

УДК 538.97-405

И.П. ЧЕРНОВ, А.П. МАМОНТОВ

УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ (ЭФФЕКТ МАЛЫХ ДОЗ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ)

Изучено влияние ионизирующего излучения на полупроводниковые кристаллы, металлы и сплавы. Используя методы резерфордовского обратного рассеяния каналированных заряженных частиц, электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, калориметрии, установлено, что облучение гамма-квантами или электронами экспозиционной дозой менее 10^5 Дж/кг полупроводников, металлов и сплавов приводит не к накоплению дефектов, а наоборот, к их устранению и переводу материала в более равновесное состояние по сравнению с исходным состоянием. Показано, что ионизационные процессы играют определяющую роль в процессе перестройки дефектов кристаллической решетки материалов, обладающих как полупроводниковой, так и металлической проводимостью. Установлено, что перестройка структуры кристалла происходит за счет освобождения запасенной в кристалле энергии в результате цепных реакций аннигиляции дефектов, инициированных ионизацией. Переход кристалла в равновесное состояние сопровождается улучшением его физических свойств.

К началу проведения настоящих исследований было известно, что облучение полупроводниковых кристаллов, металлов и сплавов заряженными частицами и гамма-квантами приводит к нарушению их структуры в результате введения радиационных дефектов [1 – 5]. Существовала общепринятая точка зрения, согласно которой при облучении интегральными потоками частиц, на несколько порядков величины меньшими концентраций носителей заряда в полупроводниковых кристаллах, его электрические свойства не изменяются. Считалось, что ионизационные процессы в кристаллах с металлической проводимостью из-за большой концентрации свободных электронов и малого времени жизни электронно-дырочных пар не оказывают никакого влияния на дефектообразование и перестройку имеющихся дефектов [1].

Однако в результате экспериментальных исследований нами было установлено [6,7], что процесс взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллами не соответствует общепринятым представлениям в том случае, когда поглощенная доза превышает 10^5 Дж/кг. В этом случае количество образующихся точечных дефектов пренебрежимо мало по сравнению с имеющимися дефектами в кристалле, а ионизируется менее сотой доли атомов матрицы. Оказалось, что облучение гамма-квантами или электронами указанной поглощенной дозой ионизирующего излучения полупроводниковых кристаллов, металлов и сплавов приводит не к накоплению дефектов, а, наоборот, к их устранению и упорядочению структуры материалов. Принципиально новым является то, что столь малые воздействия ионизирующего излучения вызывают перестройку структуры кристалла и приводят к значительному улучшению его электрофизических свойств.

Обнаруженный нами эффект упорядочения структуры кристалла при воздействии малых доз ионизирующего излучения имеет принципиальное значение и позволяет понять целый ряд плохо изученных явлений, таких как остаточные процессы при отжиге радиационных дефектов; появление устойчивых изменений параметров полупроводниковых приборов при высокотемпературном облучении; различия в радиационной стойкости полупроводниковых кристаллов с одинаковыми исходными характеристиками; вытеснение атомов примеси из узлов собственными междоузольными атомами; некоторые подпороговые процессы [8].

Упорядочение структуры кристаллов при воздействии малых доз ионизирующего излучения было установлено методом обратного рассеяния каналированных ионов (протонов, альфа-частиц, тяжелых ионов) [9]. Этот метод позволяет по измеренному энергетическому спектру обратно рассеянных каналированных ионов восстановить профиль концентрации точечных дефектов в кристалле. Предел обнаружения собственных дефектов составляет 3 ат. % (для кремния и арсенида галлия с концентрацией носителей заряда $1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Изучалось воздействие малых доз ионизи-

рующего излучения на монокристаллы кремния и арсенида галлия. Дефекты в полупроводниковые материалы вводились бомбардировкой образцов тяжелыми ионами.

Экспериментальные результаты получены на электростатическом генераторе и циклотроне. Энергия ускоренных ионов гелия составляла 1,8 и 3 – 25 МэВ соответственно. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описаны в [6,10].

Типичные результаты многочисленных экспериментальных исследований, иллюстрирующих переход дефектных полупроводниковых кристаллов в более равновесное состояние по сравнению с исходным, показаны на рис.1. Представлены энергетические спектры обратно рассеянных каналированных альфа-частиц с энергией 1,8 МэВ на образце арсенида галлия, измеренные последовательно после бомбардировки ионами кислорода интегральным потоком 10^{13} см^{-3} (кр.1), после облучения того же образца гамма-квантами на облучательной установке «Исследователь» ^{60}Co экспозиционной дозой 10^5 Р ($D=10^3 \text{ Дж/кг}$) (кр.2) и на необлученном кристалле (кр.3), а также неориентированное падение пучка (кр.4).

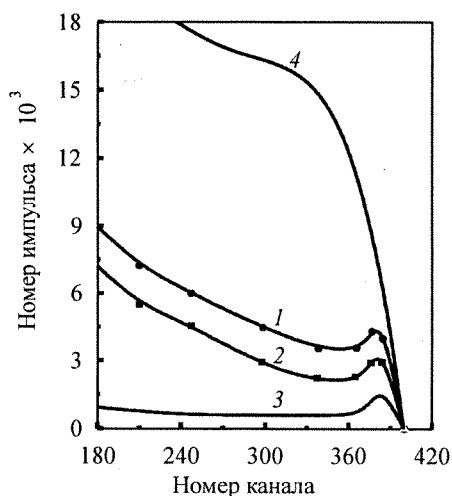


Рис.1

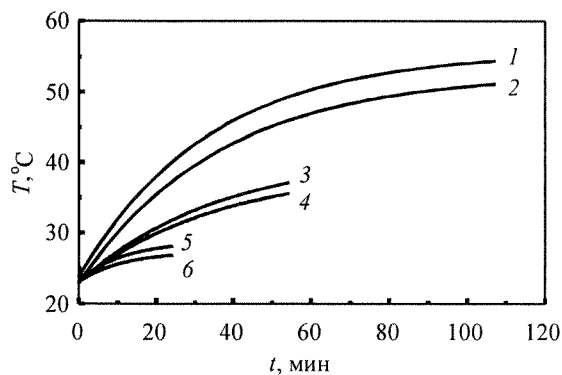


Рис.2

Рис.1. Энергетические спектры обратно рассеянных альфа-частиц на образце арсенида галлия, измеренные после облучения ионами кислорода (1), гамма-квантами (2), на необлученном кристалле (3). Неориентированное падение пучка альфа-частиц (4)

Рис.2. Температурные зависимости сплава ВК8 (1, 2), арсенида галлия (3, 4) и меди (5, 6) в первом (1, 3, 5) и последующих (2, 4, 6) циклах облучения

Высокий выход обратно рассеянных частиц на кристалле, подвергнутом бомбардировке ионами кислорода, свидетельствует о значительном нарушении структуры исходного кристалла. Однако, полной аморфизации не происходит, так как выход обратно рассеянных частиц на этом образце ниже, чем при неориентированном падении пучка. Облучение гамма-квантами имплантированного образца приводит к понижению выхода обратно рассеянных частиц. Это свидетельствует об уменьшении количества междоузельных атомов и, следовательно, о переходе кристалла в более равновесное состояние. Количество смещенных атомов уменьшилось на $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. При облучении экспозиционной дозой гамма-квантов 10^5 Р в кристалле генерируется 10^{19} см^{-3} электронно-дырочных пар. Так что на одну электронно-дырочную пару приходится триста устраненных дефектов. При дозе 10^5 Р гамма-кванты, испускаемые радиоактивным ^{60}Co (средняя энергия гамма-квантов 1,25 МэВ), рождают 10^{13} см^{-3} точечных дефектов, что составляет ничтожную долю от исходной концентрации дефектов в исследуемом образце (10^{21} см^{-3}). Наличие пленки на поверхности полупроводника усиливает процесс упорядочения структуры кристалла при облучении. Как правило,

процесс перестройки дефектов продолжается и после прекращения облучения. При комнатной температуре этот процесс длится в течение 20 – 30 суток.

Очевидно, что вновь вводимые дефекты не играют никакой роли в процессе устранения имеющихся в исходном кристалле дефектов. Тем более, что устранение дефектов происходит и при облучении рентгеновскими лучами и электронами, энергия которых ниже порога образования дефектов. Таким образом, процесс устранения дефектов в кристалле имеет ионизационную природу. А тот факт, что на одну электронно-дырочную пару приходится 100 и более устраненных дефектов (в пересчете на точечные дефекты), свидетельствует о цепных реакциях дефектов, инициированных ионизацией атомов в кристалле.

Исследования показали, что перестройка структуры кристалла при облучении малыми дозами гамма-квантов или электронов происходит за счет освобождения запасенной в кристалле энергии. Об этом свидетельствуют экспериментальные результаты по измерению температуры кристаллов в процессе облучения. Эти исследования показали, что уменьшение количества дефектов в кристалле в процессе облучения сопровождается тепловыделением, обусловленным аннигиляцией и перестройкой дефектов. Для изучения этого процесса проводилось облучение одного и того же образца несколько раз при совершенно идентичных условиях. Было установлено, что температура образца в первом и последующих циклах облучения существенно различается. В первом цикле облучения температура образца повышалась в результате как радиационного нагрева, так и аннигиляции и перестройки дефектов, тогда как в последующих циклах облучения температура образца повышалась только за счет радиационного нагрева.

Облучение образца проводилось гамма-квантами источника ^{60}Co . Образец помещался в теплоизолирующую ячейку. Температура образца в процессе облучения измерялась дифференциальной термопарой хромель – копель. Погрешность измерений определялась измерением температурных зависимостей в кристаллах, предварительно подвергнутых отжигу, и составляла $\pm 0,2$ °С.

Систематические исследования температурных зависимостей полупроводниковых кристаллов, металлов и сплавов показали, что температура образцов в результате тепловыделения за счет аннигиляции и перестройки дефектов повышается на 1 – 4°С. На рис.2 показаны температурные зависимости сплава ВК8 (кр.1,2), арсенида галлия (кр.3,4) и меди (кр.5,6) в первом (кр.1,3,5) и последующих циклах (кр.2,4,6) облучения [11].

Наиболее чувствительным методом определения концентрации дефектов в металлических кристаллах является метод измерения электрического сопротивления, который на два-три порядка величины чувствительнее, чем метод обратного рассеяния каналированных заряженных частиц. Поэтому контроль изменения дефектности металлов при воздействии малых доз ионизирующего излучения осуществлялся измерением удельного электрического сопротивления ($\Delta\rho$) при фиксированной температуре. В этом случае изменение $\Delta\rho$ непосредственно связано с изменением концентрации дефектов ΔN :

$$\Delta\rho = K(T) \Delta N,$$

где $K(T)$ – коэффициент, зависящий от температуры.

Измерения удельного электрического сопротивления выполнялись двухзондовым методом. Дополнительные дефекты вводились в металлические кристаллы закалкой. Погрешность измерения $\Delta\rho$, оцененная по многочисленным измерениям на одном и том же образце, не превышала 0,2%. С такой же погрешностью измерялось относительное изменение концентрации дефектов в кристаллах. Для определения абсолютного значения ΔN необходимо знать коэффициент $K(T)$, вычисление которого наталкивается на ряд трудностей, связанных с отклонением от правила Маттиссена многократным рассеянием электронов на кластерах дефектов и т.д. Поэтому неопределенность в определении абсолютного значения ΔN составляет 100%.

Достоверность обнаруженного эффекта упорядочения структуры кристаллов подтверждается уменьшением удельного сопротивления (следовательно, и уменьшением концентрации дефектов) металлов и сплавов при облучении гамма-квантами. На рис.3 показано поведение $\Delta\rho$ в зависимости от дозы облучения гамма-квантами вольфрама (кр.1) и сплава ВК8 [7]. Облучение проводи-

лось на гамма-установке с мощностью дозы 278 Р/с. Дозовая зависимость $\Delta\rho$ имеет ярко выраженный минимум в диапазоне доз $10^4 - 10^7$ Р. Положение минимума и значение $\Delta\rho$ в минимуме зависят от состояния структуры исходного материала. Количество устраняемых дефектов, как правило, возрастает с увеличением исходной концентрации дефектов в кристалле.

Исследования показали, что процесс перестройки дефектов в кристалле продолжается и после прекращения облучения. В случае вольфрама он продолжается в течение 60 – 80 ч.

Необходимо отметить, что электрическое сопротивление металлов и сплавов уменьшается и при облучении рентгеновскими лучами и гамма-квантами с энергией, ниже энергии порога образования дефектов. Так, пороговая энергия дефектообразования для вольфрама составляет 3,4 МэВ, тогда как средняя энергия гамма-квантов источника ^{60}Co равна 1,25 МэВ.

Достоверность обнаруженного эффекта подтверждается также рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими исследованиями воздействия малых доз гамма-квантов на сплавах ВК и Ni_3Fe . Характерной особенностью сплава ВК является разветвленная граница раздела, являющаяся хорошим стоком для дефектов. Сплав относится к классу упорядочивающихся сплавов, физические свойства которых очень чувствительны к степени порядка.

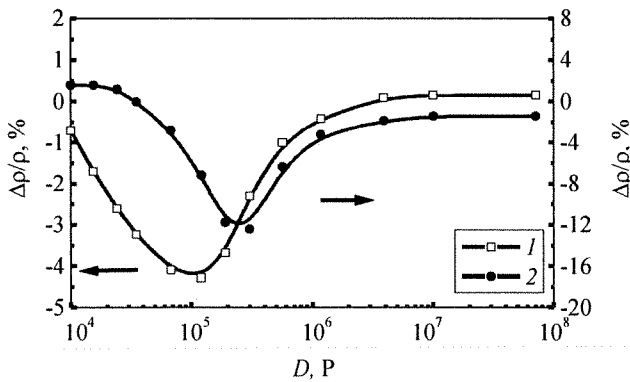


Рис. 3

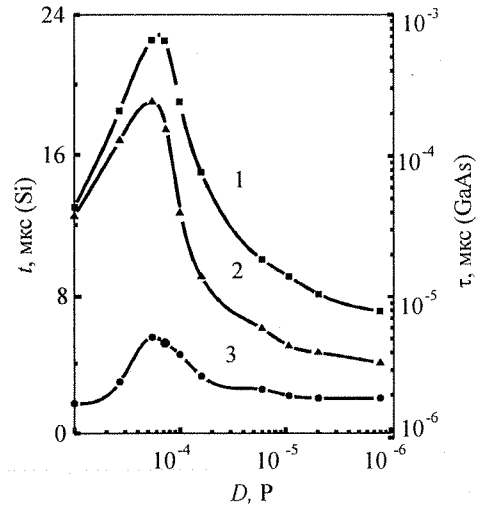


Рис. 4

Рис.3. Зависимость удельного сопротивления вольфрама (кр.1) и сплава ВК8 (кр.2) от дозы гамма-квантов

Рис.4. Зависимость времени жизни носителей заряда от дозы гамма-квантов для арсенида галлия (кр.1), кремния *p*-типа (кр.2) и кремния *n*-типа (кр.3)

Структурные исследования проводились методом рентгеновской дифрактометрии. Съемки велись на дифрактометрах ДРОН-1,5 и ДРОН-0,5 в фильтрованном CuK_α - и монохроматическом FeK_α -излучениях с регистрацией рентгеновских лучей сцинтилляционным счетчиком с последующей записью интенсивности отражения на ленту потенциометра.

Расчет параметров кристаллической решетки проводился с помощью ЭВМ.

Изменение дефектности материалов в процессе воздействия гамма-квантов изучалось с помощью просвечивающих электронных микроскопов типа УЭМВ-100 В, ЭМВ-100 АК и Tesla BS-540, разрешение составляло 20 Å. Облучение гамма-квантами сплава ВК дозой 10^7 Р приводит к появлению новой η -фазы с химической формулой $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ [12], залечиванию пор на границе зерен в карбиде вольфрама и на границе раздела $\text{WC} - \text{Co}$, изменению характера излома. В процессе облучения малыми дозами гамма-квантов закаленный сплав Ni_3Fe упорядочивается, о чем свидетельствует возрастание интенсивности сверхструктурного максимума. Параметр порядка после облучения увеличивается до 0,2. Кроме того, в сплаве появляются комплексы дефектов в виде дислокационных петель в результате объединения мелких ассоциаций точечных дефектов.

Переход кристалла в равновесное состояние при облучении малыми дозами гамма-квантов ($10^4 - 10^5 \text{P}$) или малыми интегральными потоками электронов ($10^{17} - 10^{19} \text{эл/м}^2$) полупроводниковых материалов приводит к необычному поведению их электрофизических свойств: увеличению времени жизни и подвижности носителей заряда [13]. Изменение времени жизни неосновных носителей заряда, наиболее чувствительного параметра к совершенству структуры полупроводникового материала при облучении гамма-квантами ^{60}Co , показано на рис. 4 для арсенида галлия (кр.1), для кремния *p*-типа (кр.2) и для кремния *n*-типа (кр.3). Как видно, в определенной области доз ионизирующего излучения время жизни носителей заряда существенно увеличивается. При этом также увеличивается и подвижность носителей заряда, а их концентрация уменьшается. Это свидетельствует об уменьшении количества центров рекомбинации и центров рассеяния носителей заряда в результате упорядочения структуры кристаллической решетки полупроводника.

Облучение ионизирующим излучением структур металл – полупроводник и диэлектрик – полупроводник приводит к снижению уровня концентрации дефектов и снятию микронапряжений на границе раздела.

Элементный анализ кристаллов, у которых происходит упорядочение структуры кристаллической решетки при воздействии малых доз ионизирующего излучения, показал интересную закономерность. Все эти кристаллы оказались обогащенными водородом, и его содержание, как правило, превышало предел растворимости. То есть часть атомов водорода находилась в связанном состоянии с дефектами кристалла.

Было установлено, что воздействие ионизирующего излучения стимулирует интенсивную миграцию водорода [14]. Сечение взаимодействия ускоренных ионов, гамма-квантов, электронов составляло большую величину $\sim 10^{-16} \text{см}^2$.

Теоретическое рассмотрение ионизационно-стимулированной миграции водорода в твердом теле показало [14], что водород освобождается из мест локализации в результате каскада вторичных процессов, включающих возбуждение электронной подсистемы и колебательных степеней свободы водородных связей с последующей передачей энергии возбуждения ядерной подсистеме. Конкретными механизмами гамма- и электронно-стимулированной диссоциации водородосодержащих комплексов являются механизмы Монзеля – Гомера, Оже, неадиабатического перехода и колебательно-поступательного обмена.

С учетом вышеизложенных фактов можно утверждать, что в основе упорядочения структуры твердого тела малыми дозами ионизирующего излучения лежат следующие обстоятельства:

а) аномально высокая вероятность взаимодействия излучения с атомами водорода и, как следствие этого, развал комплексов дефектов на основе водорода;

б) высокая подвижность атомов водорода и междоузельных дефектов при $T \leq 300 \text{K}$.

Водород, освобождающийся из ловушек, выходит из твердого тела, что подтверждается экспериментально [14]. Междоузельные атомы матрицы, освободившиеся после развала комплексов и химических соединений, мигрируя по кристаллу, уходят на стоки или аннигилируют с вакансиями. Имеется вероятность аннигиляции дислокаций, стопорами которых служили атомы водорода. Кроме того, мигрирующий водород способствует ускорению диффузии других типов дефектов и примесных атомов.

Вместе с тем остается открытым вопрос о том, почему упорядочение структуры полупроводниковых кристаллов происходит при дозах, в 100 раз меньших, чем в материалах с металлической проводимостью. При поглощенной дозе излучения $< 10^3 \text{ Дж/кг}$ ионизируется менее сотой доли атомов кристалла. Поэтому, если бы только устранялись те дефекты, атомы которых ионизировались или возбуждались, то устранялось бы ничтожное количество дефектов и в пределах точности эксперимента этот эффект невозможно было бы наблюдать. В действительности же на один акт ионизации смещенного атома приходится до тысячи устраненных точечных дефектов.

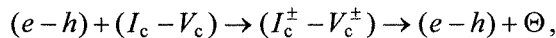
Значительная перестройка структуры полупроводниковых кристаллов и изменение электрофизических характеристик полупроводникового материала под воздействием малых потоков гамма-квантов или электронов возможны, по-видимому, лишь за счет освобождения запасенной в

кристалле энергии в результате, например, цепных реакций между дефектами, инициированных ионизацией.

Качественно картину процессов, происходящих в полупроводниковых кристаллах при воздействии малых доз ионизирующего излучения, можно представить следующим образом. Ионизирующее излучение создает в кристалле электронно-дырочные пары. Поскольку число дефектов невелико по сравнению с количеством атомов матрицы, то электроны и дырки будут возникать в основном в атомах, занимающих регулярные положения. Электронно-дырочные пары в полупроводниковых кристаллах живут достаточно длительное время. Мигрируя по кристаллу, эти пары захватываются дефектами, образуя заряженные междоузельные атомы и вакансии ($I^+ - V^*$) или их скопления ($I_c^\pm - V_c^\pm$). Заряженные дефекты начинают интенсивно взаимодействовать между собой. Одноименные дефекты ($I^+ - I^-$) и ($V^+ - V^-$) сливаются и образуют более крупные ассоциации междоузельных атомов или вакансий. В случае встречи разноименных дефектов ($I^\pm - V^\pm$) происходит их аннигиляция.

Кроме того, имеется определенная вероятность аннигиляции электрона и дырки, в результате чего генерируется фотон. Последний способен взаимодействовать с комплексами дефектов на основе водорода и разваливать их. Освободившийся водород покидает кристалл, а появившиеся свободные междоузельные атомы аннигилируют с вакансиями. При аннигиляции пары Френкеля выделяется энергия и с большой вероятностью возникают новые электронно-дырочные пары. Последние снова захватываются дефектами, которые или аннигилируют, или образуют более сложные ассоциации. Большая энергия аннигиляции пары Френкеля (от 3 до 10 эВ) приводит к образованию тепловой вспышки (Θ-вспышки). Благодаря резкому падению теплопроводности кристалла с ростом температуры, область с высокой температурой существует в кристалле достаточно долго (10^{-11} с), что способствует развитию цепных процессов: развалу комплексов дефектов и аннигиляции нейтральных пар Френкеля.

Таким образом, имеем



т.е. цепные реакции идут по двум каналам:

1) ($e - h$)-пара «обегает» весь кристалл, создает заряженные компоненты ассоциаций пар Френкеля и приводит к их аннигиляции или ($e - h$)-пара рекомбинирует, возникающий фотон взаимодействует с комплексами дефектов на основе водорода и разваливает их, освободившиеся пары Френкеля аннигилируют, причем ($e - h$) играет роль катализатора;

2) при каждой аннигиляции пары Френкеля возникает Θ-вспышка, способная вызвать и поддерживать цепной процесс аннигиляции дефектов. Наличие связанных дефектов в окрестности Θ-вспышки приводит к поглощению части энергии и образованию свободных точечных дефектов, которые становятся подвижными и способными аннигилировать. Таким образом, Θ-вспышка играет двойную роль: она является источником свободных (более подвижных) дефектов, которые принимают участие в дальнейшем процессе аннигиляции дефектов, с одной стороны, и создают цепной процесс аннигиляции дефектов, с другой. В результате этого процесс становится самоподдерживающимся при плотности дефектов больше некоторой критической величины. Критическая плотность дефектов связана со свойствами кристалла следующим соотношением [15]:

$$n_c = n_0 \left(\frac{B}{Q} \right)^{5/6} \left(\frac{\lambda}{\nu} \right)^{1/2},$$

где B и Q – барьер и энергия аннигиляции соответственно; λ – эффективный коэффициент теплопроводности; ν – частота переходов; n_0 – постоянная. С учетом неопределенности экспериментальных данных для B , Q , λ и ν установлено, что условия протекания цепного процесса аннигиляции дефектов выполняются в широком интервале изменения параметров.

Описанный выше процесс существенно изменяет состояние кристалла. Часть скоплений дефектов разбивается на более мелкие, возникают свободные точечные дефекты. Это приводит к то-

му, что после прекращения облучения длительное время идет процесс релаксации, также приводящий к упорядочению структуры кристалла.

Предложенный механике упорядочения структуры дефектных кристаллов при воздействии малых доз ионизирующего излучения объясняет все наблюдаемые на опыте явления. Прежде всего, само упорядочение структуры кристаллов, непосредственно наблюдаемое в экспериментах по обратному рассеянию каналированных частиц, а также методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, калориметрические измерения, проведенные в процессе облучения дефектных кристаллов гамма-квантами, однозначно свидетельствуют о выделении запасенной в кристалле энергии в процессе упорядочения его структуры. Изменение физических свойств материалов, подвергнутых облучению, также указывает на изменение их структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах / Под ред. В.Е.Юрасовой. - М.: Мир, 1971. - 364 с.
2. Вавилов В.С., Ухин Н.А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. - М.: Атомиздат, 1969. - 312 с.
3. Физические процессы в облученных полупроводниках / Отв. ред. Л.С.Смирнов. - Новосибирск: Наука, 1977. - 256 с.
4. Коршунов Ф.П., Готальский Г.В., Иванов Г. М. Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. - Минск: Наука и техника, 1978. - 232 с.
5. Голанд А. Точечные дефекты в твердых телах: Пер. с англ. / Под ред. Б.И.Болтакса, Т.В.Мошавец, А.Н.Орлова. - М.: Мир, 1979.
6. Чернов И.П., Мамонтов А.П. и др. // ФТП. - 1982. - Т.16. - С.2271.
7. Чернов И.П., Мамонтов А.П. и др. // Атомная энергия. - 1984. - Т.57. - № 1. - С.56-58.
8. Смирнов Л.С., Болотов В.В., Васильев А.В. // ФТП. - 1979. - Т.13. - Вып.7. - С. 1443-1445.
9. Заводчиков В.М., Тимошников Ю.А. и др. // Электронная промышленность. - 1979. - № 1-2. - С.53.
10. Крючков Ю.Ю., Чернов И.П. // Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. - М.: ВИНТИ. - 1990. - Т.2. - С.94-150.
11. Черданцев П.А., Чернов И.П. и др. // ФТП. - 1984. - Т.18. - Вып.11. - С. 2061-2065.
12. Чернов И.П., Тимошников Ю.А., Мамонтов А.П. и др. // ФТП. - 1982. - Т.57. - Вып.1 - С. 58 - 59.
13. Болотов В.В., Мамонтов А.П., Ржанов А.В. и др. // ФТП. - 1980. - Т.14. - Вып.11. - С. 2257.
14. Чернов И.П. Мамонтов А.П. и др. // Изв.вузов. Физика. - 1994. - № 11. - С. 72.
15. Черданцев П.А., Чернов И.П., Мамонтов А.П. // ФТП. - 1982. - Т.16. - Вып. 14. - С. 480.