ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 703-711

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 703-711

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

П. І. Баранський[1], Г. П. Гайдар[2]

Радіаційна і термічна стійкість тонких шарів, гетеросистем і наноструктур, створюваних на основі елементарних напівпровідників і напівпровідникових сполук

[1]Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, 03680, Київ, Україна
[2]Інститут ядерних досліджень НАН України,
просп. Науки, 47, 03680, Київ, Україна. E-mail: gaidar@kinr.kiev.ua

Особливості розмірів та структури нанооб'єктів обумовлюють ряд їх специфічних властивостей. Так, високорозвинена поверхня призводить до підвищеної хімічної активності; високий рівень неоднорідності спричиняє відсутність сталої ґратки і порушення трансляційної симетрії; величина власних варіацій потенціалу на відстанях сумірних з міжатомними ставить під сумнів обґрунтованість застосування методу ефективних мас; і т. ін. Наявність гігантських механічних напружень і невідповідність коефіцієнтів термічного розширення можуть стимулювати процеси структурних порушень при зміні температурних умов. У роботі обговорюються застережні заходи з метою зменшення темпів процесів деградації наноструктур.

Стаття поступила до редакції 01.06.2009; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

Термічну і радіаційну стійкість, безперечно, без застережень можна віднести до найбільш важливих експлуатаційних характеристик будь-якого напівпровідникового приладу. Тим більше, коли мова йде про мініатюрні за об'ємами наноструктури чи нанооб'єкти (НО) типу квантових точок (КТ) чи надґраток (НҐ). Адже їх використання нерідко зв'язано зі значними енергетичними перевантаженнями, які, в свою чергу, можуть приводити до локальних перегрівів, актуальних для роботи мікрооб'ємів малогабаритного напівпровідникового приладу чи його функціонально відповідальних ділянок типу міжфазних меж, p-n– чи p-i-n - переходів.

Нанооб'єкти і, зокрема, їх області, які характеризуються підвищеним питомим опором (r) чи наявністю залишкових або конструктивно обумовлених неоднорідностей у просторовому розподілі $r(\vec{r})$, особливо чутливі до впливу радіаційних полів [1], що необхідно приймати до уваги у тих випадках, коли відповідний НО буде використовуватися у радіаційному полі, яке помітно перевищує фонове.

I. Основні особливості нанооб'єктів, що зумовлюють їх термічну і радіаційну нестійкість

Оскільки кремній і германій належать до числа найбільш детально досліджених напівпровідників, то чітку і однозначну трактовку особливостей НО можна отримати саме розглядаючи ці кристали.[1]

Отже, до основних особливостей НО, відповідальних за їх термічну і радіаційну нестійкість можна віднести наступне.

1. Наявність меж між матеріалами різного хімічного складу (коли мова йде про НҐ чи гетероструктури) і гранична неоднорідність КТ за хімічним складом.

2. Величезні внутрішні (і пов'язані з наявністю меж) механічні напруження (~ ГПа), що виникають у НҐ як за рахунок деякої невідповідності сталих кристалічних ґраток матеріалів, на основі яких створюються НҐ, так і за рахунок різних коефіцієнтів термічного розширення цих матеріалів.

У КТ наявність градієнтів механічних напружень пов'язана, в першу чергу, з неоднорідністю розподілу речовини в їх об'ємі, а також із впливом підкладинки і оточуючого середовища, в якому вони вирощуються.

3. Наявність у матеріалах НО залишкових

(неконтрольованих) домішок технологічного походження, а також пар Френкеля (вакансій і міжвузловинних атомів), які навіть при кріогенних температурах повністю не втрачають ще своєї рухливості.

4. Взаємодія електрично-малоактивних домішок (типу N, H, O у Si та Ge) між собою і з елементами пар Френкеля (як у процесі експлуатації НО, так і при їх довготерміновому зберіганні), що приводить до появи електрично-активних комплексів, які забезпечують не тільки зміну середньої величини $\overline{r}$, але також і характеру просторового розподілу r ($\vec{r}$) у напівпровідникових матеріалах [1].

II. Фактори, що зумовлюють прояв радіаційної і термічної нестійкості тонких шарів, гетероструктур та інших нанооб'єктів

Термічна і радіаційна нестійкість НО зумовлюється проявом ряду важливих факторів, а саме:

– рухливістю компонент пар Френкеля і атомів фонових (електрично-малоактивних) домішок за звичайних умов і навіть при більш низьких температурах (близьких до кріогенних);

– схильністю компонент пар Френкеля і фонових електрично-малоактивних домішок до взаємодії між собою (і з дефектами структури типу дислокацій) з утворенням електрично - і рекомбінаційно -активних центрів, здатних змінювати концентрацію як основних, так і неосновних носіїв заряду та їх просторовий розподіл у мікрооб'ємах НО;

– відносно низьким рівнем енергії активації названих вище процесів міждефектної взаємодії і, крім цього,

– режимом зберігання НО і, тим більше, експлуатаційними процесами, які пов'язані з проходженням струмів значної густини через електропровідні канали НО (атомарних чи молекулярних масштабів), що не відповідає умові $T \to 0$ К.

На стартових етапах розвитку промислового виробництва кристалів Ge і Si (тобто, на початку 50-х рр. XX століття) заява про вплив таких газів як азот, суміш аргону з воднем (в атмосфері яких вирощувалися названі кристали) на електрофізичні, механічні та інші властивості названих кристалів у членів технічної ради ЗТМК (м. Запоріжжя), з якими один із нас проводив спільні роботи, викликала різкий протест, який навіть межував з обуренням.

За роки другої половини XX ст. і початку XXI ст. світове матеріалознавство накопичило величезний фактичний матеріал, який переконливо свідчить про те, що навіть водень і азот в об'ємі Ge і Si створюють за деяких обставин (особливо при опроміненні кристалів високоенергетичними електронами, протонами чи γ-квантами) з атомами легуючих домішок і власними дефектами (з компонентами пар Френкеля) електрично - (чи оптично -) активні комплекси, температури відпалу яких нерідко перевищують 300 ÷ 600 °С. Наведемо вибірково лише найбільш показові приклади таких комплексів, приділяючи увагу при цьому й тим умовам, за яких вони утворюються.

У роботі [2] уперше кількісно описані статичні й динамічні властивості моноатомного водню, розчиненого в кристалічному кремнії у різних зарядових станах: H^+, H^0 і H^-, а також PH-комплексів (де P - атоми фосфору), які утворюють у забороненій зоні енергетичний рівень нижче дна зони провідності на 0,16 еВ, що відповідає донорним E3 - центрам, які виникають при імплантації протонів у міжвузловинні позиції вихідних монокристалів, а також акцепторний рівень нижче середини забороненої зони на 0,07 еВ. Ці передбачення теорії узгоджуються, за твердженням авторів, з дослідними даними.

Автори роботи [3] досліджували методом ІЧ-спектроскопії теоретично передбачувані комплекси типу {I, H_n}, де I – міжвузловинний атом кремнію, а H_n – декілька ($1 \le n \le 4$) атомів водню. Виявилося, що комплекс {I, H_2}, який спостерігався експериментально, є найбільш стабільним.

Отримавши гідрогенізований Si за рахунок термовідпалу (ТВ) при 1300 °С у атмосфері H_2 і/чи D_2 з послідуючим гартуванням і опромінивши (при 300 К) n-Si < P >, p-Si < B> та високочистий Si електронами з енергією ~ 3 МеВ і дослідивши оптичне поглинання, автор роботи [4] показав, що піки поглинання при 1870 і 2072 см$^{-1}$ пов'язані з проявом комплексів міжвузловинних атомів (I) з H і вакансій (V) з H відповідно. А пропорційність інтенсивності обох піків поглинання квадрату дози електронного опромінення (в області малих доз) вказує на склад цих комплексів у вигляді I_2H_2 та V_2H_2. Піки при 1870 і 2072 см$^{-1}$ зникають у результаті ізохронного ТВ нижче 200 і 300 °С відповідно.

Показано також, що міжвузловинний водень (H_2) з міжвузловинним киснем (O) утворюють O-H_2 комплекси [5]. Дві близько розміщені лінії O-H_2-комплексів, що спостерігаються при $T > 10$ К у спектрі поглинання ІЧ-випромінювання, пов'язані з проявом орто - і пара-водневих молекул у цих комплексах.

У роботі [6] досліджена ефективність уведення термодонорів (ТД-1) шляхом ТВ при 450 °С кисневмісного Si після попередньої гідрогенізації у водневій плазмі і γ-опромінення (^{60}Co). Вказані процедури приводять до вивільнення атомарного водню із зв'язаного стану, що стимулює введення ТД-1 при вказаному ТВ.

Вивчався також відпал дивакансій (V_2) у негідрогенізованому Si та гідрогенізованому Si:H. Під час відпалу V_2 у негідрогенізованому Si утворюються комплекси V_2O, а в гідрогенізованому виникають переважно комплекси V_2H_2 [7], причому комплекс V_2H_2, як показано в роботі [8], є глибокою пасткою для електронів, тобто виконує функцію акцептора.

Взаємодія атомарного водню (H) з міжвузловинними атомами паладію (Pd), згідно з [9], приводить до утворення семи електрично-активних і, як мінімум, одного електрично-пасивного комплексу PdH_4, тоді як електрично-активні комплекси мають у своєму складі різну кількість атомів водню.

Дослідження впливу додатково імплантованих електрично-неактивних домішок C, N і F на утворення донорних центрів (ДЦ) у Si, в який попередньо був імплантований ербій (Er), показало [10], що співімплантація названих домішок (так само, як і співімплантація домішки кисню) приводить до збільшення концентрації ДЦ і до зсуву максимуму розподілу ДЦ до імплантованої поверхні, у порівнянні з імплантацією одного Er. З підвищенням температури відпалу загальна концентрація ДЦ зменшується, а положення максимуму їх розподілу зазнає зсуву в глибину зразка. Отримані в [11] результати вказують на участь в утворенні ДЦ не тільки атомів Er (і власних точкових дефектів типу I та V), а й імплантованих електрично-малоактивних домішок, перелічених вище.

Вивчення особливостей генерації й руху дислокацій в Si < N >, вирощеному методом Чохральського (Cz), показало [12], що легування азотом Cz - Si приводить до суттєвого підвищення критичного значення напруги початку руху дислокацій (τ_{cr}) від відбитка індентора і знижує швидкість руху дислокацій у порівнянні з нелегованим азотом кристалом, а також впливає і на темп розпаду твердого розчину кисню в Cz - Si<N> у процесі його пост-кристалізаційного охолодження. Генерацію і рух дислокацій вдається надійно спостерігати лише при T ~ 500 ÷ 600 °C в інтервалі напружень зсуву ~ 30 ÷ 130 МПа. Легування азотом приводить до зміцнення пластин Cz – Si<N>. Найбільш значні зміни в Cz - Si<N> спостерігаються при концентрації азоту ~ $1{,}6 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$. При такому рівні легування азотом τ_{cr} зростає практично у 2 рази (при ~ 600 °C), а енергія активації руху дислокацій – у 1,15 рази, у порівнянні з нелегованим азотом кристалом. Динамічні властивості дислокацій у Cz - Si<N> помітно змінюються при концентрації азоту ~ 10^{14} см$^{-3}$, тоді як для подібних змін у динаміці дислокацій концентрація традиційних донорних чи акцепторних домішок має бути на 3 ÷ 4 порядки вищою.

Розподіл концентрації азоту $C_N(z)$ після дифузії із об'єму зразка на його поверхню автори роботи [13] отримали за допомогою послідуючого ТВ в області середніх температур (~ 650 °C). Азотно-кисневі мілкі ТД, що утворюються при цьому, розподілені по глибині у відповідності з профілем $C_N(z)$ при будь-якому дифузійному ТВ. При наявності підвищеної концентрації кисню в Cz-Si<N> транспорт азоту спрощується завдяки прискореній дисоціації азотних димерів. З іншого боку, цей транспорт дещо ускладнюється внаслідок часткового окислення азотних мономерів (але цей ефект не є домінуючим). А тому дифузійний профіль контролюється комбінацією $D_1 \cdot K^{1/2}$, де D_1 – коефіцієнт дифузії мономерів азоту, а K – константа дисоціації. Азотні димери N_2 практично нерухливі й дисоціюють на рухливі мономери N, котрі й реалізують азотний транспорт.

Вивчаючи вплив азотного легування на агрегацію вакансій у Si, було показано [14], що два атоми азоту разом з двома вакансіями утворюють у Si стабільний комплекс, що приводить до пригнічення наднасичення "ізольованих" вакансій. Ця обставина ускладнює також формування порожнин у Cz-Si, легованому домішкою азоту. Азотні пари більш стабільні ніж одиночні атоми (енергія розщеплення пари N_2 у міжвузловинному положенні складає 4,3 еВ), а тому пари N_2 існують у Si навіть поблизу температури його плавлення [15].

Дослідження ростових дефектів, у тому числі включення кисню (ВК) у Cz-Si, легований домішкою азоту, показало [16], що значні ВК збільшуються у розмірі за рахунок комплексів N_2-V_z-O_x, що виникають при ~ 1150 °C, тоді як мілкі ВК виникають (і зростають) за рахунок комплексів N_mO_n, що утворюються при 750 °C і більш низьких температурах. Установлено, що поведінка ВК у легованих азотом кристалах Si дуже відрізнялася від поведінки ВК у нелегованих азотом кристалах Si, коли вони піддавалися одноступінчатому (при 1050 °C/32 години) і двоступінчатому (при 800 °C/4 год. + 1050 °C/16 год.) термовідпалам.

Азотно-вакансійні комплекси у кремнії викликають зацікавленість у зв'язку з їх здатністю стримувати формування великих вакансійних дефектів (пор) у процесі вирощування монокристалів [16].

У щойно вирощених методом зонної плавки (FZ) високочистих кристалах n- і p-Si домішка азоту електричної активності не виявляє. Одначе після ТВ цих кристалів при достатньо високій температурі (~ 900 чи 1000 °C) у них з'являються центри глибокого залягання (з концентрацією ~ 10^{13} см$^{-3}$). Можливою причиною появи глибоких центрів є взаємодія добре дифундуючих міжвузловинних азотних центрів з іншими домішковими атомами [17].

Вплив відпалу при 720 ÷ 920 К при підвищеному тиску (до 1,4 ГПа) в атмосфері аргону на електричні властивості поверхневого шару у кристалах Cz-Si і FZ-Si, легованих домішкою азоту (до концентрацій ~ $10^{14} \div 10^{15}$ см$^{-3}$) і в Cz-Si, легованому германієм (до рівня $7 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$), досліджено в роботі [18]. При цьому було встановлено зменшення концентрації електронів у Cz-Si<N>, відпаленому при 720 К в умовах нормального тиску. Індуковане тиском зростання n_e в Cz-Si<N> не залежало від рівня легування азотом у межах $10^{14} \div 5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$. У кристалах FZ-Si<N>, навіть при високому рівні легування азотом (~ $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$) ніяких змін n_e під впливом гідростатичного тиску не відбувалося. У Cz-Si, легованому германієм, спостерігалося різке підсилення генерації термодонорів при наявності тиску ~ 1,1 ГПа. Досліджені ефекти автори пояснюють проявом киснево-азотних комплексів у

Cz-Si<N> і стимульованою гідростатичним тиском генерацією ТД у кремнії, легованому азотом і германієм.

Донорні центри мілкого залягання (типу NO_3) досліджені у роботі [19].

На відміну від комплексів типу N_2O_m, комплекси NO_n у кристалах Si залишаються поки що мало дослідженими. Автори [20] вважають, що саме комплекси NO_2 відповідальні за лінії поглинання при 1002, 973 і 855 $см^{-1}$, які експериментально спостерігаються.

Енергетично найбільш глибокий донорний центр з азотно-кисневих включень у кристалах Si має будову NO. До складу інших центрів (енергетично менш глибокого залягання) може входити до трьох кисневих атомів [21].

Домішки азоту, водню і кисню у кремнії нами детально розглянуті у зв'язку з їх технологічно важливим значенням. Про роль інших електрично-малоактивних елементів у напівпровідниках з ковалентним типом зв'язку можна судити з наведеної табл. 1.

III. Термічна і радіаційна стійкість тонких плівок і нанооб'єктів

Далеко не всі із названих вище факторів, що зумовлюють прояв радіаційної і термічної нестійкості тонких шарів та інших НО, можна усунути чи навіть мінімізувати. Але, знаючи ці фактори, необхідно робити все можливе, щоб їх негативний вплив на властивості НО був мінімальним.

Не будемо зараз обговорювати тривіальні вимоги зниження температури підкладинки (коли мова йде про молекулярно-променеву епітаксію), уникнення, по можливості, хаосу у просторовому розподілі легуючих (і залишкових) домішок і забезпечення їх просторових змін за відомими законами фізики і т. ін. Зупинимося лише на тих "прихованих" можливостях покращення цієї ситуації, коли позитивний результат у підвищенні термічної і радіаційної стійкості НО можна досягти тільки за рахунок оптимального вибору експлуатаційних умов, за яких буде використовуватися відповідний НО, а також маючи на увазі фізично обґрунтований вибір його деяких конструктивних особливостей. Продемонструємо це на деяких конкретних прикладах.

Компоненти пар Френкеля (V і I) досить рухливі у Si навіть при температурах, близьких до кріогенних, а їх ефективна взаємодія з електрично-активними домішками в експлуатаційних умовах (далеких, як правило, від $T \to 0$ К) приводить нанооб'єкти до термічної нестабільності. З іншого боку, відомо [22], що енергія формування вакансій при наявності атомів водню у Si може змінюватися на величину від 1,8 до 3,5 еВ, а цей же параметр для дивакансій змінюється у межах від 2 до 5,4 еВ. Разом з тим наявність атомів водню в Si робить його менш чутливим до тиску і при значних концентраціях може повністю пригнітити тенденцію утворення додаткових вакансій, що буде робити матеріал (чи прилад, створений на його основі) термічно більш стабільним.

Як показано в роботі [23], свинець, на відміну від інших ізовалентних домішок у Si, не приймає безпосередньої участі в утворенні електрично-активних радіаційних дефектів. Але легування кремнію свинцем призводить до зменшення ефективності накопичення основного радіаційного дефекту в кремнії – комплексу VO (A-центрів), а також до сповільнення накопичення радіаційних дефектів (C_iC_s у 7 ÷ 13 разів і VO – на 20 ÷ 25 %) при електронному опроміненні. Крім цього, легування кремнію свинцем підвищує час життя неосновних носіїв, не впливаючи помітно на розсіяння носіїв струму. Усі ці результати можна використати, як показано в [23], для підвищення радіаційної стійкості нанооб'єктів, створюваних на основі кремнію.

І нарешті, чи не найбільш важливий резерв, який, на наш погляд, використовується в нанотехнології ще далеко не в повному обсязі, – це механічні напруження. По-перше, працюючи з гетероструктурами, позбутися механічних напружень (~ ГПа) в принципі неможливо. По-друге, зміна зонної структури (у всякому випадку багатодолинних напівпровідників) під впливом направлених тисків досліджена як теоретично, так і експериментально досить повно [24, 25], що створює досить сприятливі умови для постановки задачі щодо їх практичного використання в нанотехнології. Продемонструємо це на прикладі надґраток, які складаються з шарів з різною шириною забороненої зони. Враховуючи те, що розтяг шарів, створюваних на основі багатодолинних напівпровідників, в латеральній площині приводить до стиску в напрямку нормалі до них (і навпаки), пари для шарів необхідно підбирати так, щоб умови для проходження електричного струму в напрямку осі НҐ (тобто, вздовж нормалі до шарів) тільки покращувалися.

Автором [26] показано, що підвищення температури опромінення електронами (E = 2 МеВ при інтенсивності $5 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}с^{-1}$) в інтервалі 20 ÷ 400 °С підвищує ефективність уведення мультивакансійних фосфор - чи кисневмісних радіаційних дефектів, що , у свою чергу, може приводити до підвищення радіаційної стійкості n-Si, оскільки на утворення кластерів PV_2, V_2O, V_2O_2 і V_3O витрачається у 2 чи 3 рази більше нерівноважних вакансій, ніж при утворенні E- чи A-центрів.

Радіаційну стійкість Si підвищує легування домішкою Sn: за рахунок утворення комплексів SnC [27], а також шляхом легування кремнію, вирощеного методом Чохральського, домішкою

Таблиця 1

Кластери в опромінених кристалах Cz-Si і FZ-Si

№ п/п	Енергетичне положення, еВ	Матеріал, що опромінювався	Енергія частинок чи γ-квантів, МеВ	Вигляд кластера(ів), їх концентрація	Температура відпалу (°C)	Джерело
1.	E_c – 0,30	p-Si<B> → n-Si (при опромін. конверт. в n-Si)	Електрони з E ~ 1 МеВ, доза ~10^{17}см$^{-2}$	$N_{РД}$≅1,5·10^{14}см$^{-3}$ N_B≈9,5·10^{13}см$^{-3}$		[34]
2.	E_c – 0,29 ± 0,01 E_c – 0,61 ± 0,02	Cz n-Si<Sn>	Протони з E = 61 МеВ		Ці пастки для e^- дисоціюють при T < 120°C	[35]
3.	E_c – 0,214 E_c – 0,501	FZ n-Si<Sn> N_{Sn} ~ 10^{18} см$^{-2}$	Електрони з E ~ 2 МеВ	SnV		[36]
4.	E_c – 0,17 E_c – (0,15 ÷ 0,16) E_c – (0,19 ÷ 0,20)	n-Si	γ-кванти ^{60}Co	VO C_iO_i		[37]
5.	Глибокі пастки для носіїв	Si		V_2H_2 - акцептор V_2H - амфотер.		[8]
6.		Високочистий n-Si	Імплантація іонів Er^+ і O^+ з послід.ТВ	ErO_n $n \geq 4$		[10]
7.	Акцептор E_c – 0,06	Cz n-Si		VO_2 - бістабільн. VO_2^* - метастаб.		[38]
8.	E_c – 0,11 E_c – 0,13 E_c – 0,18 } в n-Si E_V + 0,43 E_V + 0,24 E_V + 0,36 E_V + 0,53 } в p-Si	Cz n-Si<P> Cz p-Si<B>	β-частинки малої інтенсивності з E = 0,20 МеВ і E = 0,93 МеВ	C_i, C_iC_s і/або VO в n-Si V, B, C_iO_i, V_2OC в p-Si		[39]
9.	E_V + 0,22	Cz p-Si<B> N_B≈ 6·10^{13} см$^{-3}$	Опромін. електрон. з E = 8 МеВ при 300 К	Відпал V_2 приводить до появи B_SV_2	В інтервалі (360 ÷ 440) °C	[40]
10.	E_V + 0,16 E_V + 0,21 E_V + 0,27 E_V + 0,31	Cz n-Si	Швидкі електрони $T_{опр.}$=340 ÷770 К	VO_2		[41]
11.	E_c – (0,21 ÷ 0,27)	n-Si <Er> p-Si	Опромін. електронами			[42]
12.	E_c – 0,25	Cz p-Si<B> 6·10^{13}≤ N_B≤2·10^{15}		B_iO_i	~175 °C	[43]
13.		Опром. (100) Si іонами Si^+	Іони Si^+ мали E=20 кеВ, доза ~ 10^{14} см$^{-2}$	BSi_i	Перший ТВ 815 °C, 5 хв. Після повторного ТВ при 815 і 1000 °C від 10 сек до 16 год з'являються комплекси	[44]
14.	E_c – 0,45 E_c – 0,37 E_V + 0,23	Гідрогенізов. n-Si<P> N_0~(0,5÷1)·10^{18}см$^{-3}$ N_c ≤ 10^{16} см$^{-3}$	Опромін.електр. e^- з E = 6 МеВ, доза 5·10^{12}см$^{-2}$	VO, V_2, C_iO_i; VO+H_x→VOH_x; V_2+H_x→ V_2H_x		[45]

германію [28].

Із приведених у роботі [29] результатів випливає, що існує можливість підвищити у декілька разів радіаційну стійкість Cz-Si за рахунок нетривалого ТВ (≤ 1 год.) при 450 ^{o}C.

Досліджуючи кристали p-Si ($n_p \approx 3 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$) і n-Si ($n_e \approx 2 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$), вирощені методом зонної плавки, на радіаційну стійкість, автори [30] показали, що за інших рівних умов FZ p-Si більш радіаційно стійкий, ніж n-Si.

Термостійкість Cz-Si виявилося можливим підвищувати за рахунок зв'язування розчиненого кисню в кристалі (чи вакансій) домішкою введеного у кристал азоту [31,32] або легуючою домішкою фосфору, коли мова йде про вакансії [33].

Таблиця основних комплексів у Si та умови їх отримання зведені в табл. 1, згідно з відповідними літературними посиланнями.

IV. Рушійні сили самоорганізації при вирощуванні нанооб'єктів

Ефект самоорганізації при вирощуванні НО (типу КТ, НҐ і т. ін.) слід віднести до найбільш актуальних задач сучасної напівпровідникової нанотехнології. Саме тому автори, які ефективно працюють у цій області (див., напр., [46, 47]), приділяють належну увагу аналізу цієї проблеми. У роботі [47], зокрема, переконливо показано, що, незважаючи на значну відмінність (за геометрією) п'яти варіантів спонтанної просторової самоорганізації НО (рис. 1, [47]), об'єднуючою і спільною особливістю усіх цих варіантів є те, що рушійною силою ефекту самоорганізації є далекодіюча (у порівнянні з міжатомними відстанями у кристалі) пружна міжатомна взаємодія. Про правильність такої точки зору на рушійну силу ефекту самоорганізації нанооб'єктів свідчать численні теоретичні оцінки і багатий експериментальний досвід, накописений вченими світу на протязі майже двох десятиліть, починаючи з першої роботи 1991 р. на цю тему [48].

Але, крім необхідної передумови для прояву ефекту самоорганізації при вирощуванні НО (яку представляє собою наявність далекодіючої пружної міжатомної взаємодії), потрібне виконання конкретних(ої) умов(и), за яких (при якій) ефект самоорганізації міг би практично реалізуватися. Такою, - у всякому випадку, однією з основних достатніх умов, на наш погляд, - являється суттєва віддаленість системи від термодинамічної рівноваги. Правильність цього твердження найбільш чітко можна продемонструвати на прикладі появи комірок Бенара у тонкому шарі рідини, перепад температури на якому досягає критичного значення ΔT_c, що детально розглянуто в монографіях [49] і [50] при дослідженні особливостей теплової конвекції як прототипу явища самоорганізації у фізиці.

Якщо верхня (T_1) і нижня (T_2) межа горизонтально розташованого шару рідини (наприклад, води між скляними пластинами) знаходиться при одній і тій же температурі (тобто, $T_2 - T_1 = \Delta T = 0$), то цей шар характеризується термодинамічною рівновагою. Підігріваючи цей шар рідини знизу і задаючи $T_2 - T_1 = \Delta T > 0$ (і підтримуючи цей перепад T шляхом підводу тепла), будемо перешкоджати встановленню термодинамічної рівноваги. І, отже, на фоні хаотичного руху молекул води буде проявляти себе тепловий потік знизу вверх (проти сил гравітації). Ця картина буде якісно незмінною в області малих $\Delta T > 0$, які автори [49, 50] називають зовнішнім обмеженням. Але при послідовному підвищенні значення обмеження до досягнення так званого критичного значення ΔT_c картина руху молекул в шарі рідини якісно змінюється. Рух рідини в шарі стає структурованим: шар рідини "розпадається" на так звані комірки Бенара, зображені у [49] на рис. 1.3. При цьому рух рідини в сусідніх комірках відбувається "за" і "проти" годинникової стрілки.

Враховуючи те, що комірки Бенара у звичайних лабораторних умовах мають розміри міліметрового діапазону, в той час як розмір молекул характеризується величинами ~ 10^{-8} см, то можна вважати, що в комірці Бенара знаходиться ~ 10^{21} молекул. А це, в свою чергу, означає, що така величезна кількість молекул приймає (при $\Delta T \geq \Delta T_c$) участь у корельованому русі. Але цим ще не вичерпуються дивні властивості комірок Бенара. Дійсно, при досягненні ΔT_c ми завжди отримаємо структурований рух молекул у шарі рідини. Незмінно буде повторюватись і те, що рух рідини в сусідніх комірках буде протилежно направленим. А ось рух рідини в комірці № 1 (а, отже, і у всіх інших) "за" чи "проти" годинникової стрілки при багатократно повторюваних дослідах буде проявляти себе з рівною ймовірністю. Структурованість руху рідини і протилежний напрям руху в сусідніх комірках детерміновані, але напрям руху рідини в комірці № 1 (а, отже, і у всіх інших) непередбачуваний і зовсім некерований. Адже точка ΔT_c являє собою точку, в якій (і вище неї) виникає так звана біфуркація: вище ΔT_c існує два повністю рівноправних розв'язки задачі. І, отже, лише випадок у вигляді тих чи інших незначних (і неконтрольованих) збурень під час проведення відповідного експерименту визначатиме, яким буде рух рідини в даній комірці: "за" чи "проти" годинникової стрілки.

Але, повертаючись знову до технології вирощування напівпровідникових НО, ми бачимо, що, з одного боку, цей процес необхідно проводити при температурах, по можливості, більш низьких (наближаючи процес до більш рівноважних умов), а, з іншого боку, і з врахуванням того, що самоорганізація в системі наступає тоді, коли ця система знаходиться зовсім не в рівноважних умовах, треба апелювати до найбільш прийнятної оптимізації процесу вирощування, наприклад, зарощених чи напіввільних КТ. Ця задача надзвичайно складна і, безумовно, ще дуже далека від бажаної повноти її розв'язку.

Висновки

1. Накопичений за декілька десятиліть досвід показує, що повністю електрично неактивних домішок у таких напівпровідниках як Ge і Si практично в природі не існує: у вигляді комплексів з елементами пар Френкеля (тобто з вакансіями чи міжузловими атомами) вони утворюють електрично активні центри глибокого залягання донорного і акцепторного типів.

2. Термічна і радіаційна нестійкість напівпровідникових тонких шарів пов'язана з генерацією в їх об'ємі при опроміненні α, β і γ-радіацією первинних РД, що мають досить високу рухливість навіть при температурах близьких до кріогенних, а також характеризуються здатністю утворювати електрично активні комплекси з атомами легуючих і фонових домішок (типу кисню чи вуглецю в Ge і Si), що призводить до зміни концентрації носіїв заряду та їх рухливості.

3. Неоднорідність розподілу речовини і механічних напружень в наносистемах суттєво підвищує їх термічну і радіаційну нестійкість.

4. Основні шляхи до підвищення термічної і радіаційної стійкості як об'ємних кристалів, так і тонких напівпровідникових шарів, зводяться до зниження концентрації первинних РД, що мають високі рухливості (завдяки зв'язування їх в малорухливі комплекси), а також створення внутрішніх гетеруючих стоків для них.

5. Предметом особливої турботи нанотехнологів має бути розробка найбільш оптимізованих шляхів реалізації ефекту самоорганізації при вирощуванні НО у вигляді КТ, які забезпечували б мінімальний розкид останніх за розміром і формою, а також гарантували б необхідну структурованість у їх розміщенні на площині чи в об'ємі.

[1] *Розгляд інших кристалів (наприклад, InAs, GaAs), при потребі, буде відмічатися.*

[1] П.И. Баранский, А.К. Семенюк. Изменение градиентов удельного сопротивления в n- и p-Ge под влиянием γ-радиации // *ФТП,* **1**(8), сс. 1150-1154 (1967).

[2] C. Herring, N.M. Johnson , van de C.G. Walle. Energy levels of isolated hydrogen in Si // *Phys. Rev. B.* **64**pp. 125209 (27), (2001).

[3] M. Gharaiben , S. K. Estreicher, P.A. Fedders , P. Ordejón. Self-interstitial-hydrogen complexes in Si // *Phys. Rev.* B. **64**, pp. 235211 (7) (2001).

[4] M. Suezawa. Formation of defect complexes by electron-irradiation of hydrogenated crystalline silicon // *Phys. Rev.* B. **63**, pp. 035201 (7) (20000.

[5] E.E. Chen, M. Stavola, W.B. Fowle.r Orto- and para O-H_2 complexes in silicon // *Phys. Rev.* B. **65**, pp. 245208 (9) (2002).

[6] В.В. Болотов, Г.Н. Камаев, А.В. Носков, С.А. Черняев, В.Е. Росликов. Влияние состояния водорода в решетке на эффективность введения донорных центров в кислородсодержащем Si // *ФТП*, **40**(В. 2), сс. 129-132.2006.

[7] E.V. Monakhov, A. Ulyashin, G. Alfieri, A.Yu. Kuznetsov, B.S. Avset , B.G. Svensson. Divacancy annealing in Si: Influence of hydrogen // *Phys. Rev.* B. **69**, pp. 153202 (4), (2004).

[8] J. Coutinho, V.J.B. Torres , R. Jones , S. Öberg , P.R. Briddon. Electronic structure of divacancy-hydrogen complexes in silicon // *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, pp. S2809-S2814 (2003).

[9] J.U. Sachse , J. Weber , H. Lemke. Deep-level transient spectroscopy of Pd-H-complexes in silicon // *Phys. Rev. B.* **61,** pp. 1924-1934 (2000).

[10] О.В. Александров, А.О. Захарьин, Н.А. Соболев , Ю.А. Николаев. Влияние электрически неактивных примесей на образование донорных центров в слоях Si, имплантированных эрбием // *ФТП,* **34**(5). сс. 526-529 (2000).

[11] В.В. Воронков , 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*, **44**(4), сс. 700-704 (2002).

[12] М.В. Меженный, М. Г. Мильвидский, В.Я. Резник. Особенности генерации и движения дислокаций в монокристаллах Si, легированных азотом // *ФТТ,* **44**(7), сс. 1224-1229 (2002).

[13] В.В. Воронков, А.В. Батунина, Г.И. Воронкова , М.Г. Мильвидский. Генерация мелких азотно-кислородных доноров как метод исследования диффузии азота в кремнии // *ФТТ,* **46**(7), сс. 1174-1179 (2004).

[14] H. Kageshima, A. Taguchi, K. Wada. Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si // *Appl. Phys. Lett.* **76**(25), pp. 3718-3720 (2000).

[15] H. Sawada, K. Kawakami. First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon // *Phys. Rev.* B. **62**, pp. 1851–1858 (2000).

[16] R. Jones, I. Hahn , J.P. Goss , P.R. Briddon , S. Öberg. Structure and Electronic Properties of Nitrogen Defects in Silicon // *Solid State Phenomena*. **95-96**, – pp. 93-98 (2004).

[17] G.I. Voronkova, A.V. Batunina, L. Moiraghi, V.V. Voronkov, R. Falster , M.G. Milvidski. Deep level generation in nitrogen-doped float-zoned silicon // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B.* **253**. pp. 217-221 (2006).

[18] W. Jung , A. Misiuk, D. Yang. Effect of high pressure annealing on electrical properties of nitrogen and germanium doped silicon // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* B. **253**, pp. 214-216 (2006).

[19] H.E. Wagner , H.Ch. Alt, W. v. Ammon, F. Bittersberger, A. Huber, L.Koester N-O related shallow donors in silicon: Stoichiometry investigations // *Appl. Phys. Lett.* **91**, pp. 152102 (3) (2007).

[20] N. Fujita, R. Jones , S. Öberg , P.R. Briddon First-principles study on the local vibrational modes of nitrogen-oxygen defects in silicon // *Physica B: Condensed Matter.*, **401-402**. pp. 159-162 (2007).

[21] H.Ch. Alt , H.E. Wagner, W.V. Ammon , F. Bittersberger , A. Huber , L. Koester Chemical composition of nitrogen-oxygen shallow donor complexes in silicon // *Physica B: Condensed Matter.* **401-402**, pp. 130-133 (2007).

[22] В.Г. Заводинский , А.А. Гниденко , А. Мисюк , Я. Бак-Мисюк. Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии // *ФТП*, **38**(11), сс. 1281-1284 (2004).

[23] В.В. Войтович. Вплив ізовалентної домішки свинцю на термічне та радіаційне дефектоутворення в кремнії. Автореф. канд. дис. Київ. 20 с. (2005).

[24] Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках (под ред. П. И. Баранского). Наукова думка, Київ. 270 с. (1977).

[25] П.И. Баранский. Нетрадиционные механизмы пьезосопротивления в одноосно деформированных многодолинных полупроводниках // *Неорг. матер.*, **33** (2), сс. 147-152 (1997).

[26] Т.А. Пагава. Влияние температуры облучения на эффективность введения мультивакансионных дефектов в кристаллах n Si // *ФТП*, **40**(8), сс. 919-921 (2006).

[27] E.V. Lavrov M. Fanciulli, M. Kaukonen, R. Jones, P.R. Briddon. Carbon-tin defects in silicon // *Phys. Rev. B*, **64**, pp. 125212 (5) (2001).

[28] А.П. Долголенко, Г.П. Гайдар, М.Д. Варенцов, П.Г. Литовченко. Влияние примеси германия на радиационную стойкость кремния с высокой концентрацией кислорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, сс. 28-36**2,** 2008.

[29] Ф.П. Коршунов, И.Г. Марченко, Н.Е. Жданович. Обусловленные электронным облучением изменения электрических характеристик структур с p-n переходами на тянутом кремнии, прошедших предварительную термообработку при температуре 400 ÷ 550 °C // *Актуальные проблемы ФТТ*, сс. 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*, **10**(4), pp. 9-14 (2007).

[31] D.R. Yang , H.J. Wang , X. Yu , X.Y. Ma , D.L. Que. Thermal Stability of Oxygen Precipitates in Nitrogen-Doped Czochralski silicon // *Solid State Phenomena*, **95-96**, pp. 111-116 (2004).

[32] F.S. Karoui, A. Karoui, G.A. Rozgonyi, M. Hourai, K. Sueoka. Characterization of Nucleation Sites in Nitrogen Doped Czochralski Silicon by Density Functional Theory and Molecular Mechanics // *Solid State Phenomena.* **95-96**. pp. 99-104 (2004).

[33] A.R. Peaker, V.P. Markevich, F.D. Auret, L. Dobaczewski, N. Abrosimov. The vacancy-donor pair in unstrained Si, Ge and SiGe alloys // *J. of Phys. Condensed Matter*., **17**(22), pp. S2293-S2302 (2005).

[34] H. Matsuura, Y. Uchida, N. Nagai, T. Hisamatsu, T. Aburaya, S. Matsuda. 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.* **76**(15), pp. 2092-2094 (2000).

[35] E. Simoen, C. Claeys , V.B. Neimash, A. Kraitchinskii, N. Krasko, O. Puzenko, A. Blondeel, P. Clauws. Deep levels in high-energy proton-irradiated tin-doped n-type Cz-Si // *Appl. Phys. Lett.* **76**(20), pp. 2838-2840 (2000).

[36] A.N. Larsen, J.J. Goubet, P. Mejlholm, Sherman J. Christensen, M. Fanciulli, H.P. Gunnlaugsson , G. Weyer, J. W. Petersen, A. Resende, M. Kaukonen, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, B.G. Svensson , J.L. Lindström, S. Dannefaer. Tin-vacancy acceptor levels in electron irradiated n-type silicon // *Phys. Rev. B.* **62**, pp. 4535-4544 (2000).

[37] L.F. Makarenko. Re-evaluation of energy levels of oxygen-vacancy complex in n-type silicon crystals: I. Weak compensation // *Semicond. Sci. and Technol*, **16**(7), pp. 619-630 (2001).

[38] Л.И. Мурин, В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, L. Dobaczewski. Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансия–два атома кислорода в Si // *ФТП*, **40(**11), сс. 1316-1320 (2006).

[39] М.В. Бадылевич, И.В. Блохин, Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, С.В. Карцев, Н.Ю. Сучкова, М.Ю. Толотаев. Немонотонные изменения концентрации радиационных дефектов донорного и акцепторного типов в Si, индуцируемые потоками β-частиц малой интенсивности // *ФТП*, **40**(12), сс. 1409-1411 (2006).

[40] Т.А. Пагава. Особенности отжига радиационных дефектов в облученных кристаллах p-Si // *ФТП*, **41**(6), сс. 651-653 (2007).

[41] Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев, Л.И. Мурин, В.П. Маркевич, С.Б. Ластовский. Радиационные дефекты с глубокими уровнями в кремниевых p-n-структурах, облученных быстрыми электронами при 340 ÷ 770 К // *Актуальные проблемы ФТТ.* – сс. 56–58. (*В сб.: Докл. Международ. конф. 23–26 октября 2007 г. Минск: Изд. БГУ. – 2007. – Т.* **2**. *– 444 с.*).

[42] О.В. Белова, В.Н. Шабанов, А.Л. Касаткин, О.А. Кузнецов, А.Н. Яблонский, М.В. Кузнецов, В. П. Кузнецов, А.В. Корнаухов, Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник. Электрофизические свойства слоев Si<Er>/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии // *ФТП*, **42**(В. 2), сс. 136-140 (2008).

[43] L. Vines, E.V. Monakhov, A.Yu. Kusnetsov, R. Kozłowski, P. Kaminski, B.G. Svensson. Formation and origin of dominating electron trap in irradiated p-type Si // *Phys. Rev. B.*, **77(**8), pp. 085205 (7) (2008).

[44] S. Boninelli, S. Mirabella, E. Bruno, F. Priolo, F. Cristiano , A. Claverie , De D. Salvador, G. Bisognin, E. Napolitani. Evolution of born-interstitial clusters in crystalline Si studied by transmission electron microscopy // *Appl. Phys. Lett.* **91**(3), pp. 031905 (3) (2007).

[45] J.H. Bleka, I. Pintilie, E.V. Monakhov, B.S. Avset, B.G. Svensson. Rapid annealing of the vacancy-oxygen center and the divacancy center by diffusing hydrogen in silicon // *Phys. Rev.* B. 77(7), pp. 073206 (4) (2008).

[46] N.N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kirstaedter, O. Schmidt, R. Heitz, J. Böhrer, D. Bimberg, V.M. Ustinov , V.A. Shchukin, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, S. Zaitsev, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, S.S. Ruvimov , A.O. Kosogov , P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich. Ordered arrays of quantum dots: Formation, electronic spectra, relaxation phenomena, lasing // *Solid-State Electronics*, **40**(1-8), pp. 785-798 (19960.

[47] V.A. Shchukin. Bimberg Dieter. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // *Reviews of Modern Physics.* **71**(4), pp. 1125-1171 (1999).

[48] R. Nötzel, N.N. Ledentsov, L. Däweritz, M. Hohenstein, K. Ploog. Direct synthesis of corrugated superlattices on non-(100)-oriented surfaces // *Phys. Rev. Lett.* **67**, 27. pp. 3812-3815 (1991).

[49] Г. Николис, И. Пригожин. *Познание сложного.* Мир, М. (1990).

[50] И. Пригожин, И. Стенгерс. *Время, хаос, квант (к решению парадокса времени).* Издательская группа “Прогресс”, М. 267 с. (1994).

P. I. Baranskii[1], G. P. Gaidar[2]

Radiation and Thermal Hardness of Thin Layers, Heterosystems and Nanostructures Which Produced on the Basis of Elementary Semiconductors and Semiconductor Compounds

[1]V. E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine,
Prospect Nauky, 41, 03680, Kyiv, Ukraine
[2]Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,
Prospect Nauky, 47, 03680, Kyiv, Ukraine. E-mail: gaidar@kinr.kiev.ua

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.