

© 1999 р. П.Є. Мармус, В.Т. Маслюк*, А.В. Олійнич, М.Д. Раранський,
А.О. Скрипський, І.М. Фодчук

Чернівецький державний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

*Інститут електронної фізики, м. Ужгород

ВПЛИВ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ЕЛЕКТРОННОГО І ГАММА-ОПРОМІНЕННЯ НА ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ В КРЕМНІІ

Проаналізовано результати комплексних досліджень поглинання пружної енергії та ефективного модуля зсуву у монокристалічному кремнії в інфразвуковій області частот до і після опромінення електронами високих (~18 MeV) енергій та комбінованого опромінення електронами і гамма-квантами. Показано, що опромінення значно деформує спектр поглинання інфразвуку та приводить до появи амплітудних залежностей поглинання і температурного гістерезису ефективного модуля зсуву. Зроблені припущення щодо природи спостережуваних явищ.

Results of the complex researches of the internal friction and effective shear modulus in monocrystal Si at frequency $\sim 2 \text{ s}^{-1}$, before and after irradiation by high-energy (~18 MeV) electrons and combined irradiation by electrons and γ -rays was analysed. It was shown, that irradiation deformed the internal friction spectrum, and led to the rising of the amplitude dependens of the IF and temperature hysteresis of the effective shear modulus. It was made some approximation about the nature of the this phenomena.

Добре відомо, що кремнієві фотоприймачі є невід'ємними елементами більшості оптоелектронних пристроїв, що працюють в умовах дії космічних променів і різноманітних випромінювань, які виникають при радіоактивному розпаді. Тому основні вимоги до них визначаються умовою підвищеної радіаційної стійкості та стабільності їх електрофізичних властивостей після опромінення. Вплив дії часток високих енергій на електронні та фізичні властивості кремнію досить широко вивчався [1-5], однак складність його енергетичних спектрів та неоднозначна зміна властивостей після опромінення свідчать про необхідність отримання більш повної інформації про стан його дефектної структури як під час опромінення, так і у процесі старіння [6].

Важливу, а іноді й унікальну, інформацію про різні структурні дефекти та їх взаємодію між собою можна отримати методом низькочастотного внутрішнього тертя, висока чутливість якого до змін у дефектній структурі кристалів на рівні точкових дефектів та дислокацій добре відома [7]. Тому у даній роботі проведені комплексні дослідження низькочастотного поглинання пружної енергії у монокристалічному Si в залежності від температури та амплітуди

деформації з синхронною фіксацією поведінки ефективного модуля зсуву ($G_{\text{еф}}$), пропорційного квадрату частоти власних крутильних коливань зразка.

Дослідження проводили на неопроміненому кремнії, вирощеному методом Чохральського у напрямку (111), та опроміненому електронами високих енергій (~18 MeV) різними дозами або електронами і гамма-квантами.

Зважаючи на велику кількість досліджених у роботі зразків, розіб'ємо їх умовно на п'ять груп:

- до 1-ої групи віднесемо зразки кремнію з порушеним приповерхневим шаром після механічної обробки на алмазній пасті АСМ-1/0 при виготовленні "кремнієвої соломки" (паралелепіпеди розміром $1,5 \times 1,5 \times 80 \text{ мм}^3$);
- до 2-ої – зразки, що пройшли повний цикл хіміко-механічної обробки у виробничих умовах;
- до 3-ої – ті зразки 2-ої групи, що були опромінені електронами з енергією 18 MeV потоком часток $\Phi_e = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ ел/см}^2$, що орієнтовно відповідає поглинутій дозі $D_e = 1,8 \text{ кГрей}$;
- до 4-ої – зразки, опромінені подвійною, у порівнянні зі зразками третьої групи, дозою електронів ($D_e = 3,6 \text{ кГрей}$);

- до 5-ої – комбіновано опромінені зразки ($D_e = 3,6$ кГрей та $D_\gamma = 4 \cdot 10^4$ Рад).

Дослідження зразків усіх груп проводили методом низькочастотних (~2 Гц) крутильних коливань у вакуумі $\sim 10^3$ Па з середньою швидкістю нагрівання 5-6 градусів за хвилину, що відповідає оптимальним швидкостям зміни температури, при яких проявляються ефекти, пов'язані з точковими дефектами у кремнію [8].

Результати досліджень температурних залежностей внутрішнього тертя (ТЗВТ) та $G_{\text{еф}}$ для зразків групи 1 зображені на рис.1.

Як бачимо, температурний спектр поглинання пружної енергії для цієї групи зразків складається з ряду слабодиференційованих максимумів в інтервалі 50-210°C та складного максимуму у районі 290-350°C, які супроводжуються характерними змінами з температурою $G_{\text{еф}}$. Поведінка $G_{\text{еф}}(T)$ свідчить на користь припущення про релаксаційну природу більшості із спостережуваних максимумів, за винятком піків у районі 70 та 330°C. Так, останній максимум супроводжується не падінням з температурою $G_{\text{еф}}$, а наростанням, що свідчить на користь його гістерезисного характеру. Цікаво відзначити наявність значного температурного гістерезису кривих $G_{\text{еф}}(T)$ при нагріванні та охолодженні, що є свідченням значної структурної неоднорідності та нестабільності дефектної структури кремнію у зразках групи 1.

Дослідження особливостей поглинання пружної енергії в інтервалі 20-200°C показали, що короткочасні відпали структури при 200°C про-

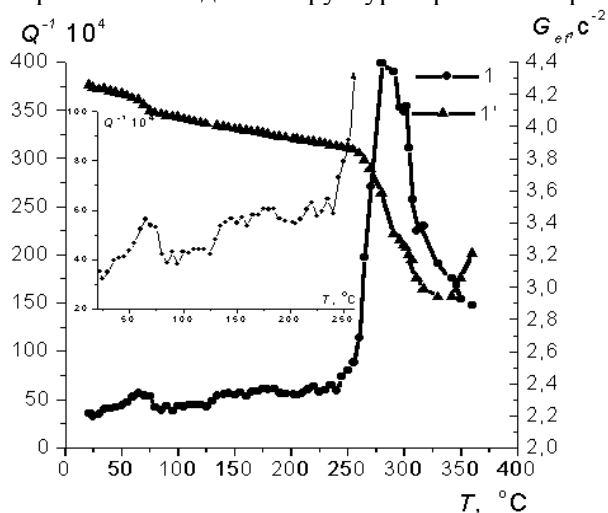


Рис.1. Температурні залежності ВТ (1) та $G_{\text{еф}}$ (1') деформованого кремнію при нагріванні до 400°C. На врізці зображена крива ТЗВТ у інтервалі 20-250°C у збільшеному масштабі.

тягом 0,25-1 годин не приводять до суттєвого пониження рівня поглинання пружної енергії, але сприяють диференціації піків: чітко виділяються максимуми при 60, 75, 100, 130 та 175°C. При цьому на температурних залежностях $G_{\text{еф}}$ спостерігається значний температурний гістерезис, що зменшується із зростанням часу відпалу.

Типовий температурний спектр поглинання пружної енергії для зразків групи 2 зображений на рис.2.

Добре видно, що рівень внутрішнього тертя для цієї групи зразків практично втричі нижчий, ніж для зразків групи 1, що свідчить про значний вплив пошкодженого поверхневого шару на поглинання пружної енергії. Однак навіть після його вилучення в районі 20-150°C все-таки спостерігається незначний слабо диференційований максимум поглинання, а в області 330°C – добре виражений різкий пік, для якого як і для складного ефекту в спектрі ВТ для зразків групи 1 при 280-350°C (рис.1), має місце значний температурний гістерезис у 20°C. Більше того, при охолодженні цей максимум деформується так, що стає зрозумілим його складний характер, зумовлений як мінімум двома різними механізмами поглинання пружної енергії. Важливо відзначити, що температурний гістерезис модуля зсуву для цієї групи зразків спостерігається лише у районі температур прояву максимумів (рис.2, крива 1',2'), що не дозволяє нам характеризувати ці ефекти як чисто релаксаційні.

Порівняльний аналіз температурних спектрів поглинання для зразків групи 1 та 2 можна зробити, використовуючи дані, наведені у таблиці 1 та 2, відповідно.

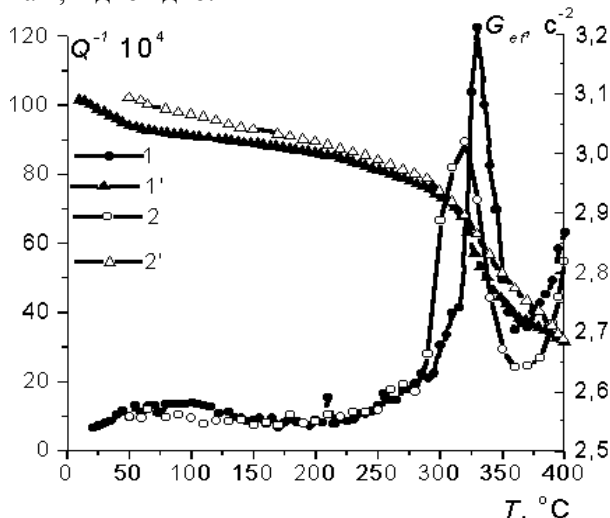


Рис.2 Температурні залежності ВТ (1,2) та $G_{\text{еф}}$ (1',2') монокристалічного кремнію.

Таблиця 1. Параметри релаксаційних максимумів деформованого монокристалічного кремнію.

№ п/п	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$Q_{max}^{-1} \cdot 10^4$	E_{max}, eV
1	34	23	0,69
2	42	17,5	0,71
3	56	18	0,745
4	68	23,5	0,77
5	(74)*	(19)*	(0,79)*
6	(100)*	(18)*	(0,85)*
7	161	16	0,99
8	285	355	1,3
9	345	58	1,45

(-)* - ефекти, що виникли під час короточасних витримок при 200°C.

Таблиця 2 Параметри релаксаційних ефектів для зразків групи 2.

№ п/п	$T_{max}, ^\circ\text{C}$	$Q^{-1} \cdot 10^4$	E_{max}, eV
1	-	-	-
2	40	3	0,72
3	50	3	0,74
4	63	4	0,77
5	79	6,5	0,81
6	104	5,5	0,87
7	-	-	-
8	278	6	1,3
9	335	58	1,45

Видно, що хімічна обробка деформованого шару на глибину до 50-70 мкм приводить до зникнення у спектрі поглинання двох максимумів та до значного пониження інтенсивності всіх інших.

На рис.3 зображені результати температурних досліджень поглинання пружної енергії та ефективного модуля зсуву для зразків групи 3.

Як бачимо, опромінення приводить до суттєвої деформації спектра поглинання – значно підвищується фон поглинання у районі 100-300°C, добре диференціюються максимуми в області 20-200°C, особливо при охолодженні, заглушується складний ефект у районі 280-330°C. При цьому мають місце: значна нестабільність поведінки G_{ef} з температурою та помітний гістерезис кривих $G_{ef}(T)$ при нагріванні та охолодженні, що свідчить як про зростання загальної кількості дефектів, які беруть участь у процесі поглинання, так і про збільшення рухливості дислокаційно-домішкової структури, а точніше, про збільшення ролі дислокаційних петель у поглинанні.

Збільшення дози опромінення вдвічі призводить до практично вдвічі нижчого фону поглинання в інтервалі 20-250°C, ще більшого пригнічення максимумів у районі 300-350°C, чіткі-

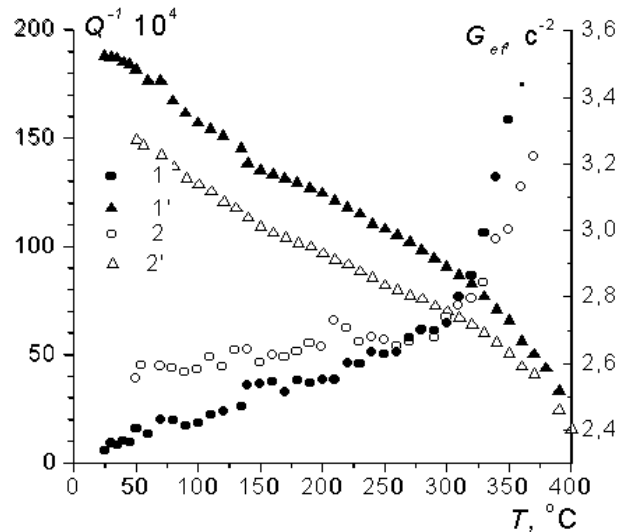


Рис.3. Температурні залежності $VT(1,2)$ та $G_{ef}(1',2')$ кремнію опроміненого електронами потоком $\Phi_e = 1,8 \cdot 10^{13}$ ел/см².

шої диференціації піків при 20-260°C на кривих $Q^{-1}(T)$ та появи ділянок, що характеризуються відносним зростанням ефективного модуля зсуву на кривих $G_{ef}(T)$ при підвищенні температури від 50 до 150°C, що є незаперечним свідченням зміцнення матеріалу у процесі вимірювання.

Комбіноване опромінення зразків групи 4 приводить до повного пригнічення ефекту в районі 350°C, зростання у 1,8 разів рівня поглинання в інтервалі 20-25°C, та зміщення області збільшення G_{ef} з температурою у район 20-100°C.

Динамічні відпали, що проводились у режимі термоцикування в інтервалі 20-400°C, приводять до ще більшої диференціації низькотемпературних максимумів та часткового відновлення ефекту у районі 330°C. При цьому значні нелінійності на температурних залежностях G_{ef} згладжуються, тобто формування спектра поглинання супроводжується стабілізацією $G_{ef}(T)$, що може бути наслідком значної стабілізації дефектної структури. Однак рухливість дислокаційних петель навіть після 6-8 таких циклів залишається досить високою, про що свідчать, зокрема, амплітудні залежності VT та G_{ef} , зображені на рис.4. Як бачимо, поява амплітудної залежності Q^{-1} та G_{ef} , а також незамикання кривих $Q^{-1}(\gamma)$ та $G_{ef}(\gamma)$ при зростанні та зменшенні амплітуди деформації говорять про зміну дислокаційної рухливості у процесі вимірювання, що може бути наслідком полегшеного відриву дислокаційних сегментів від фіксуючих їх точкових дефектів, або появи вільних від домішок дислокаційних відрізків.

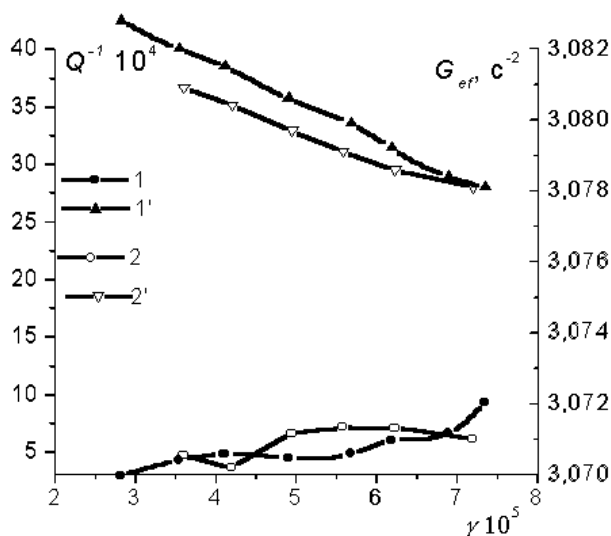


Рис.4. Амплітудні залежності ВТ (1,2) та G_{ef} (1',2') при наростанні ступеню деформації γ (1,1') та при зменшенні γ (2,2') у монокристалічному кремнії групи 4 після 8-ми термоциклів до 400°C і назад.

Порівняння спектрів поглинання пружної енергії зразків з порушеним приповерхневим шаром (група 1) та опромінених зразків показує (таблиця 1), що вони нагадують один одного, але з деякими відмінностями – триплет максимумів у районі 30-50°C, що спостерігався у зразків групи 1, відсутній у спектрі опромінених, зате появляються три нових максимуми при 130, 225 та 260°C.

Аналіз енергій активації виявлених ефектів та їх порівняння з літературними даними дозволяє нам зробити деякі припущення щодо їх природи. Група максимумів у районі 40-70°C має очевидно споріднену природу, про що свідчить близькість значень енергії активації (0,72, 0,74, 0,77 eV). Згідно [9] ефекти з такою енергією активації можуть бути зумовлені переорієнтацією пар міжвузольних атомів кремнію, що об'єднуються у гантель з одним додатнім зарядом ($Si_i-Si_i^+$). Однак автори [8,9] спостерігали лише один максимум з енергією активації $\sim 0,75$ eV. Наявність у наших спектрах трьох таких піків можна пояснити припустивши, що переорієнтація таких гантелей відбувається у полі напруг дислокацій. Справді, автори [10] показали, що існування трьох типів геометричних перегинів на дислокаціях у Si приводить до появи у спектрах поглинання триплетів максимумів, що характеризуються близькими значеннями енергій активації. Наше припущення тим більше правильне, що воно підтверджується:

а) залежністю висоти вказаних максимумів від величини порушеного шару (тобто ступеня

сумарної деформації) - у спектрах зразків групи 1 вони у 5-6 разів вищі, ніж для зразків групи 2;

б) наявністю температурного гістерезису на кривих $G_{ef}(T)$ у районі температур прояву цих максимумів;

в) амплітудними залежностями $G_{ef}(\gamma)$ - відсутність амплітудно-незалежної області у досліджуваному інтервалі амплітуд деформацій, що є прямим свідченням високої рухливості дислокаційних перегинів у кремнієвих зразках.

Ефект у районі 100°C ($E_{max}=0,87$ eV) можна пов'язати або з міграцією одиночних заряджених міжвузольних атомів кремнію Si_i^+ (згідно з роботою [8] ентальпія активації міграції $H=0,85\pm 0,01$ eV), які з'явилися при деформації зразків та перемістилися під дією напруг у глибину кристала, або з міграцією домішок бору ($E_{max}=0,9$ eV), які у даному кристалі є у достатній кількості (досліджували Si *p*-типу). Можливо, що пік зумовлений міграцією бору, як такий, що має дещо вищу енергію активації, появляється при дещо вищих температурах, наприклад, при 120-130°C. Цей пік чітко виявляється у спектрах практично всіх зразків.

Максимум у районі 170°C з енергією активації 0,99 eV вслід за авторами [9], можна було б пояснити міграцією нейтральних гантелей кремнію, тим більше, що він повністю зникає у спектрах зразків групи 2 та знову проявляється в опромінених зразках, особливо після динамічних відпалів. Оскільки досліджуваний кремній легований бором, то механізм утворення нейтральної гантелі можна уявити так [8]: переорієнтація міжвузольних атомів бору починається термічно-активованим перескоком меншого за розмірами бору на відстань, що дорівнює половині довжини гантелі. Міжвузольний атом кремнію, що відірвався, перескакує далі й утворює нейтральну гантель Si-Si. Вказаний розпад міжвузольних атомів бору приводить до утворення нейтральних міжвузольних комплексів кремнію у кремнії, що розщеплені у напрямку [100].

Цікавим з точки зору можливої природи поглинання є складний максимум у районі 280-330°C. Протравлення зразків на глибину до 50-70 мкм не приводить до його повного зникнення, хоча інтенсивність його сильно спадає (таблиці 1,2). Як бачимо, найбільшої дії травлення зазнала його низькотемпературна частина; Q_{max}^{-1} зменшилось у 60 разів, у той час як пік при 330°C залишається практично без змін. Енергія активації у 1,3 eV першого з них дозволяє пов'язати

його природу з міграцією А-центрів (пара кисень-вакансія). Справді, у досліджуваному кремнії є велика кількість атомів кисню $n=10^{18}$ см⁻³ і вакансій, що виникли у процесі деформації. Однак значне заглушення цього піку в опроміненних зразках, які мають достатню кількість вакансій [1-5], та його ріст під час відпалів свідчить про більш складну природу поглинання пружної енергії, яка потребує подальших досліджень.

Поведінка кривої $G_{\text{ef}}(T)$ у низькотемпературній частині цього максимуму свідчить про його релаксаційний характер. Проте наявність значного температурного гістерезису для кривих $G_{\text{ef}}(T)$, а також суттєве зростання G_{ef} з температурою при першому нагріванні до 400°C (рис. 1, крива 1') свідчать про важливу роль дислокацій у формуванні цього ефекту.

Отже, у даній роботі:

- вперше виявлений складний характер максимуму поглинання пружної енергії у районі 280-330°C та досліджено вплив електронного та гамма-опромінення на його поведінку;
- отриманий низькочастотний спектр поглинання пружної енергії в опроміненому Si та зроблені припущення відносно його природи;
- показано, що значну роль у формуванні міцнісних властивостей опроміненого кремнію відіграють не тільки точкові дефекти, але й рухливі дислокації;
- ще раз підтверджені широкі можливості методу внутрішнього тертя у дослідженні структури напівпровідникових кристалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вавилов В.С., Ухин Н.А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. - М.: Атомиздат, 1969.
2. Радиационно-активируемые процессы в кремнии / Под ред. Ш.А. Вахидова. - Ташкент: Фан, 1977.
3. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л.С. Смирнова. - Новосибирск: Наука СО, 1980.
4. Виннецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. - Киев: Наукова думка, 1979.
5. Смирнов Л.С., Вавилов В.С. и др. Действие излучений на полупроводники. - М.: Наука, 1988.
6. Вавилов В.С. и др. Дефекты в кремнии и на его поверхности. - М.: Наука, 1990.
7. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях. Справочник / Под ред. М.С. Блантера и Ю.В. Пигузова. - М.: Металлургия, 1991.
8. Кулиш Н.П., Максимюк П.А., Мельникова Н.А., Онанко А.П., Струтинский А.М. Влияние рентгеновского облучения на внутреннее трение в кремнии // ФТТ. - 1998. - 40, № 7. - С.1257-1258.
9. Александров Л.М., Зотов М.И., Сурин Б.П. Влияние окисных пленок на внутреннее трение в кремнии / Физика и химия конденсированных сред. - Воронеж: Вор. полит. инт-т., 1981. - С. 14-17.
10. Антипов С.А., Батаронов И.Л., Дрожжин А.И., Мишин И.В., Роцупкин А.М. О механизме низкотемпературных дислокационных пиков внутреннего трения в нитевидных кристаллах кремния // ФТТ. - 1989. - 31, №9. - С.163-169.