

Г. П. Гайдар

ОБЕСПЕЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ (ТИПА НАНОСТРУКТУР) ПО ОТНОШЕНИЮ К ЭФФЕКТИВНЫМ ВНЕШНИМ ВЛИЯНИЯМ

*Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, 03680, г. Киев, Украина, gaidar@kinr.kiev.ua*

Введение

К наиболее важным эксплуатационным характеристикам любого полупроводникового прибора можно отнести термическую и радиационную стойкость. Тем более когда речь идет о миниатюрных по объемам наноструктурах или нанообъектах (НО) типа квантовых точек (КТ) или сверхрешеток (СР). Ведь их использование нередко связано со значительными энергетическими перегрузками, которые в свою очередь могут приводить к локальным перегревам, актуальным для работы микрообъемов малогабаритного полупроводникового прибора или его функционально ответственных участков типа межфазных границ, $p-n$ - или $p-i-n$ -переходов.

Нанообъекты и, в частности, их области, которые характеризуются повышенным удельным сопротивлением ρ или наличием остаточных или конструктивно обусловленных неоднородностей в пространственном распределении ρ ($\vec{\rho}$), особенно чувствительны к влиянию радиационных полей [1], что необходимо принимать во внимание в тех случаях, когда соответствующий НО будет использоваться в радиационном поле, заметно превышающем фоновое.

Поскольку кремний и германий принадлежат к числу наиболее детально исследованных полупроводников, то четкую и однозначную трактовку особенностей НО можно получить, рассматривая именно эти кристаллы.

К основным особенностям НО, ответственным за их термическую и радиационную неустойчивость, можно отнести следующие.

1. Наличие границ между материалами разного химического состава (когда речь идет о СР или гетероструктурах) и предельная неоднородность КТ по химическому составу.

2. Огромные внутренние (и связанные с наличием границ) механические напряжения (\sim ГПа), возникающие в СР как за счет некоторого несоответствия постоянной кристаллической решетки материалов, на основе которых создаются СР, так и за счет разных коэффициентов термического расширения этих материалов. В КТ наличие градиентов механических напряжений связано в первую очередь с неоднородностью распределения вещества в их объеме, а также с влиянием подкладки и окружающей среды, в которой они выращиваются.

3. Наличие в материалах НО остаточных (неконтролируемых) примесей технологического происхождения, а также пар Френкеля (вакансий и межузельных атомов), которые даже при криогенных температурах полностью не теряют еще своей подвижности.

4. Взаимодействие электрически малоактивных примесей (типа N, H, O в Si и Ge) между собой и с элементами пар Френкеля (как в процессе эксплуатации НО, так и при их долгосрочном хранении). Такое взаимодействие приводит к появлению электрически активных комплексов, которые обеспечивают изменение не только средней величины $\bar{\rho}$, но также и характера пространственного распределения ρ ($\vec{\rho}$) в полупроводниковых материалах [1].

Факторы, предопределяющие проявление радиационной и термической неустойчивости нанообъектов

Термическая и радиационная неустойчивость НО предопределяется рядом важных факторов, а именно:

– подвижностью компонент пар Френкеля и атомов фоновых (электрически малоактивных) примесей при обычных условиях и даже при более низких температурах (близких к криогенным);

– склонностью компонент пар Френкеля и фоновых электрически малоактивных примесей к взаимодействию между собой (и с дефектами структуры типа дислокаций) с образованием электрически и рекомбинационно активных центров, способных изменять концентрацию как основных, так и неосновных носителей заряда и их пространственное распределение в микрообъемах НО;

– относительно низким уровнем энергии активации названных выше процессов междефектного взаимодействия; кроме этого,

– режимом хранения НО и тем более эксплуатационными процессами, которые связаны с прохождением токов значительной плотности через электропроводные каналы НО (атомарных или молекулярных масштабов), что не отвечает условию $T \rightarrow 0$ К.

В начале 50-х гг. XX века, то есть на начальных этапах развития промышленного производства кристаллов Ge и Si, вопрос о возможности влияния таких газов, как азот, смесь аргона с водородом (в атмосфере которых выращивались кристаллы), на электрофизические, механические и другие свойства названных кристаллов вызвал у технологов резкий протест, который иногда даже граничил с негодованием.

За годы второй половины XX – начала XXI века мировое материаловедение накопило огромный фактический материал, который убедительно свидетельствует о том, что даже водород и азот в объеме Ge и Si создают при некоторых обстоятельствах (особенно при облучении кристаллов высокоэнергетическими электронами, протонами или γ -квантами) с атомами легирующих примесей и собственными дефектами (с компонентами пар Френкеля) электрически (или оптически) активные комплексы, температуры отжига которых нередко превышают $300 \div 600$ °С. Приведем выборочно лишь наиболее показательные примеры таких комплексов, уделяя внимание при этом и тем условиям, при которых они образуются.

В работе [2] впервые количественно описаны статические и динамические свойства моноатомного водорода, растворенного в кристаллическом кремнии в разных зарядовых состояниях: H^+ , H^0 и H^- , а также РН-комплексов (где Р – атомы фосфора), которые создают в запрещенной зоне энергетический уровень ниже дна зоны проводимости на 0,16 эВ, отвечающий донорным $E3'$ -центрам, возникающим при имплантации протонов в межузельные позиции исходных монокристаллов, а также акцепторный уровень ниже середины запрещенной зоны на 0,07 эВ. Эти предсказания теории согласуются, по утверждению авторов, с экспериментальными данными.

Авторы работы [3] исследовали методом ИК-спектроскопии теоретически предсказанные комплексы типа $\{I, H_n\}$, где I – межузельный атом кремния, а H_n – несколько ($1 \leq n \leq 4$) атомов водорода. Оказалось, что комплекс $\{I, H_2\}$, который наблюдался экспериментально, является наиболее стабильным.

Получив гидрогенизированный Si за счет термоотжига (ТО) при 1300 °С в атмосфере H_2 и/или D_2 с последующей закалкой, облучив (при 300 К) n -Si<P>, p -Si и высокочистый Si электронами с энергией ~ 3 МэВ и исследовав оптическое поглощение, автор работы [4] показал, что пики поглощения при 1870 и 2072 cm^{-1} связаны с проявлением комплексов межузельных атомов (I) с H и вакансий (V) с H соответственно. А пропорциональность интенсивности обоих пиков поглощения квадрату дозы электронного облучения (в области малых доз) указывает на состав этих комплексов в виде I_2H_2 и V_2H_2 . Пики при 1870 и 2072 cm^{-1} исчезают в результате изохронного ТО ниже 200 и 300 °С соответственно.

Показано также [5], что межузельный водород (H_2) с межузельным кислородом (O) образуют O- H_2 комплексы. Две близко расположенные линии O- H_2 -комплексов, наблюдающиеся при $T > 10$ К в спектре поглощения ИК-излучения, связаны с проявлением орто- и параводородных молекул в этих комплексах.

В работе [6] исследована эффективность введения термодоноров (ТД-1) путем ТО при 450 °С кислородсодержащего Si после предыдущей гидрогенизации в водородной плазме и γ -облучения (^{60}Co). Указанные процедуры приводят к высвобождению атомарного водорода из связанного состояния, что стимулирует введение ТД-1 при указанном ТО.

Изучался также отжиг дивакансий (V_2) в негидрогенизированном Si и гидрогенизированном Si:H. Во время отжига V_2 в негидрогенизированном Si образуются комплексы V_2O , а в гидрогенизированном возникают преимущественно комплексы V_2H_2 [7], причем комплекс V_2H_2 , как показано в работе [8], является глубокой ловушкой для электронов, т. е. выполняет функцию акцептора.

Взаимодействие атомарного водорода (H) с межузельными атомами палладия (Pd), согласно [9], приводит к образованию семи электрически активных и как минимум одного электрически пассивного комплекса PdH_4 , тогда как электрически активные комплексы имеют в своем составе разное количество атомов водорода.

Исследование влияния дополнительно имплантированных электрически неактивных примесей С, N и F на образование донорных центров (ДЦ) в Si, в который предварительно был имплантирован эрбий (Er), показало [10], что соимплантация названных примесей (так же, как и соимплантация примеси кислорода) приводит к увеличению концентрации ДЦ и к сдвигу максимума распределения ДЦ к имплантированной поверхности в сравнении с имплантацией одного Er. С повышением температуры отжига общая концентрация ДЦ уменьшается, а положение максимума их распределения испытывает сдвиг в глубину образца. Полученные в [11] результаты указывают на участие в образовании ДЦ не только атомов Er (и собственных точечных дефектов типа I и V), но и имплантированных электрически малоактивных примесей, перечисленных выше.

Изучение особенностей генерации и движения дислокаций в Si<N>, выращенном методом Чохральского (Cz), показало [12], что легирование азотом Cz-Si приводит к существенному повышению критических напряжений начала движения дислокаций (τ_{cr}) от поверхностных источников (отпечатков индентора) и снижению скорости движения дислокаций по сравнению с кристаллом, не легированным азотом. Кроме того, легирование азотом влияет и на темп распада твердого раствора кислорода в Cz-Si<N> в процессе его посткристаллизационного охлаждения. Генерацию и движение дислокаций удается надежно наблюдать лишь при $T \sim 500 \div 600$ °С в интервале напряжений сдвига $\sim 30 \div 130$ МПа. Легирование азотом приводит к укреплению пластин Cz-Si<N>. Наиболее значительные изменения в Cz-Si<N> наблюдаются при концентрации азота $\sim 1,6 \cdot 10^{14}$ см⁻³. При таком уровне легирования азотом τ_{cr} возрастает практически в 2 раза (при ~ 600 °С), а энергия активации движения дислокаций – в 1,15 раза в сравнении с нелегированным азотом кристаллом. Динамические свойства дислокаций в Cz-Si<N> заметно изменяются при концентрации азота $\sim 10^{14}$ см⁻³, тогда как для подобных изменений в динамике дислокаций концентрация традиционных донорных или акцепторных примесей должна быть на 3 ÷ 4 порядка выше.

Распределение концентрации азота $C_N(z)$ после диффузии из объема образца на его поверхность авторы работы [13] получили с помощью последующего ТО в области средних температур (~ 650 °С). Азотно-кислородные мелкие ТД, образующиеся при этом, распределены по глубине в соответствии с профилем $C_N(z)$ при любом диффузионном ТО. При наличии повышенной концентрации кислорода в Cz-Si<N> транспорт азота упрощается благодаря ускоренной диссоциации азотных димеров. С другой стороны, этот транспорт несколько усложняется вследствие частичного окисления азотных мономеров (но этот эффект не является доминирующим). А потому диффузионный профиль контролируется комбинацией $D_1 \cdot K^{1/2}$, где D_1 – коэффициент диффузии мономеров азота, а K – константа диссоциации. Азотные димеры N_2 практически неподвижные и диссоциируют на подвижные мономеры N, которые и реализуют азотный транспорт.

В результате изучения влияния азотного легирования на агрегацию вакансий в Si было показано [14], что два атома азота вместе с двумя вакансиями образуют в Si стабильный комплекс, который приводит к угнетению перенасыщения "изолированных" вакансий. Это обстоятельство усложняет также формирование пустот в Cz-Si, легированном примесью азота. Азотные пары более стабильные, чем одиночные атомы (энергия расщепления пары N_2 в межузельном положении составляет 4,3 эВ), а потому пары N_2 существуют в Si даже вблизи температуры его плавления [15].

Исследование ростовых дефектов, в том числе включений кислорода (ВК) в Cz-Si, легированный примесью азота, показало [16], что значительные ВК увеличиваются в размере за счет комплексов $N_2-V_z-O_x$, возникающих при ~ 1150 °С, тогда как мелкие ВК возникают (и возрастают) за счет комплексов N_mO_n , образующихся при 750 °С и более низких температурах. Установлено, что поведение ВК в легированных азотом кристаллах Si очень отличалось от поведения ВК в нелегированных азотом кристаллах Si, когда они подвергались одноступенчатому (при 1050 °С/32 часа) и двухступенчатому (при 800 °С/4 час + 1050 °С/16 час) термоотжигам.

Азотно-вакансионные комплексы в кремнии вызывают заинтересованность в связи с их способностью сдерживать формирование больших вакансионных дефектов (пор) в процессе выращивания монокристаллов [16].

В только что выращенных методом зонной плавки (FZ) высокочистых кристаллах *n*- и *p*-Si примесь азота электрической активности не обнаруживает. Однако после ТО этих кристаллов при достаточно высокой температуре (~ 900 или 1000 °С) в них возникают центры глубокого залегания (с концентрацией $\sim 10^{13}$ см⁻³). Возможная причина появления глубоких центров – взаимодействие хорошо диффундирующих межузельных азотных центров с другими примесными атомами [17].

Влияние отжига при 720 ÷ 920 К при повышенном давлении (до 1,4 ГПа) в атмосфере аргона на электрические свойства поверхностного слоя в кристаллах Cz-Si и FZ-Si, легированных примесью

азота (до концентраций $\sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$), и в Cz-Si, легированном германием (до уровня $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), исследовано в работе [18]. При этом были установлены уменьшения концентрации электронов в Cz-Si<N>, отожженном при 720 К в условиях нормального давления. Индуцированный давлением рост n_e в Cz-Si<N> не зависел от уровня легирования азотом в пределах $10^{14} \div 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В кристаллах FZ-Si<N>, даже при высоком уровне легирования азотом ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), никаких изменений n_e под влиянием гидростатического давления не происходило. В Cz-Si, легированном германием, наблюдалось резкое усиление генерации термодоноров при наличии давления $\sim 1,1 \text{ ГПа}$. Исследованные эффекты авторы объясняют проявлением кислородно-азотных комплексов в Cz-Si<N> и стимулированной гидростатическим давлением генерацией ТД в кремнии, легированном азотом и германием.

Донорные центры мелкого залегания (типа NO_3) исследованы в работе [19].

В отличие от комплексов типа N_2O_m комплексы NO_n в кристаллах Si остаются еще мало исследованными. Авторы [20] считают, что именно комплексы NO_2 ответственны за линии поглощения при 1002, 973 и 855 см^{-1} , которые экспериментально наблюдаются.

Энергетически наиболее глубокий донорный центр из азотно-кислородных включений в кристаллах Si имеет строение NO. В состав других центров (энергетически менее глубокого залегания) может входить до трех кислородных атомов [21].

Примеси азота, водорода и кислорода в кремнии подробно рассмотрены в связи с их технологически важным значением.

Возможности повышения радиационной и термической стойкости нанообъектов за счет оптимального выбора эксплуатационных условий

Далеко не все из названных выше факторов, которые определяют проявление радиационной и термической неустойчивости НО, можно устранить или даже минимизировать. Однако, зная эти факторы, необходимо делать все возможное, чтобы их отрицательное влияние на свойства НО было минимальным.

Не станем сейчас обсуждать тривиальные требования снижения температуры подложки (когда речь идет о молекулярно-лучевой эпитаксии), чтобы избежать по возможности хаоса в пространственном распределении легирующих (и остаточных) примесей и обеспечить их пространственные изменения по известным законам физики и т. д. Остановимся лишь на тех "скрытых" возможностях улучшения этой ситуации, когда положительный результат в повышении термической и радиационной стойкости НО может быть достигнут только за счет оптимального выбора эксплуатационных условий, при которых будем использовать соответствующий НО, принимая во внимание физически обоснованный выбор некоторых его конструктивных особенностей. Продемонстрируем это на некоторых конкретных примерах.

Компоненты пар Френкеля (V и I) достаточно подвижны в Si даже при температурах, близких к криогенным, а их эффективное взаимодействие с электрически активными примесями в эксплуатационных условиях (далеких, как правило, от $T \rightarrow 0 \text{ К}$) приводит нанообъекты к термической нестабильности. С другой стороны, известно [22], что энергия формирования вакансий при наличии атомов водорода в Si может изменяться на величину от 1,8 до 3,5 эВ, а этот же параметр для дивакансий изменяется в пределах от 2 до 5,4 эВ. Вместе с тем наличие атомов водорода в Si делает его менее чувствительным к давлению и при значительных концентрациях может полностью подавить тенденцию к образованию дополнительных вакансий, что будет делать материал (или прибор, созданный на его основе) термически более стабильным.

Как показано в работе [23], свинец в отличие от других изовалентных примесей в Si не принимает непосредственного участия в образовании электрически активных радиационных дефектов. Но легирование кремния свинцом приводит к уменьшению эффективности накопления основного радиационного дефекта в кремнии – комплекса VO (A-центров), а также к замедлению накопления радиационных дефектов (C_1C_s в $7 \div 13$ раз и VO – на $20 \div 25 \%$) при электронном облучении. Кроме того, легирование кремния свинцом повышает время жизни неосновных носителей, не влияя заметно на рассеяние носителей тока. Все эти результаты можно использовать, как показано в [23], для повышения радиационной стойкости нанообъектов, создаваемых на основе кремния.

И, наконец, едва ли не наиболее важный резерв, который используется в нанотехнологии еще далеко не в полном объеме, – это механические напряжения. Во-первых, работая с гетероструктурами, избавиться от механических напряжений ($\sim \text{ГПа}$) в принципе невозможно. Во-вторых, изменение зонной структуры (во всяком случае, многодолинных полупроводников) под влиянием направленных давлений исследовано как теоретически, так и экспериментально довольно полно [24, 25], что создает благоприятные условия для постановки задачи относительно их практического использования в на-

нотехнологии. Продемонстрируем это на примере сверхрешеток, которые состоят из слоев с разной шириной запрещенной зоны. Учитывая то, что растяжение слоев, создаваемых на основе многослойных полупроводников, в латеральной плоскости приводит к сжатию в направлении нормали к ним (и наоборот), пары для слоев необходимо подбирать так, чтобы условия для прохождения электрического тока в направлении оси CP (то есть вдоль нормали к слоям) только улучшались.

Автором [26] показано, что повышение температуры облучения электронами ($E = 2$ МэВ при интенсивности $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$) в интервале $20 \div 400$ °С повышает эффективность введения мультивакансионных фосфор- или кислородсодержащих радиационных дефектов. Это в свою очередь может привести к повышению радиационной стойкости n -Si, так как на образование комплексов PV_2 , V_2O , V_2O_2 и V_3O уходит в 2–3 раза больше неравновесных вакансий, чем при образовании E- или A-центров.

Радиационную стойкость Si повышает легирование примесью Sn: за счет образования комплексов SnC [27], а также путем легирования кремния, выращенного методом Чохральского, примесью германия [28].

Из представленных в работе [29] результатов вытекает, что существует возможность повысить в несколько раз радиационную стойкость Cz-Si за счет непродолжительного ТО (≤ 1 час) при 450 °С.

Исследуя радиационную стойкость кристаллов p -Si ($n_p \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$) и n -Si ($n_e \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$), выращенных методом зонной плавки, авторы [30] показали, что при прочих равных условиях p -Si более радиационно стойкий, чем n -Si.

Термостойкость Cz-Si оказалось возможным повышать за счет связывания растворенного кислорода в кристалле (или вакансий) примесью введенного в кристалл азота [31, 32] или легирующей примесью фосфора, когда речь идет о вакансиях [33].

В таблице, составленной на основе литературных данных [8, 10, 34–45], приведены основные дефекты и условия их получения в кремнии, выращенном разными методами (методом Чохральского (Cz) и зонной плавки (FZ)). Из данных таблицы можно судить о роли не только наиболее важных элементов (азота, водорода и кислорода) в кремнии, но также о значении и других электрически малоактивных примесей.

Анализ термоотжига надежнее всего проводить с помощью уравнений, подобных тем, которые применяются в химической кинетике. Определяющей характеристикой ТО первого порядка служит то, что каждый дефект отжигается (или изменяет свою структуру, изменяя при этом концентрацию) независимо от других дефектов. Дефекты вакансионного типа отжигаются при аннигиляции с подвижными дефектами межузельного типа, энергия миграции которых зависит от их зарядового состояния [46].

Исчезновение свойства P^i , которое определяется концентрацией радиационных дефектов (РД) вследствие процесса ТВ первого порядка, можно определить через постоянную скорости K_i из соотношения

$$\frac{dP^i}{dt} = -K_i P^i. \quad (1)$$

Дефекты в облученных кристаллах Cz-Si и FZ-Si

№ п/п	Энергетическое положение, эВ	Материал, который облучался	Энергия частиц или γ -квантов, МэВ	Вид дефекта(ов), их концентрация	Температура отжига (°С)	Источник
1	$E_c - 0,30$	p -Si \rightarrow n -Si (при облуч. конвертир. в n -Si)	Электроны с $E \sim 1$ МэВ, доза $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$	$N_{\text{РД}} \approx 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ $N_{\text{В}} \approx 9,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$		[34]
2	$E_c - 0,29 \pm 0,01$ $E_c - 0,61 \pm 0,02$	Cz n -Si<Sn>	Протоны с $E = 61$ МэВ		Эти ловушки для e^- диссоциируют при $T < 120^\circ\text{C}$	[35]
3	$E_c - 0,214$ $E_c - 0,501$	FZ n -Si<Sn> $N_{\text{Sn}} \sim 10^{18} \text{ см}^{-2}$	Электроны с $E \sim 2$ МэВ	SnV		[36]
4	$E_c - 0,17$	n -Si	γ -кванты ^{60}Co	VO		[37]

	$E_c - (0,15 \div 0,16)$ $E_c - (0,19 \div 0,20)$			C_iO_i		
5	Глубокие ловушки для носителей	Si		V_2H_2 - акцептор V_2H - амфотер.		[8]
6		Высокочистый n -Si	Имплантация ионов Er^+ и O^+ с послед. ТО	ErO_n $n \geq 4$		[10]
7	Акцептор $E_c - 0,06$	Cz n -Si		VO_2 - бистабильн. VO_2^* - метастаб.		[38]
8	$E_c - 0,11$ $E_c - 0,13$ $E_c - 0,18$	} в n -Si Cz n -Si<P>	β-частички малой интенсивности с $E = 0,20$ МэВ и $E = 0,93$ МэВ	C_i, C_iC_s и/или VO в n -Si		[39]
	$E_V + 0,43$ $E_V + 0,24$ $E_V + 0,36$ $E_V + 0,53$					
9	$E_V + 0,22$	Cz p -Si $N_B \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$	Облуч. электрон. с $E = 8$ МэВ при 300 К	Отжиг V_2 приводит к появлен. $B_S V_2$	В интервале (360 ÷ 440) °C	[40]
10	$E_V + 0,16$ $E_V + 0,21$ $E_V + 0,27$ $E_V + 0,31$	Cz n -Si	Быстрые электроны $T_{\text{облуч.}} = 340 \div 770\text{K}$	VO_2		[41]
11	$E_c - (0,21 \div 0,27)$	n -Si <Er> p -Si	Облуч. электронами			[42]
12	$E_c - 0,25$	Cz p -Si $6 \cdot 10^{13} \leq N_B \leq 2 \cdot 10^{15}$		B_iO_i	~ 175 °C	[43]
13		Облуч. (100) Si ионами Si^+	Ионы Si^+ с $E=20$ кэВ, доза $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$	BSi_i	Первый ТО 815 °C, 5 мин. После повторного ТО при 815 и 1000 °C от 10 сек до 16 час появляются комплексы	[44]
14	$E_c - 0,45$ $E_c - 0,37$ $E_V + 0,23$	Гидрогенизиров. n -Si<P> $N_0 \sim (0,5 \div 1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $N_c \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$	Облуч. электр. e^- с $E = 6$ МэВ, доза $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	$VO, V_2, C_iO_i;$ $VO+H_x \rightarrow VOH_x;$ $V_2+H_x \rightarrow V_2H_x$		[45]

Возникновение свойства P^j , которое определяется концентрацией дефектов (до максимального его значения P_m^j), можно определить через постоянную скорости K_j соответственно:

$$\frac{dP^j}{dt} + K_j (P^j - P_m^j) = 0. \quad (2)$$

Обычно постоянная скорости (при нескольких каналах ТО) $K_{i,j} = A^{i,j} \exp(-E_a^{i,j} / kT)$, где $A^{i,j}$ – частотные факторы; $E_a^{i,j}$ – энергии активации процесса; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; i, j – количество каналов отжига и накопления дефектов соответственно.

РД типа VO, V₂ стабильны и малоподвижны при комнатной температуре, когда I и I₂ уже подвижны. При более высоких температурах VO и V₂ сами приходят в движение и идут на стоки (O_i, C_s).

Проинтегрировав уравнения (1) и (2) (с учетом разных каналов изотермического отжига или накопления свойства, которое определяется концентрацией дефектов), получим изменение этого свойства в зависимости от времени отжига в виде соотношения

$$P(t) = \sum_{i=1}^k P_0^i \exp\left[-A^i t \exp\left(-E_a^i / kT\right)\right] + \sum_{j=1}^m P_m^j \left[1 - \exp\left(-A^j t \exp\left(-E_a^j / kT\right)\right)\right] - \sum_{l=1}^n P_{00}^l. \quad (3)$$

Член P_{00}^l обусловлен тем, что процесс отжига идет не до конца. Здесь P_0^i – доля отжига свойства, которая определяется концентрацией дефектов, в i -способе; P_m^j – доля накопления свойства, которая определяется концентрацией дефектов, в j -способе; t – время отжига. Такое накопление дефекта возможно, например, за счет диссоциации других дефектов с более низкой температурой отжига. Разные способы отжига реализуются при аннигиляции дефекта с межузельным атомом или димежузлем, при захвате на стоки, при диссоциации дефекта или с изменением энергии и частотного фактора отжига дефекта при условии его переориентации.

Последовательная теория диффузионно-контролируемых реакций в твердых телах разработана в [47], где рассмотрен и случай, когда в квазихимическое взаимодействие вступают атомы, которые имеют разные коэффициенты диффузии в твердом теле. В нашем случае подвижной является только одна из компонент взаимодействующих пар.

Если известна частота прыжков ν подвижного дефекта, то частотный множитель D_0 можно оценить из соотношения $D_0 = (2a^2\nu) / 3\pi$, где $a = 5,43 \text{ \AA}$ – постоянная решетки кремния. Если же частоту прыжков ν подвижного дефекта определить не получается, но концентрация стоков $N_{ст}$ известна, тогда частотный множитель D_0 можно найти из выражения

$$D = \frac{1}{t} \left(\frac{3}{4\pi N_{ст}} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

где t – время отжига, так как $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ при температуре 50% дефекта в случае изохронного отжига и в момент времени 50% в случае изотермического отжига. Энергию активации отжига необходимо брать равной энергии активации диффузии подвижного дефекта. При этом допускается, что подвижный дефект проходит в среднем путь на сток, равный атомному радиусу стока ($L = Ra$), при максимальной скорости своего отжига. Радиусы захвата радиационных дефектов (вакансий, дивакансий, А-центров и др.) межузельным кислородом и узловым углеродом, как показали проведенные оценки [48], лежат в пределах 3–4 постоянных решетки кремния (см. таблицу цитированной работы). Следует принимать во внимание также, что деформационные поля кластеров дефектов уменьшают энергию отжига А-центров в проводящей матрице n-Si, облученного быстрыми (реакторными) нейтронами.

Выводы

1. Распределение вещества в нанобъектах (например, гетероструктурах, тонких пленках, квантовых точках) в принципе не может быть однородным, что (благодаря диффузионным процессам) лимитирует верхнюю границу рабочих температур и продолжительность надежного их функционирования. Это необходимо учитывать при использовании наноразмерных гетеросистем в важных узлах современной электроники.

2. Рассмотрены основные особенности нанобъектов, которые являются ответственными за их термическую и радиационную неустойчивость, что необходимо учитывать для обеспечения надежности их функционирования в эксплуатационных (часто не простых) условиях.

3. При эксплуатации гетероструктур, а также квантовых точек (например, германия на подложке кремния или наоборот) рабочий диапазон температур следует выбирать с учетом того, что разные материалы характеризуются значительно отличающимися коэффициентами теплового расширения. Это неизбежно приводит к росту внутренних механических напряжений со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Считаю приятным долгом выразить благодарность профессору П. И. Баранскому за проявленный интерес и полезное обсуждение представленной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранский П. И., Семенюк А. К. Изменение градиентов удельного сопротивления в *n*- и *p*-Ge под влиянием γ -радиации // ФТП. 1967. Т. 1. № 8. С. 1150–1154.
2. Herring C., Johnson N. M., van de Walle C. G. Energy levels of isolated hydrogen in Si // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 125209 (27).
3. Gharaïben M., Estreicher S. K., Fedders P. A., Ordejón P. Self-interstitial-hydrogen complexes in Si // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 235211 (7).
4. Suezawa M. Formation of defect complexes by electron-irradiation of hydrogenated crystalline silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 63. P. 035201 (7).
5. Chen E. E., Stavola M., Fowler W. B. Ortho- and para O-H₂ complexes in silicon // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 245208 (9).
6. Болотов В. В., Камаев Г. Н., Носков А. В., Черняев С. А., Росликов В. Е. Влияние состояния водорода в решетке на эффективность введения донорных центров в кислородсодержащем Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 2. С. 129–132.
7. Monakhov E. V., Ulyashin A., Alfieri G., Kuznetsov A. Yu., Avset B. S., Svensson B. G. Divacancy annealing in Si: Influence of hydrogen // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 153202 (4).
8. Coutinho J., Torres V. J. B., Jones R., Öberg S., Briddon P. R. Electronic structure of divacancy-hydrogen complexes in silicon // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15. P. S2809–S2814.
9. Sachse J. U., Weber J., Lemke H. Deep-level transient spectroscopy of Pd-H-complexes in silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 1924–1934.
10. Александров О. В., Захарьин А. О., Соболев Н. А., Николаев Ю. А. Влияние электрически неактивных примесей на образование донорных центров в слоях Si, имплантированных эрбием // ФТП. 2000. Т. 34. № 5. С. 526–529.
11. Воронков В. В., Воронкова Г. И., Батунина А. В., Головина В. Н., Арапкина Л. В., Тюрина Н. Б., Гуляева А. С., Мильвидский М. Г. Мелкие термодоноры в монокристаллах кремния, легированных азотом // ФТТ. 2002. Т. 44. № 4. С. 700–704.
12. Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. Особенности генерации и движения дислокаций в монокристаллах Si, легированных азотом // ФТТ. 2002. Т. 44. № 7. С. 1224–1229.
13. Воронков В. В., Батунина А. В., Воронкова Г. И., Мильвидский М. Г. Генерация мелких азотно-кислородных доноров как метод исследования диффузии азота в кремнии // ФТТ. 2004. Т. 46. № 7. С. 1174–1179.
14. Kageshima H., Taguchi A., Wada K. Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 25. P. 3718–3720.
15. Sawada H., Kawakami K. First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 1851–1858.
16. Jones R., Hahn I., Goss J. P., Briddon P. R., Öberg S. Structure and Electronic Properties of Nitrogen Defects in Silicon // Solid State Phenomena. 2004. Vols. 95–96. P. 93–98.
17. Voronkova G. I., Batunina A. V., Moiraghi L., Voronkov V. V., Falster R., Milvidski M. G. Deep level generation in nitrogen-doped float-zoned silicon // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2006. Vol. 253. P. 217–221.
18. Jung W., Misiuk A., Yang D. Effect of high pressure annealing on electrical properties of nitrogen and germanium doped silicon // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2006. Vol. 253. P. 214–216.
19. Wagner H. E., Alt H. Ch., Ammon W. v., Bittersberger F., Huber A., Koester L. N-O related shallow donors in silicon: Stoichiometry investigations // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 152102 (3).
20. Fujita N., Jones R., Öberg S., Briddon P. R. First-principles study on the local vibrational modes of nitrogen-oxygen defects in silicon // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vols. 401–402. P. 159–162.
21. Alt H. Ch., Wagner H. E., Ammon W. v., Bittersberger F., Huber A., Koester L. Chemical composition of nitrogen-oxygen shallow donor complexes in silicon // Physica B: Condensed Matter. 2007. Vols. 401–402. P. 130–133.
22. Заводинский В. Г., Гниденко А. А., Мисюк А., Бак-Мисюк Я. Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии // ФТП. 2004. Т. 38. № 11. С. 1281–1284.
23. Войтович В. В. Вплив ізовалентної домішки свинцю на термічне та радіаційне дефектоутворення в кремнії. Автореф. канд. дис. Київ, 2005. 20 с.
24. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках (под ред. П. И. Баранского). Київ: Наукова думка, 1977. 270 с.

25. Баранский П. И. Нетрадиционные механизмы пьезосопротивления в одноосно деформированных многодолинных полупроводниках // Неорг. матер. 1997. Т. 33, № 2. С. 147–152.
26. Пагава Т. А. Влияние температуры облучения на эффективность введения мультивакансионных дефектов в кристаллах n-Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 8. С. 919–921.
27. Lavrov E. V., Fanciulli M., Kaukonen M., Jones R., Briddon P. R. Carbontin defects in silicon // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 125212 (5).
28. Долголенко А. П., Гайдар Г. П., Варенцов М. Д., Литовченко П. Г. Влияние примеси германия на радиационную стойкость кремния с высокой концентрацией кислорода // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 2. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (92). С. 28–36.
29. Коршунов Ф. П., Марченко И. Г., Жданович Н. Е. Обусловленные электронным облучением изменения электрических характеристик структур с p-n переходами на тянутом кремнии, прошедших предварительную термообработку при температуре $400 \div 550$ °C // Актуальные проблемы ФТТ. С. 52–55. (В сб.: Докл. Международ. конф. 23–26 октября 2007 г. Минск: Изд. БГУ, 2007. Т. 2. 444 с.).
30. Dolgolenko A. P., Varentsov M. D., Gaidar G. P., Litovchenko P. G. Dependence of the defect introduction rate on the dose of irradiation of p Si by fast-pile neutrons // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2007. Vol. 10. № 4. P. 9–14.
31. Yang D. R., Wang H. J., Yu X., Ma X. Y., Que D. L. Thermal Stability of Oxygen Precipitates in Nitrogen-Doped Czochralski silicon // Solid State Phenomena. 2004. Vols. 95–96. P. 111–116.
32. Karoui F. S., Karoui A., Rozgonyi G. A., Hourai M., Sueoka K. Characterization of Nucleation Sites in Nitrogen Doped Czochralski Silicon by Density Functional Theory and Molecular Mechanics// Solid State Phenomena. 2004. Vols. 95–96. P. 99–104.
33. Peaker A. R., Markevich V. P., Auret F. D., Dobaczewski L., Abrosimov N. The vacancy-donor pair in unstrained Si, Ge and SiGe alloys // J. of Phys. Condensed Matter. 2005. Vol. 17. N 22. P. S2293–S2302.
34. Matsuura H., Uchida Y., Nagai N., Hisamatsu T., Aburaya T., Matsuda S. Temperature dependence of electron concentration in type-converted silicon by $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻² fluence irradiation of 1 MeV electrons // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 15. P. 2092–2094.
35. Simoen E., Claeys C., Neimash V. B., Kraitchinskii A., Krasko N., Puzenko O., Blondeel A., Clauws P. Deep levels in high-energy proton-irradiated tin-doped n-type Cz-Si // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 20. P. 2838–2840.
36. Larsen A. N., Goubet J. J., Mejlholm P., Sherman Christensen J., Fanciulli M., Gunnlaugsson H. P., Weyer G., Petersen J. W., Resende A., Kaukonen M., Jones R., Öberg S., Briddon P. R., Svensson B. G., Lindström J. L., Dannefaer S. Tin-vacancy acceptor levels in electron irradiated n-type silicon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 4535–4544.
37. Makarenko L. F. Re-evaluation of energy levels of oxygen-vacancy complex in n-type silicon crystals: I. Weak compensation // Semicond. Sci. and Technol. 2001. Vol. 16. N 7. P. 619–630.
38. Мурин Л. И., Маркевич В. П., Медведева И. Ф., Dobaczewski L. Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансия–два атома кислорода в Si // ФТП. 2006. Т. 40. № 11. С. 1316–1320.
39. Бадылевич М. В., Блохин И. В., Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Карцев С. В., Сучкова Н. Ю., Голотаев М. Ю. Немонотонные изменения концентрации радиационных дефектов донорного и акцепторного типов в Si, индуцируемые потоками β -частиц малой интенсивности // ФТП. 2006. Т. 40. № 12. С. 1409–1411.
40. Пагава Т. А. Особенности отжига радиационных дефектов в облученных кристаллах p-Si // ФТП. 2007. Т. 41. № 6. С. 651–653.
41. Коршунов Ф. П., Богатырев Ю. В., Мурин Л. И., Маркевич В. П., Ластовский С. Б. Радиационные дефекты с глубокими уровнями в кремниевых p-n-структурах, облученных быстрыми электронами при $340 \div 770$ К // Актуальные проблемы ФТТ. С. 56–58. (В сб.: Докл. Международ. конф. 23–26 октября 2007 г. Минск: Изд. БГУ, 2007. Т. 2. 444 с.).
42. Белова О. В., Шабанов В. Н., Касаткин А. Л., Кузнецов О. А., Яблонский А. Н., Кузнецов М. В., Кузнецов В. П., Корнаухов А. В., Андреев Б. А., Красильник З. Ф. Электрофизические свойства слоев Si<Er>/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // ФТП. 2008. Т. 42. № 2. С. 136–140.
43. Vines L., Monakhov E. V., Kusnetsov A. Yu., Kozłowski R., Kaminski P., Svensson B. G. Formation and origin of dominating electron trap in irradiated p-type Si // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. N 8. P. 085205 (7).
44. Boninelli S., Mirabella S., Bruno E., Priolo F., Cristiano F., Claverie A., De Salvador D., Bisognin G., Napolitani E. Evolution of born-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. N 3. P. 031905 (3).

45. *Bleka J. H., Pintilie I., Monakhov E. V., Avset B. S., Svensson B. G.* Rapid annealing of the vacancy-oxygen center and the divacancy center by diffusing hydrogen in silicon // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. N 7. P. 073206 (4).
46. *Kimerling L. C., Blood P., Gibson W. M.* Defect states in proton-bombarded silicon at $T < 300$ K // *Proc. Conf. "Defects and Radiation Effects in Semiconductors"*. 1978. Ser. No. 46. Bristol-London, Inst. of Phys., 1979. P. 273-280.
47. *Waite T. R.* Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 107. N 2. P. 463-470.
48. *Гайдар Г. П., Долголенко А. П., Литовченко П. Г.* Термічний відпал радіаційних дефектів в n-Si / *Український фізичний журнал.* 2008. Т. 53. N 7. С. 691-696.

Поступила 02.07.10

Summary

The particularities of size and structure of nanoobjects leads to set of specific properties. So, the developed surface determines the increased chemical reactivity; the high level of discontinuity results in lack of lattice constant and disturbance translation symmetry; the size of intrinsic variations of potential on distance, which may be commensurable with inter-atomic distances, prejudices the appropriateness of effective mass method; etc. The presence of huge mechanical stresses and difference of thermal expansion coefficients can stimulates the structure degradation processes under change of temperature conditions. The preventive measures to decrease the rate of degradation processes in the nanostructures will be discussed.
