

УДК 621.315.592

## Атомные процессы в полупроводниковых кристаллах

© Л.С. Смирнов

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 1 марта 2001 г.)

Приведен исторический обзор становления под общим руководством и при участии Анатолия Васильевича Ржанова нового направления радиационной физики и технологии полупроводников. Направления, давшего массу практических приложений, но главное, заставившего коренным образом пересмотреть устоявшиеся ранее представления о реакциях в полупроводниковых кристаллах на основе данных о подвижной, подверженной внешним воздействиям, дефектно-примесной подсистеме. Развитые положения — база для рассмотрения процессов на атомарном уровне, особенно при формировании и модификации активных кластеров и нанобъектов.

В данной статье, посвященной памяти Анатолия Васильевича Ржанова, будет рассказано об истории становления и развития перспективного направления — радиационной физики и технологии полупроводников — одного из базовых, которым известен и гордится наш институт. Как научный лидер крупного коллектива, Анатолий Васильевич оказал решающее влияние на проблему в целом, а в таких ее разделах, как влияние ускоренных частиц на свойства поверхности полупроводников и гетерограниц, легирование тонких слоев ионным внедрением, снятие неравновесности кристаллов радиацией, создание метастабильных состояний импульсными обработками, он выступал как инициатор и активный соавтор.

Наблюдая действие излучений на полупроводники, исследователи столкнулись с массой неожиданных, кажущихся противоречивыми эффектов, связанных не столь с возбуждением электронной подсистемы, как с генерацией дефектов кристаллической структуры и последующей модификацией всех основных характеристик объектов. Многообразие и разброс экспериментальных данных в различных, особенно многокомпонентных, полупроводниках был настолько велик, что мы "утонули" бы в них, ограничившись положительными достижениями в некоторых частных случаях. Оглядываясь назад, я с большой благодарностью вспоминаю, с какой настойчивостью и тактом Анатолий Васильевич "переводил" нас на кремний, считая, что, лишь работая с предельно чистым и совершенным по структуре материалом, можно создать адекватные модели и фундамент перспективных технологических приемов микро- и наноэлектроники.

Когда в середине века были поставлены задачи создания "атомных" полупроводниковых батарей и легирования кристаллов с помощью облучения частицами, многим казалось, что они будут решены без большого труда, поскольку основы физики твердого тела хорошо разработаны.

Действительность оказалась намного сложнее и интереснее — потребовались десятилетия для создания четких представлений о радиационных процессах в кристаллах. Реальные кристаллы с их неравновесностью,

с большим содержанием побочных примесей доставили много хлопот экспериментаторам, потребовали разработки исследовательских методик, перехода на новый материаловедческий уровень.

Современные представления развивались довольно медленно. Причин этому много, но главные, по нашему мнению, две.

Первая — прочно устоявшееся, ошибочное представление о малой подвижности элементарных точечных дефектов — вакансий (пустых узлов кристаллической решетки) и межузельных атомов (атомов, выбитых из узлов).

Вторая — "механический" перенос представлений о доминирующей роли электронных возбуждений из науки и техники диэлектриков на полупроводники.

Ситуация оказалась столь напряженной и "загадочной", что международные конференции 60–80-х годов по физике полупроводников шли под лозунгами "ваканионный парадокс" и "тайна межузельных атомов".

Наиболее трудными были первые шаги, связанные с обоснованием гипотезы о доминирующей роли в процессах образования активных центров в кристаллах под действием радиации вторичных реакций между атомами, выбитыми излучением из узлов кристаллической решетки (межузельными атомами), и вакансиями между собой и с ранее существовавшими несовершенствами (примесями, дислокациями, границами фаз, термодфектами, треками тяжелых частиц). Комплексообразование объясняло причину появления при облучении спектра новых активных центров — отсюда изменения электрических, фотоэлектрических, оптических, люминесцентных и механических характеристик кристаллов, но предполагало высокую подвижность межузельных атомов и вакансий даже при комнатной температуре и ниже, а это противоречило всей совокупности традиционных построений физики твердого тела, особенно данным по термическим обработкам материалов. Многие искали причину в различии подвижности вакансий, генерированных теплом и радиацией. Оказалась верной наша точка зрения, согласно которой вакансии независимо от способа их генера-

ции ничем не отличаются друг от друга, но прежние представления о их подвижности были ошибочны — в таких кристаллах, как кристаллы кремния, германия и многих других, вакансии находятся в свободном состоянии лишь во время перехода из одной ловушки-комплекса в другую, а их энергии миграции составляют всего несколько десятых долей электронвольта и резко зависят от зарядовых состояний. Именно это обстоятельство и создавало иллюзию о малой подвижности вакансий, что вело к серьезным ошибкам и ложным построениям.

Не менее драматично развивались представления о роли второго компонента пары Френкеля — межузельном атоме. Еще большая подвижность межузельных атомов, нейтральность, относительно малая активность межузельных комплексов обуславливали многолетнюю проблему "ненаблюдаемости" продуктов реакции с ними. Нами широко исследовано взаимодействие межузельных атомов с дислокациями и границами раздела, объяснен эффект вытеснения примесей из узлов межузельными атомами матрицы, электронная микроскопия позволила наблюдать их ассоциации. Межузельные атомы "стали" такими же полноправными партнерами во вторичных радиационных процессах, как и вакансии; ореол таинственности вокруг них, порожденный недостатком знаний, исчез.

Пожалуй, это были наиболее трудные и противоречивые ситуации и выходы из них. Были и другие. Только открытие роли энергетических барьеров комплексобразования, аннигиляции пар Френкеля на центрах, зависимости всех энергетических параметров и подвижности точечных несовершенств от их зарядового состояния (которое в свою очередь является функцией условий облучения и температуры) позволили создать сначала качественные, а затем, в некоторых частных случаях, количественные модели радиационных процессов.

Все вышесказанное относится к структурным перестройкам кристаллов, захватывающим всего несколько атомов; размеры генерируемых облучением активных центров не позволяют, чаще всего, наблюдать их непосредственно. Только применение комплекса взаимодополняющих известных ранее и вновь разрабатываемых методик могло дать и дало достаточно полную информацию о свойствах этих первичных и вторичных, подвижных и стабильных дефектов и дефектно-примесных ассоциаций. Трудно даже перечислить все методики, применение которых оказалось необходимым для решения поставленных проблем: исследования электропроводности и эффекта Холла, ИК спектроскопия, исследования люминесценции, электронного парамагнитного резонанса, фотопроводимости; емкостная спектроскопия глубоких уровней, исследования обратного рассеяния и каналирования легких частиц, микротвердости; электронная микроскопия и т.д.

В настоящее время мы имеем направление, родившееся на стыке физики твердого тела, физики и химии полупроводников и атомной физики. Это направление

с мощным фундаментом теории радиационных модификаций и приемов создания метастабильных систем имеет массу практических приложений: ионная имплантация; импульсная обработка материалов (Государственная премия, 1988); ионный синтез; введение активных центров — особенно методом высокотемпературного облучения; создание разупорядоченных систем; радиационно-ускоренная диффузия; управление свойствами системы металл-диэлектрик-полупроводник; легирование материалов путем осуществления ядерных реакций; повышение стабильности материалов и приборов.

Оригинальные экспериментальные результаты и обобщение материала опубликованы в нескольких коллективных монографиях [1–5], переизданных на иностранных языках. Актуальность всех поднятых проблем продолжает расти по мере накопления знаний о реальных кристаллах и ужесточения требований к приборным и технологическим разработкам.

Вышеназванные принципиальные факты коренным образом изменили традиционные взгляды на реакции в кристаллах с участием элементарных дефектов структуры. Модификация дефектно-примесной подсистемы в полупроводниках стала важным полем исследований и технологического поиска.

Мы считаем, что насущной задачей сегодня является распространение результатов радиационной физики полупроводников на широкий круг проблем физики реальных кристаллических тел. Это требует глубоких теоретических разработок и постоянного совершенствования эксперимента. Назову две из них, имеющих сложную предысторию и наиболее общий характер.

Первая — диффузия в кристаллах. Если экспериментально наблюдаемые точечные дефекты подвижны уже при низких температурах, то можно думать, что и любой примесный атом в междоузлии и любая элементарная "конструкция" его с вакансиями или собственными межузельными атомами (примесный атом в узле решетки это тоже атом в ловушке!) будут относительно подвижны. И тогда процесс диффузии есть результат повторяющихся актов захвата и распада комплексов-ловушек, стимулированных теплом. Отсюда резкая зависимость "итога" диффузии от наличия контролируемых и особенно "неконтролируемых" потенциальных партнеров комплексобразования; зависимости от химической активности диффузанта и зарядовых состояний компонентов реакций. На практике здесь большие трудности, связанные с тем, что исходный примесно-дефектный состав кристалла, как правило, плохо известен, да и одна и та же примесь участвует в наборе различных центров захвата, а также с тем, что энергетические параметры дефектно-примесных реакций зависят от условий опыта.

Так сложны диффузионные процессы в реальных объектах, так трудно заглянуть в их "интимную" жизнь, но так устроен кристалл! Отсюда — требования к чистоте эксперимента и учет относительности модельных построений.

Вторая проблема — неравновесность дефектно-примесной подсистемы. Дело в том, что кристаллы, особенно синтетические, в условиях рабочих и технологических температур оказываются в неустойчивом состоянии: их дефектно-примесная подсистема перестраивается (модифицируется) при генерации радиацией подвижных точечных дефектов, стремясь к более равновесному состоянию. Эффект тем сильнее, чем больше отклонена от равновесия исходная подсистема матрицы. Кинетика перехода зависит как от исходных параметров, так и новых условий: температуры, темпа генерации дефектов, уровня ионизации. Процесс имеет общий характер для всех твердых тел, даже таких, предельно чистых и совершенных, как полупроводниковый кремний новых поколений. Вот иллюстрация сказанного на примере легированного кремния. Равновесная растворимость примесей резко падает при переходе к "рабочим" условиям и кристаллы кремния оказываются перенасыщенными даже при слабом легировании. Перенасыщение снимается радиацией, примесно-дефектная подсистема стремится к равновесию при данных новых условиях; переход довольно сложен, так как в процесс вовлечены не только легирующая примесь, но и весь набор примесей, а также границы кристалла и вся "предыстория" механических и химических обработок.

Так устроен реальный полупроводниковый кристалл, так сложно идут в нем процессы на атомном уровне, понимание которых — это задача многих тел, наделенных к тому же индивидуальными качествами. Именно поэтому корректировка традиционных представлений о реакциях в кристаллах встречает вязкое сопротивление. Здесь уместно привести такой простой (радиационный) пример. Было доказано, что энергия образования пары Френеля ( $E_d$ ) резко (в разы) падает с повышением температуры облучаемых объектов, что связано с "раскачкой" кристаллической решетки и "коллективным" механизмом первичного акта. Однако в большинстве экспериментов и сегодня авторы упрямо считают энергию  $E_d$  константой, хотя работают в широком диапазоне температур. Эта ошибка становится принципиальной при попытках разработки количественных моделей ионной имплантации или трансмутационного легирования.

Технологические возможности радиационных методов в применении к полупроводниковым кристаллам и структурам велики, можно сказать, что их использование лишь начинается. В литературе уже появился термин "инженерия дефектов", под которым скрывается неравновесная модификация дефектно-примесной подсистемы с целью получения нового качества кристалла, структуры или приборов путем формирования "нужных" активных центров или нанокластеров. Особенно интересных результатов следует ожидать при формировании радиационными методами систем с нанообъектами; конечно, это требует нового витка исследований, повышения общего уровня технологии, разработки новых методик и приемов. В этом мы видим продолжение осуществления идей и принципов А.В. Ржанова по созданию элементной базы твердотельной электроники нового поколения.

## Список литературы

- [1] В.В. Болотов, А.И. Васильев, Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, В.И. Попов, Л.С. Смирнов, В.Ф. Стась. *Физические процессы в облученных полупроводниках* (Новосибирск, Наука, 1977).
- [2] Л.С. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась, В.А. Харченко. *Легирование полупроводников путем ядерных реакций* (Новосибирск, Наука, 1981).
- [3] В.В. Болотов, А.И. Васильев, А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Н.Б. Придачин, Л.С. Смирнов, В.Ф. Стась. *Вопросы радиационной технологии полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1980).
- [4] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. *Импульсный отжиг полупроводниковых материалов* (М., Наука, 1982).
- [5] А.Л. Асеев, Л.И. Федина, Д. Хезль, Х. Барч. *Скопление междоузельных атомов в кремнии и германии* (Новосибирск, Наука, 1991).

Редактор Т.А. Полянская

## Atomic processes in semiconductor crystals

L.S. Smirnov

Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** The paper gives a historical review of founding a new trend of investigation — radiation physics and semiconductor technology — under the general guidance (and with participation) of Anatoly Vasilievich Rzhanov. This trend has provided a great deal of practical applications, and what is of major importance, led to a radical revision of earlier concepts of reactions in semiconductor crystals on the basis of data obtained for a mobile, susceptible to external effects impurity subsystem. Developed principles are the basis for studying processes on atomic level particularly during formation and modification of active clusters and nanoobjects.