy. 1997, N 388, p. 314–317.
4. A.G. Italiantsev, A.I. Kurbanov, V.N. Mordkovich, E.E. Ru-binova, E.M. Temper, V.A. Trunov. Influence of neutron irradiation and annealing on Si. doped with Ge. properties // *Fiz. Tekhn. Polupr.* 1988, № 22(5), p. 834–838.
5. K.L. Starostin. Temperature dependence of concentration decreasing rate in n-Ge and n-Si under fast neutron irradiation // *Fiz. Tekhn Polupr.* 1970, N 4(9), p. 1823–1824.
6. G.S. Karumidze. Temperature irradiation influence witht neutrons on defects of structure formation in Cz-Si // *Fiz Tekhn.Polupr.* 1990, N 24(11), p. 1971–1977.
7. L.A Kuzakevich, V.I. Kuznetsov, P.F. Lugakov. Regions of radiation defects aggregation formation in dislocation Si // *Fiz. Tekhn Polupr.* 1988, N 22(3), p. 499–502.
8. P.F. Lugakov, V.V. Lukjanitsa. The defects nature and peculiar properties of its creation during neutron transmutation doped silicon irradiation // *Fiz. Tekhn. Polupr.* 1983, N 17(9), p. 1601.
9. A.A. Groza, V.I. Kutz, P.G. Litovchenko and V.I. Khivrich. The factors influencing formation oxygen-defect complexes in silicon single crystals // *Elektronnaya Technika*. 1983, v. 6, N 5(178), p. 60–61.
10. L.A. Kazakevich, P.F. Lugakov, I.M. Filipov. Charge carriers recombination at dislocation and radiation defects in n-Si // *Fiz. Tekhn. Polupr.* 1989, N 23(4), p. 722–725.
11. A.P. Didkovsky, A.K. Saakova, V.I. Khivrich. Some electrical properties of high resistivity radiation-doped silicon // *Fiz. Tekhn. Polupr.* 1976, N 10(3), p. 543.
12. B.R. Gossick. Disordered Regions in Semiconductors // *J. Appl. Phys.* 1959, N 30, p. 1214–1218.
13. P.G. Litovchenko, F. Lemeilleur, A.P. Dolgolenko, L.I. Barabash, N.N. Kolychev, A.P. Litovchenko, V.F. Lastovezky, T.I. Kibkalo, L.A. Polivtsev. Dose dependence of the concentration of carriers in high resistivity Si irradiated by 24 GeV protons and properties of the detectors on its base // *DESY-Proceedings-1998-02, 12-14 February 1998, 3rd. ROSE Workshop on Radiation Hardening of Silicon Detectors / DESY, Hamburg*, 1998.
14. A.P. Dolgolenko and I.I. Fishchuk. Defect Clusters and Simple Defect Build-Up Kinetics in FaSt-Neutron Irradiated n-Si // *Phys. Stat Sol.* 1978, N 50, p. 751.
15. A.A. Groza and V.I. Hivritch. Near edge adsorption in the silicon irradiated by neutrons and by 1,5 MeV electrons // *Phiz. Techn. Poluprovodnikov.* 1979, N 13(5), p. 870–874.
16. А.П. Долголенко, П.Г. Литовченко, М.Д. Варенцов, Г.П. Гайдар, А.П. Литовченко. Особенности образования радиационных дефектов в кремнии с низкой и высокой концентрацией свободного кислорода // *Збірник наукових праць Інституту ядерних досліджень*. 2005, № 2(15), с. 106–114.



17. G. Casse, P.P. Allport and M. Hanlon. Improving the radiation hardness properties of silicon detectors using oxygenated n-type and p-type silicon // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2000, v. 47, p. 527–532.
18. D. Bisello, A. Candelori, R. Rando et al. Neutron Irradiation Effects on Standard and Oxygenated Silicon Diodes // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2002, v. 49, N 3, p. 1027–1034.

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Л.И. Барабаш, И.Н. Вишнеvский, А.А. Гроза, А.Я. Карпенко, П.Г. Литовченко, М.И. Старчик*

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

**MODERN METHODS OF THE INCREASE OF THE SEMICONDUCTOR MATERIALS  
RADIATION HARDNESS**

*L.I. Barabash, I.N. Vishnevsky, A.A. Groza, A. Ya. Karpenko, P.G. Litovchenko, M.I. Starchik*

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