

УДК 539.124.6

ПРИМЕНЕНИЕ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДЫ, КОНЦЕНТРАЦИЙ И
РАЗМЕРОВ НАНООБЪЕКТОВ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ, ДЕФЕКТНЫХ
МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ

Графугин В.И., Прокопьев Е.П.

¹ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики им.

А.И.Алиханова, ул. Б.Черемушкинская,25, 117218, Москва, Россия

²ОИЯИ

e-mail: eprokopiev@mail.ru

Показано, что одним из эффективных методов определения размеров нанобъектов (вакансий, вакансионных кластеров), свободных объемов пор, полостей, пустот, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в пористых системах и некоторых дефектных материалах и особенно наноматериалах является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Дан краткий обзор экспериментальных исследований нанодефектов в кварце, порошках кварца, пористом кремнии, кремнии и металлах и сплавах, облученных протонами. Особое внимание уделено методу пучковой позитронной спектроскопии.

Позитроника, включающая также в свой состав и позитронную аннигиляционную спектроскопию (ПАС) (см., например, [1-43]), позволяет определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра (нанобъекты пустоты). Она включает в себя в основном три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [1-3,14,15].

Ниже рассматриваются методы определения размеров нанобъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанобъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах и дефектных твердых телах на примере

пористого кремния и пластин кремния, облученных протонами, на основе теоретических представлений, развитых в [1-3,13,14].

*Экспериментальные методы позитронной спектроскопии
материалов. Теория методов*

Методика ПАС основана на изучении особенностей аннигиляции позитронов. Аннигиляции позитронов (e^+) в веществе происходит в результате квазисвободных соударений с электронами среды, либо из связанных состояний. В зависимости от свойств среды преобладает тот или иной механизм. При возникновении связанного состояния может образовываться атом позитрония (Ps). Большой интерес для решения многих физико-химических задач представляют наблюдения образования и гибели позитрония.

Позитроний - простейший водородоподобный атом, в котором протон замещен позитроном. Приведенная масса Ps вдвое меньше водородной и, соответственно, потенциал ионизации также вдвое меньше (6,77 эВ), а борковский радиус вдвое больше (1,06 Å). В зависимости от взаимной ориентации спинов электрона и позитрона существует два основных состояния позитрония:

1. триплетный или орто-позитроний ($o-Ps$) с параллельным направлением спинов, распадающийся на три гамма кванта; время жизни τ_t^0 свободного атома $o-Ps$ равно $\tau_t^0 = 1.4 \cdot 10^{-7}$ с; вероятность I_t образования $o-Ps$ составляет $\frac{3}{4}$ от суммарной вероятности образования Ps ,
2. синглетный или пара-позитроний ($p-Ps$) с антипараллельными спинами, распадающийся на два гамма кванта; время жизни τ_s^0 свободного атома $p-Ps$ с $1.25 \cdot 10^{-10}$ с; вероятность I_s образования $p-Ps$ составляет $\frac{1}{4}$ от суммарной вероятности образования Ps .

Приведенные времена характеризуют вакуумные времена жизни $o-Ps$ и $p-Ps$. В конденсированной фазе время жизни $p-Ps$ практически не меняется, а время жизни $o-Ps$ существенно (\sim в 100 раз) сокращается из-за изменения механизма его аннигиляции. В отличие от вакуума позитрон орто-позитрония аннигилирует в соударениях с молекулярными электронами, имеющими спины, направленные противоположно спину позитрона (*pick-off*-аннигиляция), что приводит к существенному (\sim в 100 раз) сокращению его времени жизни и снимает запрет на 2γ -аннигиляцию. Время жизни свободных позитронов τ_{e^+} для большинства конденсированных сред равно

$\tau_{e^+} \approx (0,3 \div 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ с.}$, а время жизни орто-позитрония зависит от свойств среды и меняется в широком диапазоне - от долей нс (водные растворы) до десятков нс (полимерные материалы).

Источники позитронов

Основным каналом получения позитронов являются радиоактивные источники (РИ) позитронов, в которых происходит реакция β -распада [1-3]. Ее схема приведена на рис.1. Атомное ядро zA испускает позитрон (он обозначается β^+) и нейтрино (на схеме β -распада нейтрино обычно не показывается) и превращается в атомное ядро $z-1A$ другого химического элемента. Причем конечное атомное ядро может оказаться в основном (испускается β_1^+) или возбужденном (испускается β_2^+) состоянии. Возбуждение атомного ядра снимается путем испускания γ -кванта. Наличие таких γ -квантов (на рис.1 обозначен γ_1) играет важную роль в методе измерения времени жизни позитронов в веществе.

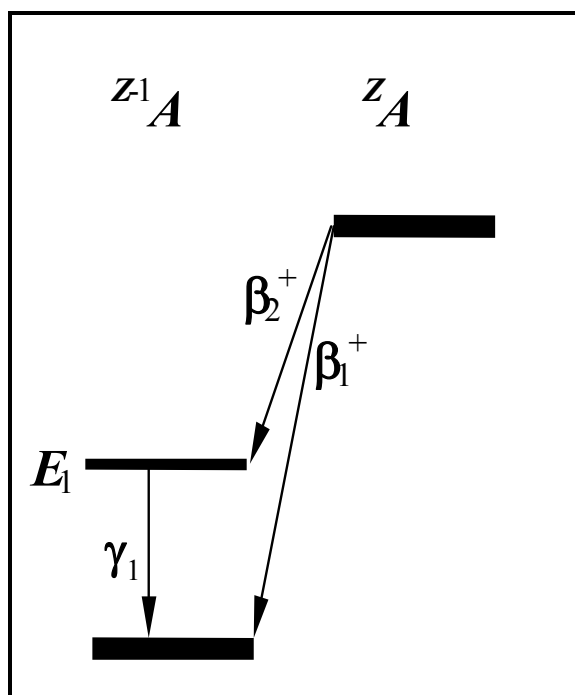


Рис.1 Схема β -распада радиоактивного источника позитронов, используемого в методе аннигиляции позитронов

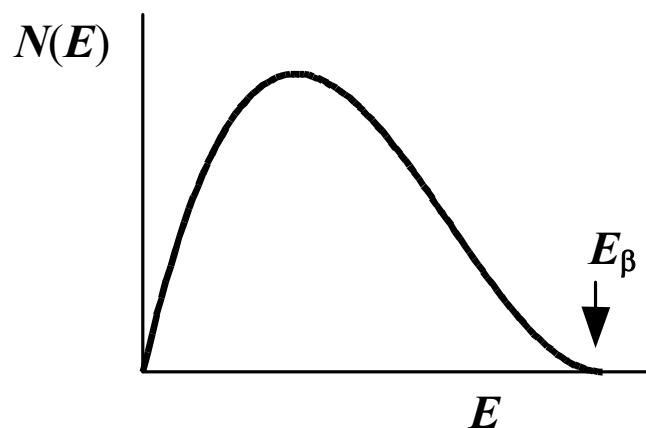


Рис.2. Форма β -спектра радиоактивного источника позитронов

В силу законов β -распада [2] позитроны имеют непрерывное распределение по энергии. Форма спектра позитронов представлена на рис.2 и определяется выражением

$$N(E) = AF(Z,E)E(E_{\beta} - E)^2, \quad (1)$$

где A - нормировочная константа; $F(Z,E)$ - функция Ферми, учитывающая взаимодействие вылетающих из атомного ядра позитронов с самим ядром; Z - заряд атомного ядра; E - кинетическая энергия позитронов; E_{β} - энергия β -распада (верхняя граница β -спектра). Значения величины E_{β} для наиболее часто используемых в методе аннигиляции позитронов радиоактивных источников представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные параметры радиоактивных источников позитронов, используемых в исследовании вещества с помощью позитронной аннигиляции

РИ	E_{β} , МэВ	%	μ , см ² /г	Период полураспада
²² Na	0,54	99,94	41,7	2,6 г.
⁶⁴ Cu	0,65	19	31,2	13 час

Ослабление пучка позитронов из РИ при прохождении вещества толщиной z происходит по экспоненциальному закону [2]

$$I_+ = I_0 \exp(-\mu\rho z), \quad (2)$$

где μ - массовый коэффициент поглощения позитронов (ослабления позитронного пучка); ρ - плотность поглощающего (ослабляющего) вещества; I_0 - интенсивность

падающего, а I_+ - прошедшего излучения. Полуэмпирическая зависимость μ от E_β имеет довольно простой вид [2]

$$\mu = 17,0E_\beta^{-1,43}. \quad (3)$$

Здесь μ в $\text{см}^2/\text{г}$, а E_β в МэВ. Видно, что массовый коэффициент поглощения позитронов из РИ не зависит от вида вещества поглотителя, а определяется только энергией β -распада.

В ряде случаев удобнее пользоваться не выражением (2), а формулой

$$I_+ = I_0 \exp(-z/l), \quad (4)$$

которая определяет длину l поглощения (ослабления) позитронов из РИ в веществе

$$l = (\mu\rho)^{-1}. \quad (5)$$

Используя выражение (5), можно показать (см. табл. 1), что пробег позитронов из радиоактивных источников в большинстве веществ составляет десятки или, в крайнем случае, сотни микрон. Таким образом, наиболее удобными во всех отношениях являются РИ позитронов на основе ^{22}Na и ^{64}Cu .

Кроме РИ с непрерывным энергетическим спектром позитронов начинают использоваться пучки монохроматических позитронов с изменяемой энергией позитронов [1-3]. Энергию позитронов в этих пучках обычно меняют в диапазоне от сотен электронвольт до десятков килоэлектронвольт в зависимости от требований конкретного эксперимента. Ускоренными позитронами облучают исследуемый образец. Так как энергия позитронов мала, то их пробеги в веществе образца составляют единицы или, в крайнем случае, десятки нанометров и, следовательно, регистрация этих позитронов позволяет получать информацию о свойствах очень тонких приповерхностных слоев твердого тела. К сожалению, в России пока отсутствуют установки для получения пучков монохроматических позитронов. Правда, в последнее время в ОИЯИ (Дубна) ведутся работы по созданию таких пучков.

Экспериментальные измерения параметров аннигиляции

позитронов в среде

Метод ВРАФ

Измерение временных характеристик аннигиляции позитронов в среде лежит в основе одного из наиболее широко распространенных методов наблюдения Ps в среде – временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ) [1-3,14]. Основное его достоинство заключается в высокой скорости набора экспериментальной информации и простоте ее анализа. Схема установки приведена на рис.3, а вид экспериментальной

установки - на рис.4. Радиоактивный источник 1, обычно Na^{22} ($T_{1/2} = 2,6$ года) с интенсивностью частиц $\sim(1-2)$ МБк., испускает позитроны, которые попадают в исследуемое вещество 2 и аннигилируют в нем. При помощи двух сцинтилляционных детекторов 3, 4 регистрируются гамма – квант с энергией 1,28 МэВ (старт – начало отсчета времени) перехода $Na^{22} \rightarrow Ne^{22} + e^+ + \gamma$ и один из гамма – квантов с энергией 0,511 МэВ, испущенных при аннигиляции позитрона (стоп-сигнал). (Позитрон и ядерный γ -квант (1,28 МэВ) испускаются практически одновременно с разницей $< 10^{-11}$ с). Оба детектора генерируют сигналы S_1 и S_2 , которые привязаны во времени к испусканию соответствующих γ -квантов. Таким образом регистрация γ -кванта (1,28 МэВ) служит сигналом попадания позитрона в среду, а γ -квант (0,51 МэВ) свидетельствует о его гибели. Интервал времени между этими событиями измеряется с помощью системы блоков наносекундной электроники, включающей детекторы нуля во временных каналах, блоки амплитудного анализа, конвертор 5, преобразующий интервал времени в амплитуду сигнала. Спектр ВРАФ регистрируется многоканальным анализатором импульсов 6. Разрешающее время аппаратуры (полная ширина на полувысоте пика мгновенных совпадений от Co^{60}) современных установок (фирма «Ortec») составляет $\sim 0,2$ нсек. Пример спектра времени жизни позитронов в полиметилметакрилате (ПММА) показан на рис.5. Он демонстрирует, что в полимерных материалах позитроны живут очень долго (до 16 нс и более), в то время как время жизни позитронов в кремнии лежит в диапазоне 0,2 - 0,3 нс.

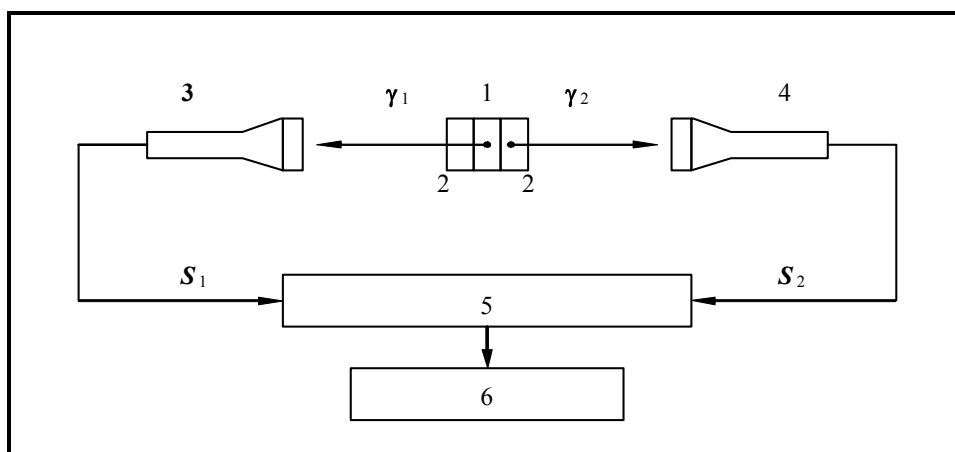


Рис.3. Схема установки для измерения времени жизни позитронов

Наблюдаемый спектр является суперпозицией нескольких спектров с различными временами жизни и может быть представлен в виде

$$N(t) = \int R(t, t_1) \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t_1/\tau_i) dt_1, \quad (6)$$

где $R(t, t_1)$ - приборная функция установки ВРАФ; n - число компонент в спектре; τ_i - время жизни позитронов в веществе; A_i - доля позитронов с этим временем жизни. Полуширина (ширина на половине высоты) приборной функции для большинства современных установок лежит в диапазоне 0,2 - 0,3 нс. Обработка спектров на ЭВМ (как правило, пользуются программой PATFIT) позволяет определить времена жизни позитронов в веществе, лежащие в диапазоне 0,1 - 30 нс, и вероятности различных каналов аннигиляции позитронов (o - Ps , p - Ps , e^+ и т.д.).



Рис.4 Вид экспериментального временного спектрометра Университета технологии (Хельсинки) (Reino Aavikko, Klaus Rytsölä, J. Nissilä, K. Saarinen. Helsinki University of Technology, Laboratory of physics, Finland)

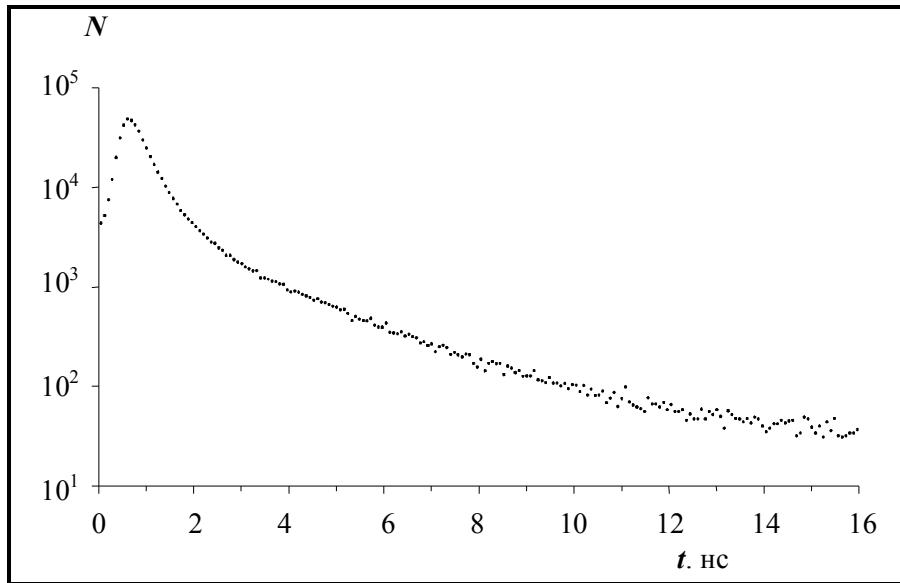


Рис.5. Спектр времени жизни позитронов в ПММА

Метод УРАФ

Метод основан на измерении углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) [1-3,13-15]. При аннигиляции электрон-позитронной пары выполняется закон сохранения зарядовой четности и энергии и импульса. Из этого следует, что при 2γ -аннигиляции покоящейся позитрон-электронной пары оба γ -кванта разлетаются в противоположных направлениях (угол разлета равен 180°) с одинаковой энергией $m_0c^2 = 0,511$ МэВ γ -квантов. Если же импульс пары p отличен от нуля, то углы (рис.6) между направлениями разлета γ -квантов будут отличаться от 180° на величину θ (в лабораторной системе координат), а их энергия уже не будет равна $0,511$ МэВ. Диапазон изменения угла θ очень мал (меньше 1°). Распределение счета двойных совпадений по углам θ называют угловым распределением аннигиляционных фотонов (УРАФ). Если импульс пары $p \ll m_0c$, то угол θ определяется соотношением

$$\theta = p_{\perp} / m_0c, \quad (7)$$

а доплеровское уширение ΔE аннигиляционной линии дается выражением

$$\Delta E_{\gamma} = p_{\parallel}c / 2. \quad (8)$$

здесь p_{\perp} и p_{\parallel} - поперечная и продольная составляющие импульса p , соответственно (рис.6).

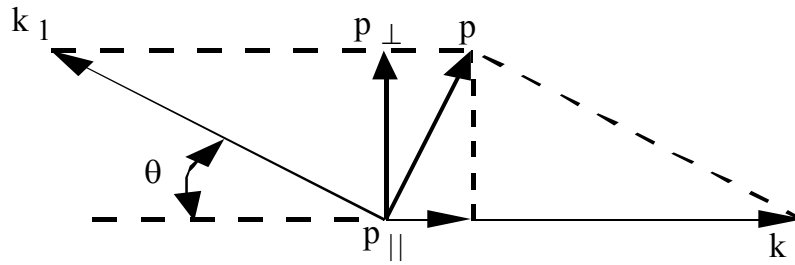


Рис.6. Схема разлета γ -квантов при двухквантовой аннигиляции электрон-позитронной пары, k и k_1 – импульсы γ -квантов, p – импульс электрон-позитронной пары

Таким образом, измерение скорости счета совпадений γ -квантов при 2γ -аннигиляции в зависимости от угла θ (отклонение угла разлета γ -квантов от 180°) или доплеровского уширения аннигиляционной линии ($0,511$ МэВ) ΔE_γ позволяет определить импульс e^+e^- пар (или электронов, если импульс позитрона мал по сравнению с импульсом электрона).

Схема установки для измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов представлена на рис.7 [1-3,14,15], а вид экспериментальной установки ИТЭФ - на рис.8. Позитроны из радиоактивного источника 1 попадают в исследуемое вещество 2 и аннигилируют там с испусканием двух γ -квантов. Эти кванты разлетаются в разные стороны под некоторым углом друг к другу и регистрируются детекторами D_1 и D_2 . Для проведения некоторых исследований используется позитронный конвертор 5, который помещается между источником позитронов 1 и исследуемым веществом 2. Входные окна 3 детекторов γ -квантов D_1 и D_2 представляют собой щели с угловыми размерами θ_y и θ_z , расположенные параллельно друг другу и плоскости образца по разные стороны от образца (такая схема эксперимента называется параллельно-щелевая).

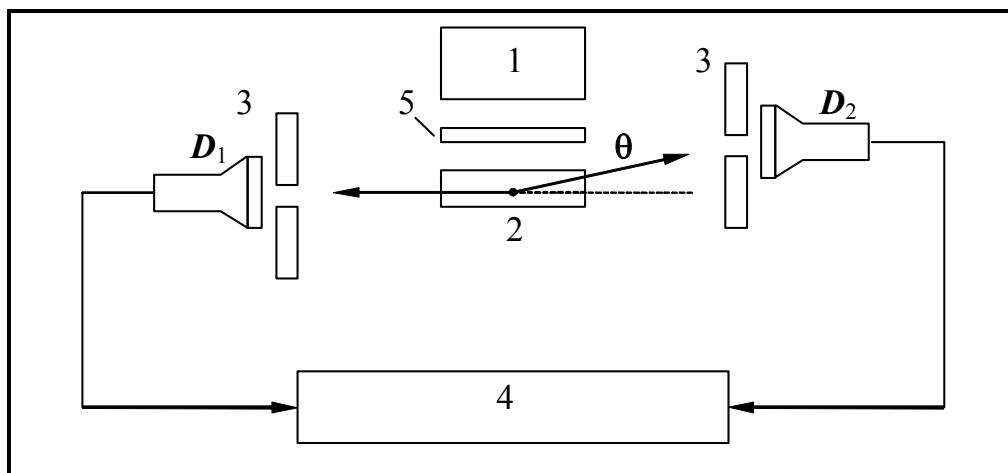


Рис.7. Схема измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов



Рис.8. Вид экспериментальной установка УРАФ Института экспериментальной и теоретической физики им. А.И. Алиханова (Москва)

Условия, налагаемые на θ_y и θ_z , имеют вид

$$\theta_y = \frac{\Delta p_y}{m_e c} \gg 2 \frac{p_{\max}}{m_e c}, \quad \theta_z = \frac{\Delta p_z}{m_e c} \ll \frac{p_{\max}}{m_e c}, \quad (9)$$

где Δp_y , Δp_z - разрешения установки по проекциям импульса p_y и p_z ; m_e - масса электрона; c - скорость света; p_{\max} - максимальная величина импульса электрона в веществе.

Число γ -квантов, регистрируемых двумя детекторами одновременно (отбор таких случаев осуществляется схемой совпадений 4), описывается выражением

$$N_c(\theta) = A \int_{p_z - \frac{1}{2}\Delta p_z}^{p_z + \frac{1}{2}\Delta p_z} dp_z \int_{-\Delta p_y}^{+\Delta p_y} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} n_e(p_x, p_y, p_z) dp_x \quad (10)$$

где A - нормировочная константа; $n_e(p_x, p_y, p_z)$ - плотность распределения электронов по импульсам в исследуемом веществе. Учитывая условия (9), можно переписать (10) в виде

$$N_c(\theta) = A \Delta p_z \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n_e(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y. \quad (11)$$

Обычно в качестве УРАФ используется не $N_c(\theta)$, а $f(\theta)$ (вероятность); при этом выбирают нормировочную константу A в (12) и (13) такой, чтобы выполнялось условие нормировки

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} f_i(\theta) d\theta = 1. \quad (12)$$

На рис.9 и 10 в качестве примера приведены спектры УРАФ необлученной пластины р-типа и необлученной пластин кремния р-типа с пористым слоем кремния на поверхности.

Таким образом, в параллельно-щелевой геометрии эксперимента число совпадений γ -квантов представляет собой интеграл от импульсной плотности электронов по двум проекциям импульса электрона, параллельным плоскости исследуемого образца. Это дает возможность проводить исследования третьей проекции импульса электрона, перпендикулярной плоскости образца. В случае сферической симметрии импульсного распределения электронов из результатов экспериментов с

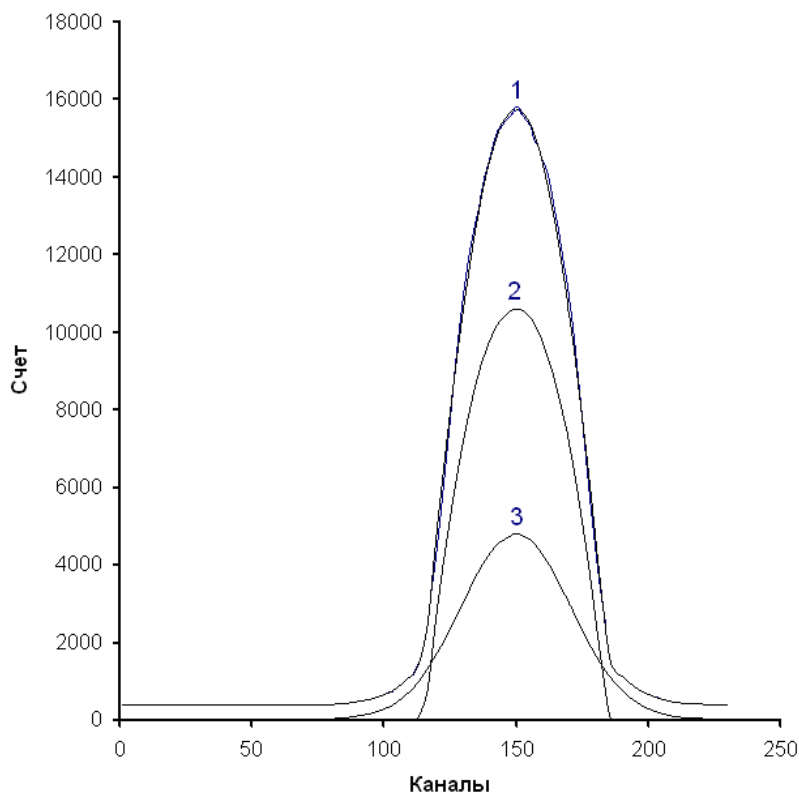


Рис.9. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в монокристаллических образцах кремния: Si-монокристаллический, зеркальный, р-тип, ориентация $\langle 111 \rangle$, КДБ – 10, $h = 340$ мкм): 1 – экспериментальная кривая УРАФ, 2,3 - параболическая и гауссова компоненты спектра соответственно. По оси абсцисс отложены номера каналов анализатора (цена канала 0,2 мрад), по оси ординат- счет двойных событий.

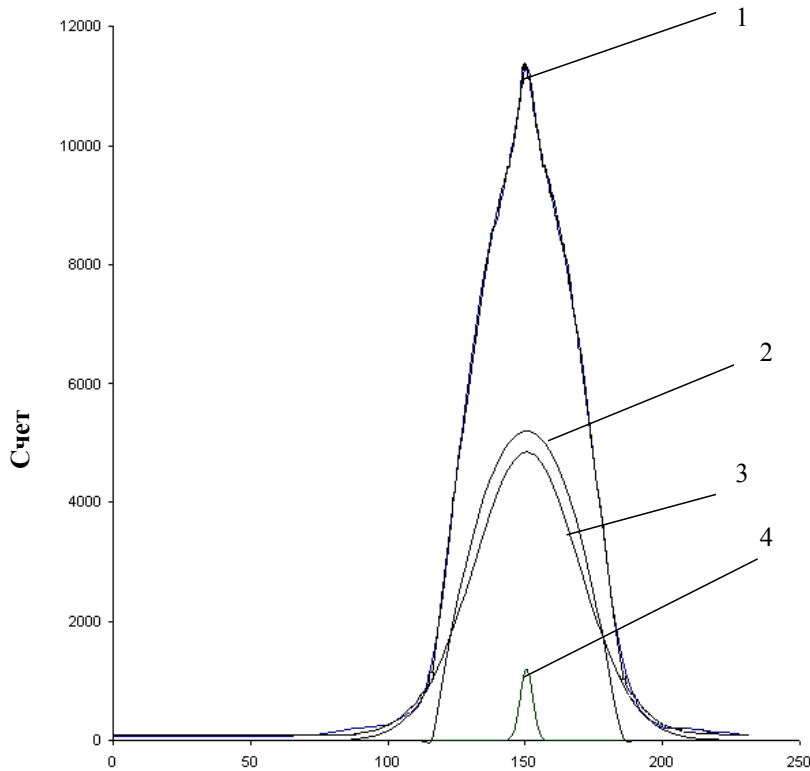


Рис.10. Угловые распределения аннигиляционных фотонов в пористых образцах кремния: Si – пористый; <111>; КДБ – 0,03; $h = 360 - 370$ мкм; $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2 : 1$; пористость $45 \% \pm 3 \%$; (2 гаусса + парабола) (см. табл.1): 1 – экспериментальный спектр суммарный спектр (сумма спектров 2, 3, 4), 2 – параболическая составляющая спектра, 3 – первая гауссова составляющая спектра, 4 – вторая гауссова составляющая спектра. По оси абсцисс отложены номера каналов анализатора (цена канала 0,2 мрад), по оси ординат- счет двойных событий.

параллельно-щелевой геометрией можно определить плотность распределения электронов по импульсам [1-3]

$$n_e(p) = \frac{A}{\theta} \frac{df(\theta)}{\partial\theta}, \quad (13)$$

где $p = \theta m_e c$ - импульс электрона.

Угловое разрешение современных установок достигает 0,3 мрад и менее при хорошей статистике ($10^4 - 10^5$ импульсов на точку в максимуме кривой $f(\theta)$), что позволяет получить детальную структуру кривых УРАФ (см., например, [1, 2]). Кривые УРАФ могут содержать узкую и широкую компоненты. Узкая компонента обычно обязана своим происхождением медленным атомам парапозитрония, а широкая - аннигиляции свободных позитронов или позитрона $o\text{-Ps}$ на электронах среды. При аннигиляции полностью термализованных атомов парапозитрония при комнатной температуре отклонение угла двух аннигиляционных γ -квантов от 180° составляет всего $\theta \approx 0,5$ мрад, а для широкой компоненты $\theta \approx 10$ мрад. Экспериментальные спектры хорошо описываются суперпозицией нескольких гауссовых функций, а в случае металлов добавляется параболическая составляющая. Каждая функция

описывает определенный канал аннигиляции позитронов и характеризуется интенсивностью (вероятность аннигиляции) и дисперсией, однозначно связанной с энергией аннигилирующей пары.

Ниже рассматриваются методы определения размеров нанобъектов, их концентраций и химического состава среды, окружающей нанобъекты, по экспериментально измеряемым параметрам спектров ВРАФ и УРАФ для позитронов, аннигилирующих в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах и в полупроводниках типа германия и кремния и металлах, подвергнутых облучению различными элементарными частицами и γ -лучами, и других технически важных материалах на основе теоретических представлений, развитых в [18-24] и различные примеры их применений.

Определение размеров свободных объемов вакансий, пор, пустот в пористых системах, наноматериалах и дефектных материалах

Обычно для расчетов размера пор используется простая модель, в которой полость моделируется сферической ямой с бесконечным потенциальным барьером радиуса R_0 . Позитрон и позитроний находятся в этой полости и аннигилируют в ней. При этом парапозитроний $p-Ps$ аннигилирует преимущественно на собственном электроны, а ортопозитроний $o-Ps$ и позитрон аннигилирует на электронах среды, окружающей полость. Чтобы обеспечить возможность pick-off-аннигиляции постулируется, что в пограничной области размером ΔR происходит перекрытие волновых функций позитрона и позитрона, входящего в состав $o-Ps$, с волновыми функциями электронов среды. При этом радиус свободного объема поры R будет равен $R = R_0 - \Delta R$.

Простые квантовомеханические расчеты позволяют связать время жизни позитрона τ и ортопозитрония τ_3 в полости с размером полости R_0 и ΔR [19]

$$\tau(\tau_3) = \tau_b \left[\frac{\Delta R}{R_0} - \frac{\sin(2\pi\Delta R / R_0)}{2\pi} \right]^{-1} \quad (14)$$

В этой формуле $\tau_1 = \tau_b \approx 0,22$ нс [1-3] имеет смысл короткого времени жизни позитрона τ_1 или спинусредненного времени жизни позитрония $\tau_b = 0,5$ нс в объеме среды (вне поры или вакансии) [18-24].

Анализ аннигиляции $o-Ps$ в материалах с известными значениями радиусов пор в молекулярных твердых телах и цеолитах на основе уравнения (14) показал [19], что величина $\Delta R = R_0 - R = 1,66 \text{ \AA}$. Вообще говоря, значение величины ΔR зависит от природы вещества. Поэтому уравнение (1) в нашем случае пористого кремния и

кремния, облученного протонами, возможно применить лишь для оценок размеров радиусов пор. Отметим, что ВРАФ спектроскопия оказалась особо эффективным методом определения размеров пор и микропор и распределения пор по радиусам в пористых системах (адсорбенты, цеолиты, молекулярные твердые вещества и т.д.) [6,18-24].

Применим ту же самую квантовую модель P_s с целью получения связи между экспериментальными значениями $\theta_{1/2}$ ($FWHM$ (full width half-maximum)) узкой компоненты УРАФ и радиусом свободного объема R . В этом случае соотношение между R и $\theta_{1/2}$ для парапозитрония ($p - Ps$) имеет вид [19]

$$R = \frac{16,60}{\theta_{1/2}} - \Delta R, \quad (15)$$

где R , ΔR и $\theta_{1/2}$ выражаются в Å и $mrad$ соответственно. Отметим, что в формуле (15) и далее в (16) величина 16,6 имеет размерность $[\text{Å}]$, в то время как величина $\theta_{1/2}$ в $[mrad]$ фактически является величиной безразмерной.

Используя уравнения (14), (15), можем оценивать радиусы свободных объемов в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах по измерению величин $\theta_{1/2}$ узкой компоненты методом УРАФ. Отметим, что в рассматриваемых нами случаях кремния и кварца случаях для соотношения между R и $\theta_{1/2}$ рационально использовать приближенную формулу [1,19]

$$R \approx R_0 = 16,6 / \theta_{1/2}, \quad (16)$$

так как значение R_W для кремния в случае $p - Ps$ в литературе не встречается. В формуле (16) $\theta_{1/2}$ - ширина узкой компоненты в спектрах УРАФ, определяемая движением центра масс парапозитрония.

Преимущество метода УРАФ по сравнению с методом ВРАФ заключается в том, что метод УРАФ дает ориентационные зависимости R (вдоль направления измеряемых импульсов), в то время как метод ВРАФ дает средние значения величин R . Но при этом на измерения спектров УРАФ затрачивается больше времени, чем в методе ВРАФ. Ниже приводятся данные по определению размеров нанообъектов и их концентраций методом УРАФ для пористого кремния, подложек кремния, облученных протонами, основе изложенных выше расчетных методов и экспериментальных данных, полученных ранее [2,3,15-17,25-31], и в ряде вновь проведенных экспериментов.

Определение радиусов пор и их концентраций в пористом кремнии

Данные табл.2 и сравнение рис.9,10 говорят о наличии пара- P_s в пористом кремнии. Экспериментальные спектры УРАФ этого образца пористого кремния хорошо аппроксимируются параболой (I_p) и двумя гауссианами (I_{g1} , I_{g2}). В бездефектных же кристаллах кремния (рис.9) и ряде пористых образцов [2] (см. также табл.3) эти спектры представляются суперпозицией параболы и гаусса.

Аннигиляция позитронов, характеризуемая параболической компонентой, может быть объяснена аннигиляцией позитронов на электронах валентной зоны кремния.

Таблица 2

Параметры исследуемых образцов монокристаллического и пористого кремния, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ п/п	Характеристика образца	$I_{g2}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_{g1}=S_{g1}/S_{sum}$	$I_p=S_p/S_{sum}$	Примечание
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, p-тип, <111>, КДБ-10, h=340 мкм.		0,665±0,035	0,335±0,031	
PR86	Si-пористый, <111>, КДБ-0,03, h=360-370 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH=2:1, J=20 мА/см ²	0,015±0,003	0,493±0,052	0,492±0,044	Пористость ~ 45%±3%

Примечание: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ – 0,03 – марка пластин кремния, легированных бором с удельным сопротивлением 0,03 ом·см, $I_g = S_{gi}/S_{sum}$ ($i=1,2$)– интенсивности гауссовых компонент, а $I_p = S_p/S_{sum}$ - интенсивность параболической компоненты в спектрах УРАФ (S_{sum} - суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_{gi} и S_p – соответственно площади гауссовых и параболической компонент в этом спектре). J – плотность тока. $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$ мрад, $(\theta_{1/2})_{g1} = 10,9$ мрад, $(\theta_{1/2})_p \approx 7$ мрад - ширины гауссовых ($g_i, i = 1,2$) и параболической компонент.

В свою очередь широкая гауссова компонента I_{g1} обусловлена аннигиляцией позитронов и ортопозитрония по различным каналам в бездефектной части кристалла, объеме и на поверхности пор, а узкая гауссова компонента I_{g2} – аннигиляционным распадом парапозитрония в объеме пор. Полная ширина этой компоненты на

полувысоте $FWHM$ составляет величину порядка $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$ мрад, что соответствует кинетической энергии аннигилирующей электрон-позитронной пары 0,044 эВ, ее интенсивность порядка 1,5 %; а общий выход позитрония при этом в пористом кремнии достигает величины 6 %. Для определения радиусов ловушек позитронов в пористом кремнии (пор) R_{lr} , по ширине $(\theta_{1/2})_{g2}$ (см. табл.2) использовали формулу (16). Для экспериментального значения $(\theta_{1/2})_{g2} = 0,8$ мрад (см. выше) получили среднее значение радиуса пор $R_{lr} \approx 20,75 \text{ \AA} \approx 2 \text{ нм}$.

Таблица 3

Параметры исследуемых образцов пористого кремния, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№	Вещество	Γ_g , мрад	$I_g = S_g/S_{sum}$	$E_{g,}$ эВ	Γ_p , мрад	$I_p = S_p/S_{sum}$
164(1)	Si, <111>, КДБ - 10 h = 340 мкм, p – тип	9,82 ± 0,13	0,335±0,031	6,65	6,99	0,665±0,035
Si 16	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH = 1:1, J = 10 мА/см ² , T = 2400 °С	9,84 ± 0,19	0,341 ± 0,046	6,68 ± 0,03	6,85	0,659±0,052
PR86	Si-пористый, <111>, КДБ- 0,03, h=360мкм, Пористость ~ 45%±3% HF:C ₂ H ₅ OH=2:1, J=20 мА/см ² T = 2400 °С, поры вниз	9,11 ± 0,10	0,493±0,052	~5,73	6,78	0,492±0,044
PR16	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH = 1 : 1, J = 10 мА/см ² , T = 2400 °С поры вниз	9,01 ± 0,09	0,483 ± 0,045	5,60 ± 0,01	6,74	0,517±0,041
PR17	Si, пористый, <111>, КДБ – 0,03, h = 20 мкм, HF:C ₂ H ₅ OH = 1 : 1, J = 10 мА/см ² , T = 2400 °С поры вниз+10 мин. в PdCl ₂	8,98 ± 0,09	0,511 ± 0,051	5,57 ± 0,01	6,83	0,489±0,044

Примечание к таблицам: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ – марки пластин кремния, легированных бором, E и Φ – энергия и флюенс протонов, соответственно, (Γ_g , мрад) - ширина гауссовской компоненты с интенсивностью $I_g = S_g/ S_{sum}$, а (Γ_p , мрад) – угол отсечки для

параболической компоненты с интенсивностью $I_p = S_p/S_{sum}$ в спектрах УРАФ (S_{sum} – суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_g и S_p – соответственно площади гауссовской и параболической компонент в этом спектре)

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращения позитрона и позитрония в пористом слое дает возможность получить связь между их скоростью захвата k_{tr} порами и интенсивностью компоненты I_{g2} [25]

$$k_{tr} \cong I_{g2} \lambda_{cr}, \quad (17)$$

Здесь $\lambda_{cr} \approx \lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ – скорость аннигиляционного распада пара- Ps . В свою очередь скорость аннигиляции позитрона может быть принята равной $\lambda_{cr} \approx (\lambda_1 = 1/\tau_1) \text{ с}^{-1}$ [28], где τ_1 – короткое время жизни позитрона в кристалле, а λ_1 – соответствующая скорость аннигиляции. Подставляя значение $I_{g2} \approx 0,015$ (см. табл.2) и $\lambda_{cr} \approx 0,8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ в формулу (17), получаем среднюю скорость захвата пара- Ps порами $k_{tr} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Величина скорости захвата k_{tr} в свою очередь может быть определена на основе известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \quad (18)$$

Здесь σ_{tr} – среднее значение сечения захвата порами позитрония и позитрона; ν – скорость термализованного позитрония или позитрона; N_{tr} – средняя концентрация пор, чувствительных к термализованным объемным состояниям позитрония и позитрона. Таким образом, из приведенных выражений можно определить величины k_{tr} , N_{tr} и R_{tr} , если известны такие параметры, как λ_1 , $\sigma_{tr}(i)$ и \mathcal{V} . Средняя тепловая скорость позитрония при комнатной температуре $T = 293K$ оценивалась по формуле $\nu = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 7,52 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, для позитрона $\nu \approx 1,05 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, где k_0 – постоянная Больцмана, $m_+^* \approx 2m_0$ – эффективная масса парапозитрония, $m_+^* \approx m_0$ – эффективная масса позитрона, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ – масса свободного позитрона. Предполагаем, что сечение захвата позитронов и позитрония порами равно значению геометрического сечения дефекта $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 = 1,256 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$.

Имея определенные значения $R_{tr} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, k_{tr} и \mathcal{V} , определили по формуле (18) среднее значение концентрации центров захвата пара- Ps в пористом слое кремния $N_{tr} = k_{tr} / \sigma_{tr} \nu \approx 1,27 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Далее при сопоставлении данных табл.3 для пористого и монокристаллического образцов следует, что основная часть позитронов аннигилирует в пористом кремнии из позитронных состояний непозитрониевого типа в объеме пор. Будем считать, что такого типа позитронные состояния являются позитронами, локализованными в объеме пор таким же образом, как и атомы позитрония.

Из табл.3, согласно [15,16,26], разность между интенсивностями гауссовой компоненты $I_g(\text{Oxidized})$, то есть окисленными пластинами кремния, и $I_g(\text{Not oxidized})$ (исходной неокисленной пластиной) в спектрах УРАФ, может быть записана в виде

$$\Delta I_g = I_g(\text{Oxidized}) - I_g(\text{Not oxidized}) \sim k_{tr} \tau_1, \quad (19)$$

то есть среднее значение скорости захвата порами составляет величину

$$k_{tr} \sim \Delta I_g / \tau_1, \quad (20)$$

При $\Delta I_g = 0,665 - 0,493 = 0,172$ (см. табл.2). С этим значением ΔI_g по формуле (20) для значения $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10}$ с получаем $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Размер пор и энергию в месте аннигиляции на внешних валентных электронах E можно также найти, используя только данные УРАФ. Действительно, дисперсия σ гауссовых компонент спектров УРАФ, аппроксимированных нормальным законом распределения ошибок, однозначно связана с энергией E аннигилирующих электронно-позитронных пар, находящихся в поре радиуса R_r

$$E = \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{mc^2}{2}\right) \sigma^2, \quad (21)$$

где $\sigma = \frac{(\theta_{1/2})_g}{2\sqrt{2 \ln 2}} = 0,425 \cdot (\theta_{1/2})_g$ мрад. Здесь $(\theta_{1/2})_g$ - полная ширина кривой УРАФ на полувысоте. Поскольку в большинстве работ приводится не дисперсия, а ширина на полувысоте, приведем выражение, связывающее энергию аннигилирующей электрон-позитронной пары с полной шириной на полувысоте

$$E = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2 \quad (22)$$

Здесь E - энергия в эВ, а $(\theta_{1/2})_g$ - полная ширина кривой УРАФ на полувысоте в мрад.

Так для образцов кремния измеренная величина $(\theta_{1/2})_g$ составила 11,1 мрад и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная $E = 8,5$ эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния. При этом учитывается, что до

аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для электронной внешней оболочки кремния $E(Si) = 8,1517$ эВ [32]. Как видим, согласие этих величин энергий E и $E(Si)$ вполне удовлетворительное. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин $E - E(Si) = 0,35$ эВ обусловлена вкладом энергии связи позитрона, находящегося в сферическом дефекте (поре) в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар. В этом случае для определения размера пор рационально использовать выражение

$$R = \left(\frac{18,84}{E - E(Si)} \right)^{1/2}, \quad (23)$$

Здесь величины имеют размерности R в Å, E в эВ. Таким образом, при значении $E = 0,35$ эВ размер пор равен $7,34$ Å. Видим, что это значение размера пор примерно в 3 раза меньше размера пор, определенного по энергии связи парапозитрония в поре.

На наш взгляд имеются две основные причины этих расхождений. Во-первых, глубина проникновения парапозитрония в объем кристаллического скелета пор гораздо больше, чем для позитрона. Во-вторых, окисленная поверхность пористого кремния имеет очень сложный состав и строение. Поэтому позитрон локализуется именно в этой поверхностной пленке и претерпевает аннигиляцию именно в ней. Можно предположить, что определяющую роль играет процесс аннигиляции позитронов в слое SiO_2 , покрывающую поверхность пор в пористом кремнии. Отсюда можно принять в качестве ширины $(\theta_{1/2})_{g1}$ величину $10,9$ мрад в аморфных пленках кремния [1]. Расчет по формуле (22) для этого значения $(\theta_{1/2})_{g1} \approx 10,9$ мрад дает значение энергии $E - E(Si) = 8,20 - 8,15 = 0,05$ эВ. Оценка по формуле (16) дает в этом случае значение размера пор $R \approx 28$ Å. Это значение радиуса пор близко к значению $R \approx 20$ Å, определенному по аннигиляционным характеристикам парапозитрония. Далее со значением $R_{tr} \approx 28$ Å определили сечение захвата позитрона дефектами $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 \approx 2,461 \cdot 10^{-13}$ см². Для оценок средних значений концентраций пор по формуле (6) приняли $k_{tr} \approx 7,9 \cdot 10^8$ с⁻¹, $\sigma_{tr} \approx 2,461 \cdot 10^{-13}$ см² и $v \approx 10^7$ см/с. Получили значение концентрации пор $N_{tr} = k_{tr} / v \cdot \sigma_{tr} = 3,21 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

Согласно этим данным можно полагать, что эффективными свободными центрами (областями захвата позитронов и позитрония) являются, скорее всего, цилиндрические ультрамикropоры и микropоры с размерами порядка 2 нм, находящиеся в пористом слое кремния. Зная общую пористость (45%) и средний объем поры, можем оценить концентрацию пор из простых геометрических соображений и, сравнив ее с рассчитанной N_{tr} , проверить достоверность принятых приближений. Определенному нами среднему размеру цилиндрических пор $R_{tr} \approx 2$ нм соответствует ее средний объем $V_{tr} = \pi R_{tr}^2 \cdot h = 1,26 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$. Здесь h - толщина слоя пористого кремния. Для случая «плотной упаковки» таких пор их концентрация, исходя из величины общей пористости 0,45, могла бы быть равной $N_{tr}^G \sim 0,45/V_{tr} = 3,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Расхождения величины N_{tr}^G с нами определенными концентрациями $N_{tr} = 3,21 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ не очень велики, что говорит о правильности предложенной модели. Таким образом, изученные методом позитронной аннигиляционной спектроскопии характеристики образца пористого кремния на примере образца PR86 говорят о том, что здесь имеют место микropористые цилиндрические объекты с размерами порядка 2 нм и концентрацией порядка 10^{15} см^{-3} .

Полученные результаты позволяют надеяться, что дальнейшие исследования дадут возможность связать параметры аннигиляционных спектров с размерами пор и их топологией.

Определения радиусов нанообъектов и их концентраций в пластинах кремния, облученных протонами

Исследуемые образцы размерами $\sim 10 \times 20 \times 10 \text{ мм}^3$ были вырезаны из целых подложек кремния n-типа с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Для исследований были выбраны четыре образца, обозначаемых нами как Si 10 (исходный необлученный образец), Si 12, Si 14, Si 15 (образцы кремния, облученные протонами с энергией E и флюенсом Φ). Параметры исследуемых пластин кремния, особенности их получения и основные характеристики спектров УРАФ приведены в табл.4.

Разность между интенсивностями гауссовой компоненты I_g (Irradiated), то есть облученными пластинами кремния, и I_g (Not irradiated) (исходной необлученной пластиной) в спектрах УРАФ определяется формулой вида (19). Оценим значение k_{tr} для значения $\Delta I_g = 0,293 - 0,256 = 0,037$ (см. значения I_g последней и первой строк

табл.2). Для этого значения ΔI_g по формуле (20) для значения $\tau_1 = 2,19 \cdot 10^{-10}$ с [33] получаем $k_{tr} \approx 1,7 \cdot 10^8$ с⁻¹.

Размер вакансий, комплексов вакансий или пор и энергий в предположении их сферической геометрии в месте аннигиляции на внешних валентных электронах E можно также найти, используя только данные УРАФ. Действительно, дисперсия σ гауссовых компонент спектров УРАФ, аппроксимированных нормальным законом распределения ошибок, однозначно связана с энергией E аннигилирующих электронно-позитронных пар, находящихся в поре радиуса R_p , дается формулами вида (21) и (22). Так для образцов кремния измеренная величина $(\theta_{1/2})_g$ составила 11,1 мрад и ей соответствует средняя энергия аннигилирующей электрон-позитронной пары, равная $E = 8,5$ эВ и обусловленная средней энергией электронов внешней оболочки атома кремния на стенке поры, которую можно принять равной энергии электрона на внешней оболочке изолированного атома кремния.

Таблица 4

Параметры облученных протонами образцов кремния n - типа, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Вещество	$(\theta_g)_{1/2}$, мрад	$I_g = S_g/S_{sum}$	$(\theta_p)_{1/2}$, мрад	$I_p = S_p/S_{sum}$	Примечание
Si 10	Si, <100>, КЭФ - 4,5, h = 455 мкм, n - тип	11,0 ± 0,3	0,256 ± 0,04	6,98	0,744 ± 0,049	
Si 12	Si, <100>, КЭФ - 4,5 h= 415 мкм	11,1 ± 0,32	0,256 ± 0,04	6,93	0,735 ± 0,051	Облучен протонами E = 40 кэВ, Φ = 5·10 ¹⁶ см ⁻²
Si 14	Si, <100>, КЭФ 2 - 3, h = 418 мкм	11,1 ± 0,27	0,283 ± 0,04	6,94	0,717 ± 0,045	Облучен протонами E = 150 кэВ, Φ = 4·10 ¹⁶ см ⁻²
Si 15	Si, <100>, КЭФ 2 - 3 h = 418 мкм	11,1 ± 0,28	0,293 ± 0,041	6,81	0,707 ± 0,047	Облучен протонами E = 150 кэВ, Φ = 4·10 ¹⁶ см ⁻²

Примечание к таблице 2: h – толщина пластин кремния, <100> - их кристаллографическая ориентация, КЭФ - 4,5 – марка пластин кремния, легированных фосфором с удельными сопротивлениями 4,5 и 2-3 ом·см, E и Φ – энергия и флюенс протонов, соответственно, $(\theta_g)_{1/2}$, мрад) - ширина гауссовой компоненты с интенсивностью $I_g = S_g/S_{sum}$, а (θ_p) , мрад) – угол отсечки для параболической компоненты с интенсивностью $I_p = S_p/S_{sum}$ в спектрах УРАФ (S_{sum} - суммарное число

счета совпадений, а S_g и S_p – скорости счета совпадений, соответствующие гауссовой и параболической компонентам в кривых УРАФ).

При этом учитывается, что до аннигиляции позитрон и позитроний успевают термализоваться и измеренная энергия определяется, в основном, энергией электрона. Табличное значение энергии для $Si(3p^2 -^3 P_0)$ электронной внешней оболочки кремния $E(Si) = 8,1517$ эВ [32]. Как видим, согласие этих величин энергий E и $E(Si)$ вполне удовлетворительное. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов кремния «стенки» поры. Можно полагать, что разность величин $E - E(Si) = 0,35$ эВ обусловлена вкладом энергии позитрона, находящегося в сферическом дефекте в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар.

Далее, используя уравнение (14), по рис.11, определили для сравнения радиусы свободных объемов вакансий по измерению величин времен жизни позитронов в кремнии, облученном электронами и протонами, методом ВРАФ.

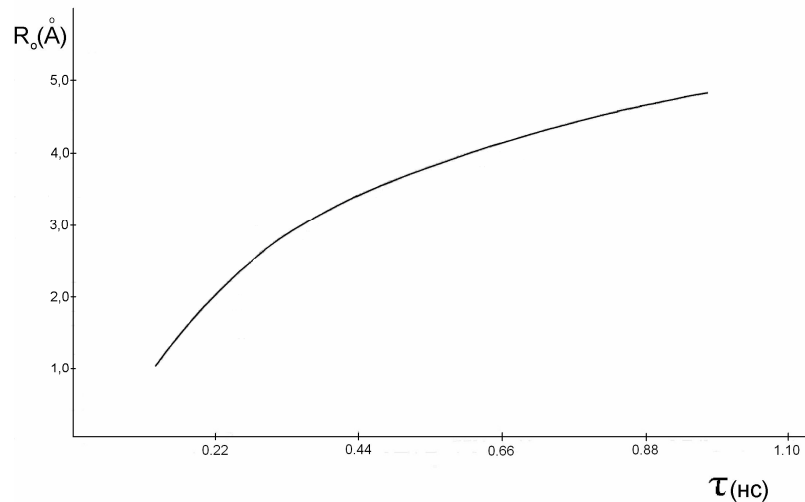


Рис.11. Зависимость времени жизни τ позитрона в порах от значений эффективного радиуса R_0 пор в Si. Расчет проводился по формуле (14) для значений $\Delta R = 1,66$ Å [19] и $\tau_b = 0,219$ нс [33]

Среднее значение эффективного радиуса радиационных дефектов, определенное по формуле (14) по усредненному значению времени жизни, составила величину порядка $R_{tr} \equiv R_0 \approx 1,7$ Å. Таким образом, если считать, что в вакансии находится позитрон, а не позитроний, и он аннигилирует на электронах материала стенки, то его энергия в яме

должна быть порядка 0,35 эВ при $E = 11,1$ эВ. Так как энергия частицы, находящейся в потенциальной яме, определяется размером ямы, то такой энергии позитрона исходя из формулы (14) должна соответствовать яма с радиусом $\bar{R}_{tr} \leq 10,4 \text{ \AA}$ для значения $(\theta_{1/2})_g = 11,1$ мрад. Постоянная решетки кремния равна $a = 5,43 \text{ \AA}$, а среднее значение межатомного расстояния в кремнии равно $r_{Si} = 2,087 \text{ \AA}$. Таким образом, сопоставление значений радиусов, измеренных по методу ВРАФ $R_{tr} \approx 1,7 \text{ \AA}$ и $r_{Si} = 2,087 \text{ \AA}$ говорит об удовлетворительном характере используемых моделей. Далее со значением $R_{tr} \approx 1,7 \text{ \AA}$ определили среднее значение сечения захвата позитрона дефектами $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 \approx 9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Таблица 5

Параметры облученных протонами образцов кремния p - типа, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Характеристика образца	Примечание
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, <111>, КДБ-10, h=340 мкм.	11 степень обработки
165(2)	Si-монокристаллический, зеркальный, <111>, КДБ-10, h=340 мкм, облучен протонами: E=3 МэВ, $\Phi=1,03 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	11 степень обработки
163(3)	Si-монокристаллический, зеркальный, <111>, КДБ-10, h=340 мкм, облучен протонами: E=3 МэВ, $\Phi=4,3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	11 степень обработки
153(4)	Si-монокристаллический, полированный, p-тип, <111>, КДБ-10/20, h=490 мкм, $\rho=9,8-10,0 \text{ ом}\cdot\text{см}$	
166(5)	Si-монокристаллический, полированный, p-тип, <111>, КДБ-10/20, h=490 мкм, $\rho=9,8-10,0 \text{ ом}\cdot\text{см}$, облучен протонами: E=3 МэВ, $\Phi=5,15 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$	
152(6)	Si-монокристаллический, шлифованный, p-тип, <111>, КДБ-10, h=500 мкм, $\rho=8,6 \text{ ом}\cdot\text{см}$.	
154(7)	Si-монокристаллический, шлифованный, p-тип, <111>, КДБ-10, h=500 мкм, $\rho=8,6 \text{ ом}\cdot\text{см}$, облучен	Пучок смещен от центра мишени на

	протонами: $E=3$ МэВ , $\Phi=6,88 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$	22 мм.
155(8)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, $\langle 111 \rangle$, КДБ-10, $h=500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см, облучен протонами: $E=3$ МэВ, $\Phi=7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$	Пучок по центру мишени.
162(9)	Si-монокристаллический, шлифованный, р-тип, $\langle 111 \rangle$, КДБ-10, $h=500$ мкм, $\rho=8,6$ ом·см, облучен протонами: $E=3$ МэВ , $\Phi=1,9 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$	

Получили по формуле (18) значение концентрации радиационных дефектов в кремнии *n*-типа с ориентацией (100), равное $N_{tr} \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а в кремнии *p*-типа с ориентацией (111) [15,16] - $N_{tr} = \cdot 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (см. табл.5-7).

Таблица 6

Характеристики спектров УРАФ исследуемых образцов Si *p*-типа
и параметры радиационных дефектов

№ образца	$I_g = S_g / S_{sum}$	$I_p = S_p / S_{sum}$	$k_{tr} \cdot 10^{-9}, \text{ с}^{-1}$	$R_{tr}, \text{ \AA}$	$N_{tr} \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$
164(1)	0,335±0,031	0,665±0,035			
165(2)	0,600±0,030	0,400±0,022	1,2	1.6	1,5
163(3)	0,589±0,028	0,411±0,021	1,15	1.6	1,4
153(4)	0,330±0,029	0,670±0,034		1.6	
166(5)	0,373±0,032	0,627±0,034	0,19	1.6	0,2
152(6)	0,305±0,029	0,695±0,035			
154(7)	0,446±0,049	0,554±0,047	0,63	1.6	0,6
155(8)	0,332±0,029	0,668±0,035	-	-	-
162(9)	0,512±0,026	0,488±0,022	0,93	1.6	1,0

Таблица 7

Параметры исследуемых образцов Si *p*-типа, особенности их получения и характеристики спектров УРАФ

№ образца	Характеристика образца	$I_g = S_g / S_{sum}$	$I_p = S_p / S_{sum}$	$N_{tr} \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$
164(1)	Si-монокристаллический, зеркальный, <i>p</i> -тип, <111>, КДБ-10, $h=340 \text{ мкм}$.	0,335±0,031	0,665±0,035	
153(4)	Si-монокристаллический, полированный, <i>p</i> -тип, <111>, КДБ-10/20, $h=490 \text{ мкм}$, $\rho=9,8-10,0 \text{ ом}\cdot\text{см}$	0,330±0,029	0,670±0,034	1,63
152(6)	Si-монокристаллический, шлифованный, <i>p</i> -тип, <111>, КДБ-10, $h=500 \text{ мкм}$, $\rho=8,6 \text{ ом}\cdot\text{см}$.	0,305±0,029	0,695±0,035	1,60

Примечание: h – толщина пластин кремния, <111> - их кристаллографическая ориентация, КДБ-10 и КДБ-10/20 – марки пластин кремния, легированных бором, E и Φ – энергия и флюенс протонов, соответственно, $I_g = S_g / S_{sum}$ – интенсивность гауссовой

компоненты, а $I_p = S_p/S_{\text{sum}}$ - интенсивность параболической компоненты в спектрах УРАФ (S_{sum} -суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_g и S_p – соответственно площади гауссовой и параболической компонент).

На основании вышеизложенного можно полагать, что в исследованных нами пластинах кремния *n*-типа и *p*-типа, облученных протонами, обнаруживаются прежде всего радиационные дефекты типа моновакансий V и их комплексов [2,30,31]. Именно точечные радиационные дефекты с размерами (диаметрами) порядка от 2 до 10 Å являются эффективными центрами захвата позитронов. Таким образом, позитронный метод позволяет эффективно оценивать концентрации точечных радиационных дефектов в кремнии с размерами ≤ 1 нм, практически недоступных для наблюдения с помощью существующих на практике методов. Отметим, что именно позитронные методы позволили прямо установить тот факт, что в различных дефектных твердых телах точечным дефектам принадлежит преобладающая роль.

Отметим недавнее достижение рентгеновской микроскопии по определению размеров нанообъектов [34]. Удивительный аппарат Titan (самый мощный в Мире рентгеновский микроскоп), созданный в рамках американско-европейского проекта TEAM, получил изображения с рекордным разрешением 0,05 нанометра. Это равно четверти поперечника атома углерода. Чтобы понять, какие новый инструмент открывает возможности по изучению материалов или биологических молекул, нужно добавить, что диаметр спирали ДНК составляет целых 2 нанометра. Однако определять концентрации нанообъектов этим методом очень затруднительно, Позитронный же метод может служить ценным дополнением к рентгеновским методам, так как позволяет измерять средние размеры и средние концентрации нанообъектов. Сопоставление результатов этих методов может позволить определять и контролировать концентрации и размеры нанообъектов в различных материалах и наноматериалах.

Определение радиусов свободных объемов и их концентраций в монокристаллах
кварца, облученных протонами

Как показали наши эксперименты [35], при аннигиляции полностью термализованных атомов парапозитрония в монокристаллах кварца в интервале температур 288-633К, полная ширина узкой компоненты на ее полувысоте $(\theta_{1/2})_{g2}$ с интенсивностью I_{g2} составляет всего $(\theta_{1/2})_{g2} \approx 1,03 \div 1,25$ мрад, а для широкой компоненты с интенсивностью I_{g1} полная ширина $(\theta_{1/2})_{g1} \approx 10$ мрад (см. табл. 8).

Параметры аннигиляции позитронов в кварце при разных температурах

T, K	$(\theta_{1/2})_{g2}$, мрад	I_{g2}	$(\theta_{1/2})_{g1}$, мрад	I_{g1}	R_{tr} , Å
633	1,25±0,05	0,0300± 0,0026	10,70±0,05	0,9700± 0,0210	13,3
473	1,18±0,04	0,0326± 0,0021	11,00±0,04	0,9674± 0,0170	14,1
288	1,02±0,05	0,0359± 0,0041	10,70±0,09	0,9641± 0,0320	16,3

Эти данные позволяют говорить о наличии парапозитрония в монокристаллах кварца. Общий выход позитрония в кварце достигает величины порядка 12 %, а его энергии порядка 0,025 – 0,06 эВ. Следует отметить, что взаимодействие делокализованного парапозитрония с кристаллической решеткой кварца приводит к появлению боковых пиков при углах, обратно пропорциональных значению вектора обратной решетки. В тоже время эти боковые пики полностью отсутствуют в монокристаллах кварца, содержащих максимально высокие значения концентрации примесей [35]. По-видимому, это обстоятельство говорит о том, что атом пара- Ps в данном случае локализуется в монокристаллах кварца, содержащих максимально высокие значения концентрации радиационных дефектов (например, вакансий (полостей) определенного объема с радиусом порядка постоянной решетки кварца). Среднее значение этого радиуса полости, моделируемой потенциальной ямой радиусом R_{tr} с бесконечным высоким потенциальным барьером, в которой происходит аннигиляция позитрония в кварце, оцененное по формуле (3), также приведено в табл.5. Отметим, что зависимость интенсивности узкой компоненты $I_{g2} = S_2 / S_{sum}$ (табл.6) от температуры довольно слабая, что, в общем, удовлетворяет теоретической зависимости I_{g2} , полученной в работах [24,25]. Здесь S_2 - скорость счета совпадений, то есть площадь, соответствующая интенсивности I_{g2} в спектрах УРАФ, а S_{sum} - суммарное число совпадений. Из табл.6 видим, что радиусы локализации атома пара- Ps зависят от температуры и изменяются в температурном интервале от 288 К до 623 К от значения 16,3 Å при 288 К до значения 13,3 Å при 623 К. Объяснение такой аномальной зависимости R_{tr} может быть сделано в рамках концепции квазичастичного состояния пара- Ps , обусловленного Ps -фононным взаимодействием этого локализованного атома с колебательными состояниями дефектов структуры кристалла [36,37]. При этом эффективная масса пара- Ps с повышением температуры уменьшается. Это ни что иное,

как квантовый эффект, обусловленный затуханием квазичастичного состояния позитрония в кристалле. Такого рода эффект приводит к росту значений $(\theta_{1/2})_{g2}$, а следовательно к уменьшению R_{tr} (табл.8). Далее из данных табл.8 определили концентрацию центров захвата пара- Ps в кварце: при $R_{tr} \approx 12 \cdot 10^{-8}$ см, $I_{g2} \approx 0,03$, $N_{tr} = I_{g2} \lambda_{tr} / \pi R_{tr}^2 v \approx 4,2 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Согласно этим данным можно полагать, что областями захвата позитрония являются, скорее всего, вакансии или дивакансии, возникающие в результате упругих напряжений, обусловленных примесями внедрения и радиационными нарушениями в объеме кристалла кварца [35].

Определение радиусов свободных объемов пор и их концентраций в порошках кварца

В случае порошков кварца с различными размерами частиц спектры УРАФ разлагались на две ($\chi^2 \sim 1,7$) и три ($\chi^2 \sim 0,6$) компоненты с интенсивностями I_{gi} и ширинами $(\theta_{1/2})_{gi}$ (табл.9).

Таблица 9

Результаты обработки экспериментальных данных программой ACARFIT
образцов кварцевых порошков

№ образца	Число компонент	<i>FWHM</i> $(\theta_{1/2})_{gi}$, мрад			I_{gi} , %			R_{tri} [Å]	
		$(\theta_{1/2})_{g1}$	$(\theta_{1/2})_{g2}$	$(\theta_{1/2})_{g3}$	I_{g1}	I_{g2}	I_{g3}	R_{tr2}	R_{tr3}
N1	2G	9.5	1.7	-	90	10	-	9.76	
	3G	9.6	2.5	1.3	88	8	4	6.6	12.8
N2	2G	9.1	1.7	-	83	17	-	9.8	
	3G	9.5	2.6	1.1	79	13	8	6.4	15
N3	2G	8.6	1.8	-	86	14		9.2	
	3G	9.1	2.4	1.0	84	12	4	6.9	16.6
N4	2G	9.3	1.4	-	76	24	-	11.9	
	3G	9.5	1.6	0.6	76	22	2	10.4	28
N5	2G	9.5	1.4	-	82	18	-	11.9	
	3G	9.7	2.0	1.2	81	10	9	8.3	13.8

Исходя из значений χ^2 , предпочтение было сделано для случая разложения спектров на три компоненты. Результаты математической обработки спектров

УРАФ с помощью программы ACARFIT (см. табл. 1) показывают, что во всех образцах порошков кварца имеется высокоинтенсивная ($I_{g2} = (10-24) \%$) узкая позитрониевая компонента ($(\theta_{1/2})_{g2} \approx 1$ мрад). Сигма широкой гауссовой компоненты оставалась практически неизменной (~ 4 мрад). Так как в монокристаллическом кварце [35] интенсивность узкой компоненты не превышает 5%, возникновение высокоинтенсивной позитрониевой компоненты связано с наличием нанометровых пор и поверхностью микрочастиц порошка [38].

Компоненту с интенсивностью I_{g1} и шириной $(\theta_{1/2})_{g1}$ относили к аннигиляции позитронов и позитронов, входящих в состав орто- Ps , на валентных электронах кварца (вероятнее всего на электронах анионов кислорода кварца при свободных столкновениях и из связанных состояний квазиатомных систем позитрон-анион [38]). Компоненты с интенсивностями I_{g2} , I_{g3} и ширинами $(\theta_{1/2})_{g2}$, $(\theta_{1/2})_{g3}$ относили к аннигиляции пара- Ps , захваченного ловушками различного типа с радиусами R_{tr2} , R_{tr3} в пространстве порошка. В этом случае для определения радиусов R_{tr2} , R_{tr3} использовали формулу (3). Получили для значений $(\bar{\theta}_{1/2})_{g2} \approx 1,91$ мрад, $\bar{I}_{g2} = 14,8 \%$, $(\bar{R}_{tr2}) = 9 \text{ \AA}$ среднюю концентрацию ловушек сорта $(tr2)$, равную $(\bar{N}_{tr})_2 \approx 5,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а при $(\bar{\theta}_{1/2})_{g3} \approx 1,04$ мрад, $\bar{I}_{g3} = 5,4 \%$, $(\bar{R}_{tr3}) = 16,0 \text{ \AA}$ для ловушек сорта $(tr3)$ - $(\bar{N}_{tr})_3 \approx 5,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. На основании этих данных можно сделать предположение, что к ловушкам сорта $(tr2)$ относятся центры захвата пара- Ps в местах контактов поверхности, например, трех частиц кварца (поры нанометровых размеров и возможно поверхность частиц порошка), а к ловушкам сорта $(tr3)$ - поры (пустоты) в объеме частиц кварца, обусловленные отсутствием частиц [6,39].

Таким образом, проведенные нами исследования позитронной аннигиляции в порошках кварца показали, что позитроны эффективно зондируют различные свободные объемы в этих образцах кварца.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНООБЪЕКТОВ В ОБЛУЧЕННЫХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ МЕТОДОМ ПАС

Проведенные исследования позитронной аннигиляции в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах, а также в полупроводниках и пористом кремнии [28,40-41,43-52] показали, что позитроны эффективно зондируют свободные

объемы нанообъектов (в основном вакансии, дивакансии и поры) с размерами $\leq 1-100$ нм как в металлах и сплавах, так и в полупроводниках и пористых системах. Нами получены на основе модели движения частицы в плоскости, ограниченной сферической абсолютно непроницаемой стенкой, формулы для определения радиусов R_{sp} сферических (символ sp) нанопор по ширинам $\theta_{1/2}$ и энергиям компонент углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) E_{1sp} основного состояния позитрона, аннигилирующего в порах в металлах и сплавах

$$R_{sp} [A] = \left(\frac{37,7}{E_{1sp}} \right)^{1/2}, E_{1sp} = E_g - E_{sp}, \quad (24)$$

где $E_g = 6,9 \cdot 10^{-2} (\theta_{1/2})_g^2$ - экспериментальные значения энергий, эВ. Табличные значения энергий электронов $E_{sp} (eV)$ (табл.12) внешних оболочек атомов железа и иона железа составляют величины 7,89 и 16,19 эВ [32]. Здесь R и $\theta_{1/2}$ выражаются в Å и $mrad$ соответственно. Используя формулы (24), можем определять радиусы свободных объемов в облученных металлах и сплавах посредством измерения величин $\theta_{1/2}$ соответствующей компоненты методом УРАФ.

В 2007 году начаты работы по исследованию конструкционных материалов, используемых в ядерном материаловедении. В процессе эксплуатации реакторов происходит охрупчивание конструкционных материалов. Основной причиной охрупчивания корпусных реакторных сталей является образование нанокластеров, содержащих преимущественно медь и фосфор. В настоящее время определены режимы отжига для продления срока службы корпусов этих типов реакторов и проведен отжиг корпусов. Дальнейшая эксплуатация отожженных корпусов реакторов, определение возможностей повторного отжига корпусов требуют проведения дополнительных исследований состояния материала в отожженном и повторно облученном состояниях. Для обоснования разрабатываемых прогнозных моделей необходима экспериментальная информация об эволюции тонкой структуры этих состояний. В рамках ведущейся и планируемой работы проведены комплексные исследования различных состояний материала корпусов реакторов, облученных до флюенсов порядка $6 \cdot 10^{19}$ н/см². Планируется проведение исследований образцов сталей, находящихся в облученном, отожженном и вторично облученном состояниях.

Для исследуемых материалов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии были экспериментально определены такие важные характеристики

металлов, как энергия Ферми, удельное число свободных электронов, приходящихся на один атом металла, и их концентрация в зоне проводимости.

Объектами исследования являются образцы сварных соединений с различным содержанием фосфора и с различной степенью облучения. Цель работы с применением метода УРАФ состояла в выяснении влияния нейтронного облучения и последующего отжига на свойства конструкционных материалов (сплавы *LP*), используемых в реакторах. Образцы исследуемых сталей облучались в реакторе института Атомной Энергии им. Курчатова. Химический состав и состояние предназначенных для исследования образцов сталей представлен в табл. 10. В табл.11 и 12 приведены данные исследований методом УРАФ образцов сталей *LP* реакторов ВВЭР-440 с различным содержанием фосфора, облученные нейтронами до флюенсов $6 \cdot 10^{19}$ н/см², облученные и отожженные.

Таблица 10

Параметры спектров УРАФ для образцов чистого железа

$(\theta_{1/2})_{g1}$, мрад	I_{g1} , %	E_{g1} , эВ	$(\theta_{1/2})_{g2}$, мрад.	I_{g2} , %	E_{g2} , эВ	$(\theta_{1/2})_p$, отсечка (мрад.)	I_p , %	E_f , эВ
9,80± ±0,26	63,92± ±13,00	6,63± ±0,04	16,4± 0,58	34,82± 11,00	18,60± 0,08	5,69	1,26± ±1,70	8,26± ±20

Таблица 11

Параметры спектров УРАФ для ряда образцов стали LP

№	$(\theta_{1/2})_g$ мрад	I_{g1} , %	E_{g1} , эВ	$(\theta_{1/2})_{g2}$, мрад.	I_{g2} , %	E_{g2} , эВ	$(\theta_{1/2})_p$, отсечка (мрад.)	I_p , %	E_f , эВ
1	10,0 0± ±0,3 8	53,1 5± ±14, 00	6,91± ±0,05	16,40± ±0,60	40,61± ±15,00	18,60± ±0,08	5,97	6,24± ±2,70	9,080± ±5,100
2	9,39 ± ±0,3	42,8 0± ±11,	6,09± ±0,05	16,20± ±0,47	48,74± ±14,00	18,10± ±0,07	5,63	8,46± ±2,90	8,071± ±3,300

	9	00							
3	8,94 ± ±0,3 7	34,6 9±±9 ,10	5,52± ±0,05	15,00± ±0,33	55,63± ±14,00	15,50± ±0,05	5,61	9,68± ±2,70	8,024± ±2,400
4	11,6 0± ±0,4 0	63,6 5±±1 7,00	9,23± ±0,06	18,80± ±1,70	20,80± ±14,00	24,40± ±0,23	5,31	15,54± ±3,60	7,177± ±0,820

Таблица 12

Химический состав образцов стали LP

Название образца	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V
Содержание, %	~ 97	0,04	0,04	1,12	0,02 7	0,01 3	1,42	0,13	0,49	0,16	0,19
U ₁ , эВ	7,89 6	11,2 64	8,14 9	7,43 2	10,5 6	10,3 57	6,76 4	7,63 3	7,13 1	7,72 4	6,74
U ₂ , эВ	16,1 8	24,3 76	16,3 4	15,6 4	19,6 5	23,4	16,4 9	18,1 5	15,7 2	20,2 9	14,6 5

Примечание табл. 10-12: $I_{g1} = S_{g1} / S_{sum}$, $I_{g2} = S_{g2} / S_{sum}$, I_{gi} ($i = 1,2$) – интенсивности гауссовых компонент, а $I_p = S_p / S_{sum}$ – интенсивность параболической компоненты в спектрах УРАФ (S_{sum} – суммарная площадь экспериментального спектра УРАФ, а S_{gi} и S_p – соответственно площади гауссовых и параболической компонент в этом спектре). 1 – Необлученный, 2 - Облучение, поток нейтронов ($11,3 \times 10^{18}$) см⁻², 3 - Облучение, поток нейтронов ($53,1 \times 10^{18}$) см⁻², 4 - Облучение, поток нейтронов [$(56,6 \times 10^{18})$ +отжиг] см⁻². $U_1 = E_1$ – первый потенциал ионизации (энергия связи валентного электрона) атома, а $U_2 = E_2$ – потенциал ионизации заряженного (энергия связи электрона) положительного иона.

В случае чистого железа и сталей LP спектры УРАФ разлагались на две ($\chi^2 \sim 1,7$) и три ($\chi^2 \sim 0,6$) компоненты с интенсивностями I_{gi} и ширинами $(\theta_{1/2})_{gi}$ (табл.11 и 12). Исходя из значений χ^2 , предпочтение было сделано для случая разложения спектров на три компоненты. Результаты математической обработки спектров УРАФ с помощью программы ACARFIT (см. табл. 11 и 12) показывают, что во всех образцах сталей LP имеются высокоинтенсивные гауссовы компоненты с интенсивностями ($I_{g1} \sim (34-63) \%$, $I_{g2} \sim (20-40) \%$ и энергиями $E_{g1} \sim (6-9)$ эВ и $E_{g2} \sim (15-24)$ эВ и параболическая компонента с интенсивностью $I_p \sim (4-16) \%$ и энергией Ферми $E_f \sim (8-9)$ эВ. По нашему мнению высокоинтенсивные гауссовы компоненты обусловлены аннигиляцией позитронов в основном из нанодфектных состояний в железе и сталях LP , а параболическая компонента относится к аннигиляции на электронах проводимости (Ферми-газе объектов).

В необлученных образцах Fe (табл.10) и сталях LP (табл.11, п.1) наблюдаются две гауссовы компоненты с интенсивностями $I_{g1} \sim 64 \%$ с энергией $E_{g1} \sim 6,63$ эВ (Fe) и $I_{g1} \sim 53 \%$ с энергией $E_{g1} \sim 6,91$ эВ (LP) и $I_{g2} \sim 35 \%$ с энергией $E_{g2} \sim 18,60$ эВ (Fe) и $I_{g2} \sim 53 \%$ с энергией $E_{g2} \sim 18,60$ эВ (LP). В облученных образцах стали LP (табл.11, п.2,3) значения I_{g1} значительно уменьшаются с ростом дозы по сравнению со значением I_{g1} необлученного образца, в то время как значения I_{g2} значительно возрастают по сравнению со значением I_{g2} необлученного образца, а значения E_{g1}, E_{g2} в свою очередь несколько уменьшаются по сравнению со значениями E_{g1}, E_{g2} необлученного образца стали LP .

Согласно данным табл.2 (п.4), наблюдаются драматические изменения параметров спектров УРАФ I_{g1}, I_{g2} и E_{g1}, E_{g2} свойственным образцам стали после отжига при 500 °С. Значение I_{g1} при отжиге стремится к значению I_{g1} для необлученного образца стали LP . В то же время значение интенсивности гауссовой компоненты I_{g2} резко уменьшается по сравнению со значениями I_{g2} необлученного и облученного образцов (см. табл.11 (п.2,3)). Значения же E_{g1}, E_{g2} резко возрастают при отжиге, достигая величин $9,23$ и $24,4$ эВ соответственно. Эти данные табл.11 (п.2, 3) говорят о том, что

при облучении сталей *LP* и отжиге наблюдаются значительные трансформации центров аннигиляции позитронов.

Данные табл.11 и 12 говорят, что значения E_{g1} образцов стали *LP* и *Fe* по своим значениям ближе всего к значениям энергий связи $E_1 = U_1$ внешних валентных электронов атомов *Fe* и других элементов, входящих в состав стали *LP* (табл.12). Назовем эти центры аннигиляции позитронов с параметрами I_{g1}, E_{g1} центрами первого рода. Отличие значений E_{g1} от значения $E_1 = U_1$ атома *Fe*, по-видимому, обусловлено уменьшением значения $E_1 = U_1$ в кристалле (сплаве) по сравнению со значением $E_1 = U_1$ электрона атома *Fe* и других атомов за счет образования химических связей с другими элементами сплава (см. табл.12). В свою очередь значения E_{g2} образцов стали *LP* и *Fe* по своим значениям ближе всего к значениям энергий связи $E_2 = U_2$ внешних электронов положительно заряженных ионов атомов *Fe* и других элементов, входящих в состав стали *LP* (табл.12). Назовем эти центры аннигиляции позитронов с параметрами I_{g2}, E_{g2} центрами второго рода. Из данных табл.11-13 следует, что эти центры аннигиляции первого и второго рода при облучении и отжигах претерпевают значительные трансформацию.

Таблица 13

Параметры спектров УРАФ для ряда образцов стали LP

$I_{g1}, \%$	$\Delta I_{g1}, \%$	$E_{g1}, \text{эВ}$	$(R_{sp})_{g1}, \frac{0}{A}$	$(N_{sp})_{g1} \cdot \text{см}^{-3} \cdot 10^{-15}, \frac{3}{3}$	$I_{g2}, \%$	$\Delta I_{g2}, \%$	$E_{g2}, \text{эВ}$	$(R_{sp})_{g2}, \frac{0}{A}$	$(N_{sp})_{g2} \cdot \text{см}^{-3} \cdot 10^{-15}, \frac{3}{3}$
53,15± ±14,00		6,91± ±0,05			40,61± ±15,00		18,60± ±0,08		
42,80± ±11,00	-8,35	6,09± ±0,05	-		48,74± ±14,00	8,13	18,10± ±0,07	4,43	~8
34,69±±9,10	-18,46	5,52± ±0,05	-		55,63± ±14,00	15,02	15,50± ±0,05	-	
63,65±±17,00	10,00	9,23± ±0,06	5,32	~8	20,80± ±14,00	-19,81	24,40± ±0,23	2,14	~48

Будем считать центрами аннигиляции первого рода центры захвата позитронов зерна *Fe* с примесями (например, *Cu, P* и т.д.), дислокации, декорированные атомами железа и примесей, и включения второй фазы (например, нанокластеры *CuP*) и многое другое. Аннигиляция позитронов из этих состояний дает компоненту $I_{g1}(E_{g1})$. Центрами захвата второго рода могут служить вакансии *Fe* и их комплексы в стали

LP , служащие глубокими позитронными центрами. Это дает нам право утверждать, что при отжиге центры захвата второго рода трансформируются в центры захвата с более глубокими позитронными уровнями. При этом аннигиляция позитронов протекает в основном на внешних электронах атома железа и заряженного иона Fe^{+2} [32], так как $E_{g1} \rightarrow U_1, E_{g2} \rightarrow U_2$.

Таким образом, по энергии в месте аннигиляции на внешних валентных электронах E можно также найти состав и радиусы нанообъектов (пор, вакансий, зерен и включений второй фазы – нанокластеров и возможно дислокаций, декорированных различными примесями и т.д.), используя только данные УРАФ. Для этого можно использовать выражение (22), связывающее энергию E аннигилирующей электронно-позитронной пары с полной шириной на полувысоте $\theta_{1/2}$. Так для образцов сплава LP (табл.11, п.1-4) рассчитанные по формуле (22) значения средних энергий аннигилирующих электрон-позитронных пар оказались равными $E_{g1} = 6,91,6,09,5,52,9,23$ эВ и $E_{g2} = 18,60,18,10,15,50,24,40$ эВ. Табличные значения энергий электронов (табл.12) внешних оболочек атомов железа и иона железа составляют величины 7,89 и 16,19 эВ [32]. Как видим, значения величин энергий E_{gi} и $E(Fe)$ и $E(Fe^{+2})$ близки друг другу. Таким образом, позитроны аннигилируют в основном на внешних валентных электронах атомов железа «стенки» вакансий и комплексов вакансий. Можно полагать, что разность величин $E - E(Fe)$ в эВ обусловлена вкладом энергии связи позитрона, находящегося в вакансиях в энергию аннигилирующих электронно-позитронных пар. В этом случае для определения размера вакансий рационально использовать выражения вида (24). В этом выражении величины имеют размерности R_{sp} в Å, E в эВ. Таким образом, при значении $E = E_{g1} - E(Fe) = 9,23 - 7,89 = 1,34$ эВ размер пор равен 5,3 Å (табл.13).

Далее из табл.10 видим, что разность между интенсивностями гауссовых компонент $I_{gi}(Irradiated)$, то есть облученными образцами стали LP , и $I_{gi}(Not irradiated)$ (исходными необлученными образцами стали LP) в спектрах УРАФ, может быть записана в виде

$$\Delta I_{gi} = I_{gi}(Irradiated) - I_{gi}(NotIrradiated) \sim k_{tr} \tau_1, \quad (25)$$

то есть среднее значение скорости захвата порами составляет величину

$$k_{tr} \sim \Delta I_{gi} / \tau_1, \quad (26)$$

Оценим значение k_{tr} , определяемое выражением (26), для значения $\Delta I_{g1} = 0,10$ (см. значения ΔI_{g1} в последней строке второго столбца табл.13) и значения $\tau_1 = (1,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-10}$ с для железа. С этим значением ΔI_g по формуле (26) получаем $k_{tr} \cong 0,10 / 1,60 \cdot 10^{-10} = 6,25 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Рассмотрение кинетической схемы аннигиляционных распадов и превращения позитрона в стали LP дает возможность получить связь между их скоростью захвата k_{tr} центрами первого рода и интенсивностью компоненты I_{g1} [1]

$$k_{tr} \cong I_{g1} \lambda_{cr}, \quad (27)$$

Величина скорости захвата k_{tr} в свою очередь может быть определена на основе известного выражения

$$k_{tr} = \sigma_{tr} \nu N_{tr}, \quad (28)$$

Здесь σ_{tr} - сечение захвата дефектами позитрона; ν - скорость термализованного позитрона; N_{tr} - средняя концентрация дефектов (в дефектной области кристалла). Средняя тепловая скорость позитрона при комнатной температуре $T = 293K$ оценивалась по формуле $\nu = (8k_0T / \pi m_+^*)^{1/2} \approx 1,05 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, где k_0 - постоянная Больцмана, $m_+^* \approx m_0$ - эффективная масса позитрона, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ - масса свободного позитрона. Предполагаем, что сечение захвата позитронов центрами захвата примерно равно среднему значению геометрического сечения дефекта $\sigma_{tr} \approx \pi R_{tr}^2 = 3,14 \cdot 0,25 \cdot 10^{-14} \approx 8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (приняли, что $R_{sp} \approx 0,5 \text{ нм}$). Имея определенные нами выше значения $R_{tr} \approx 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, k_{tr} и ν , определили по формуле (28) среднее значение центров захвата позитронов в облученных образцах стали $N_{tr} = k_{tr} / \sigma_{tr} \nu = 6,25 \cdot 10^8 / 8 \cdot 10^{-15} \cdot 10^7 \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В случае наличия отжига $R_{sp} \approx 2 \text{ \AA}$ и для центров захвата второго рода аналогично получаем $N_{tr} \sim 4,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (см. табл.13).

О СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЯХ ПОЗИТРОНА НА ВАКАНСИЯХ И ПОРАХ В МЕТАЛЛАХ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ РАДИУСОВ ПОР В АНГСТРЕМНЫХ ДИАПАЗОНАХ МЕТОДОМ ВРАФ

Исследование вакансий различного состава, разупорядоченных областей (РО) и пор диаметром менее 100 \AA (10 нм) в материалах, используемых в ядерном

материаловедении и электронной техники, методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) имеет вполне определенные перспективы [53-55]. При этом предполагаем, что атом позитрония, например, в металлах отсутствует, а вакансии и поры являются эффективными ловушками позитронов. Аннигиляция позитронов из связанных состояний приводит в спектрах временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ) к более долгому времени жизни относительно двухквантовой аннигиляции и сужению кривых углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ).

Поэтому большое значение имеют теоретические модели связанных состояний позитрона на вакансиях металлов [53-56], позволяющих связывать между собой основные характеристики вакансий и процесса аннигиляции. Наряду с «точными» численными расчетами при этом используются и простые аналитические модели. Ниже предлагается одна из таких возможных моделей.

Обоснование расчетной модели

В работе Мори [54] было рассмотрено связанное состояние позитрона в алюминии на простых вакансиях в рамках теории позитронного псевдопотенциала, то есть

$$H\psi_i^{PS}(\bar{r}) + E_i\psi_i^{PS}(\bar{r}) = 0, \quad (29)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla^2 + V_i(\bar{r}), \quad (30)$$

Здесь $\psi_i^{PS}(\bar{r})$ - позитронная волновая функция метода псевдопотенциала, $V_i(r)$ - потенциал позитрона в поле вакансии, E_i - энергия связи позитрона с вакансией.

Расчет потенциала $V_i(r)$ показал [54], что он очень близок по форме к модели потенциала в прямоугольной потенциальной яме, причем $|V_i^{\min}| \gg |E_i|$, а «пространственное расположение» позитронной волновой функции составляет величину порядка 8 Å, что гораздо больше размера моновакансии. Это позволяет использовать для модели связанного состояния позитрона приближение модели прямоугольной потенциальной ямы, так как эффективный радиус взаимодействия между позитроном и вакансией мал.

Расчетная модель

В приближении модели прямоугольной потенциальной ямы потенциал позитрона, входящий в уравнение (30), имеет вид

$$V_i(r) = V_0 \quad \text{при } r < R,$$

(31)

$$V_t(r) = 0 \quad \text{при } r > R,$$

где R - радиус вакансии.

Для основного состояния позитрона или возбужденных s - состояний ($l = 0$) волновая функция позитрона сферически симметрична. При этом подстановка $\psi_t(\vec{r}) = U(r)/r$ позволяет записать уравнение Шредингера в виде

$$\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{2m_t}{\hbar^2}[E_t - V_t(\vec{r})]U = 0 \quad (32)$$

Как известно [56], решение уравнения (32) с потенциалом (31) имеет вид

$$U = A \sin kr \quad \text{при } r < R, \quad (33)$$

$$U = B \exp(-\gamma r) \quad \text{при } r > R, \quad (34)$$

где

$$k = \sqrt{2m_t(V_t - E_t)} / \hbar \quad (35)$$

$$\gamma = \sqrt{2m_t E_t} / \hbar$$

Соотношение же между глубиной и шириной потенциальной ямы при этом определяются трансцендентным уравнением

$$\text{ctg}kR = -\gamma / k \quad (36)$$

Согласно [56], выражение (36), удовлетворяющее минимальному значению аргумента kR , переписывается в виде

$$\sin kr = 1 / \sqrt{1 + \text{ctg}^2 kR} = \frac{k \cdot R}{k_0 \cdot R}, \quad (37)$$

$$\text{где } k_0^2 = k^2 + \gamma^2 = \frac{2m_t}{\hbar^2} V_t$$

Если положить $kR = \frac{\pi}{2}(1 + \alpha)$ лежащем уже в первой четверти ($1 > \alpha > 0$), то

$$\cos \frac{\pi}{2} \alpha = \frac{\pi}{2k_0 R} (1 + \alpha) \quad (38)$$

Решение этого уравнения легко находится графическим способом, а отсюда уже определяется спектр энергетических уровней позитрона в вакансии. Первый корень уравнения (10) появляется в предельном случае

$$k_0 R = \pi / 2 \quad (39)$$

При этом $E_t = 0$. Подставляя сюда значение k_0 из (37), получаем связь между V_t^{\min} и R

$$V_t^{\min} \cdot R^2 = \pi^2 \hbar^2 / 8m_+ \quad (40)$$

Отсюда же можно определить и значение V_t^{\min} , при котором появляется связанное состояние позитрона при заданном размере вакансии или поры ($L = 2R$)

$$V_t^{\min} = \pi^2 \hbar^2 / 8m_+ R^2 = \pi^2 \hbar^2 / 2m_+ L^2 \quad (41)$$

Так как волновая функция позитрона центрирована относительно вакансии, то вероятность нахождения позитрона в кристалле P (снаружи вакансии) равна

$$P = 1 - \int_0^R |\psi_t(\bar{r})|^2 d\bar{r} = \int_R^\infty |\psi_t(\bar{r})|^2 d\bar{r}, \quad (42)$$

а вероятность аннигиляции $\lambda_V \equiv \lambda_d$ позитрона, связанного с вакансией, равна

$$\lambda_V = \lambda_t P, \quad (43)$$

где $\lambda_t \equiv \lambda_1$ - вероятность аннигиляции позитрона в объеме кристалла.

Таким образом, ход волновой функции в области самой вакансии при расчете λ_d практически несущественен. Для оценок величины P , как и в случае дейтрона [56], можно использовать волновую функцию вида

$$\psi_t(\bar{r}) = (\beta / 2\pi)^{1/2} \exp(-\beta r), \quad (44)$$

где

$$\beta = \frac{2m_t V_t}{\hbar} \quad (45)$$

Подставляя (44) в (42) с учетом (43), находим

$$\lambda_d = \lambda_1 \cdot e^{-\beta L}, \quad \beta L = \ln \frac{\tau_d}{\tau_1}, \quad (46)$$

где β - параметр, L - размер потенциальной ямы.

Результаты расчетов и выводы

Выражение (46) позволяет из экспериментальных данных по измерению времени жизни позитронов в вакансиях различного типа определять их размер, если известен размер хотя бы одной (любой) вакансии (табл.14)

Таблица 14

Дефекты вакансионного типа, времена жизни позитронов и радиусы вакансий в железе.

Образец	Время жизни позитронов, τ_d (пс) [57,58]	Радиусы вакансий, R_n , Å Расчет по формуле (46)	Ионный радиус, $R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$, Å
Fe-кристалл	110		
Fe-дислокации	165	1,3	
Fe-моновакансии	175	1,4	1,4
Fe-дивакансии	197	1,8	1,8
Fe-тривакансии	232	2,3	2,0
Fe-тетравакансии	262	2,7	2,3
Fe-гексавакансии	304	3,2	2,6

Считая, что моновакансия образована одним удаленным атомом железа и имеет размер, равный размеру ячейки Вигнера-Зейтца 1.41 Å (параметр решетки железа равен 2,866 Å), можно из выражения (46) с использованием данных из обзора [57], приведенных в табл. 14, найти параметр β . Считая L равным 2.8 Å для случая моновакансий, получили значение $\beta = 0.162$. Используя это значение β , оценили радиусы дефектов вакансионного типа в железе. Результаты приведены в табл. 14. Там же приведены результаты расчета размера вакансионных дефектов в предположении, что объем n -вакансии (нанообъем) равен сумме объемов n моновакансий. В этом случае радиусы вакансий (если они сферически симметричны) должны соотноситься как корни кубические из номеров вакансий $R_n = R_1 \cdot \sqrt[3]{n}$.

В работах [57,58] на основании исследований сталей реактора ВВЭР-440 показано, что при нейтронных флюенсах $\approx 10 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ все позитроны захватываются дефектами. При этом экспериментально измеренное время жизни позитронов в этих дефектах относительно аннигиляции составляет величину 250-260 пс. Такому времени жизни должны соответствовать дефекты с радиусами $\approx 2-3 \text{ Å}$ (то есть с диаметрами 5-6 Å). Отсюда в [58] сделан вывод, что под действием нейтронного облучения образуются небольшие вакансионные кластеры из 5-6 вакансий.

Таким образом, показано, что одним из эффективных методов определения средних размеров нанообъектов \bar{R} (свободных объемов вакансий, пор, полостей, пустот и т.д.),

их средних значений концентрации \bar{N} и химического состава в месте аннигиляции позитрона в некоторых дефектных материалах (и в большом числе технически важных материалах и наноматериалах, таких как металлы и сплавы) является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Это позволяет определять средние значения доли свободного вакансионного (порового) пространства $\bar{V}_{rad} = (4/3)\pi\bar{R}^3 \cdot \bar{N}$, образующегося в материалах ядерной техники в процессе их эксплуатации. При этом возможно выдвинуть важную идею поиска корреляции между значениями \bar{V}_{rad} и механическими свойствами материалов, например, их значениями параметров к различным механическим воздействиям. Проведенные нами экспериментальные исследования нанообъектов в сталях различных марок, используемых в качестве конструкционных материалов в современных ядерных реакторах, возможно подтверждают сделанное предположение. Особое значение при этом должно уделяться экспериментальным методам определения прочности и хрупкости металлов и сплавов, облученных нейтронами. Особо важным обстоятельством при этом имеет поиск критичных дефектов, сильно нарушающих механические и радиационные свойства.

Заключение.

Методом УРАФ определены размеры и концентрации нанодфектов в облученных конструкционных реакторных материалах. Предложена простая аналитическая модель связанного состояния позитрона. Эта модель может быть использована для качественного объяснения особенностей процесса аннигиляции в дефектных металлах и оценок радиусов вакансий и пор малых (ангстремных и нанометровых) размеров. Приведены оценки радиусов дефектов вакансионного типа в железе.

Список литературы

1. *Гольданский В.И.* Физическая химия позитрона и позитрония. // Наука, М., 1968, 173 стр.
2. *Графутин В.И., Прокопьев Е.П.* Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества. // Успехи физических наук, 2002, 172 (1), 67–83.
3. *Grafutin V.I., Prokop'ev E.P., Novikov Yu.A., Shantarovich V.P.* Application of positronic annihilation spectroscopy for study in solids // Proceedings of the 4th Moscow International ITP School of Physics. Suvorov A.L. (et al. eds), Moscow, Akadempriint, 2002, 207-227.
4. *Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Графутин В.И., Мяснищева Г.Г., Фунтиков Ю.В.* Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов // МИЭТ, М., 1999, 176 стр.
5. *Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков.* Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанобъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Нанотехника, 2008, №4 (16), 33-42.
6. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии // Физматлит, М., 2005, 416 стр.
7. *Графутин В.И., Мамедов Т.Н., Мешков И.Н., Павлов В.Н., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В., Хмелевский Н.О., Чаплыгин Ю.А., Яковенко С.Л.* Возможности изучения пористых систем и наноматериалов методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. // В кн.: Под общей редакцией А.Н.Сисакяна, Ядерная физика и нанотехнологии. Ядерно-физические аспекты формирования, изучения и применения наноструктур, ОИЯИ, Дубна, 2008, 223-241.
8. *Ремпель А.А.* Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения // Наука, Екатеринбург, 1992, 232 стр.
9. *Krause-Rehberg R., Leipner H.S.* Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. // Springer, Berlin, 1999, 378 стр.
10. *Тимошенко С.П., Чаплыгин Ю.А., Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В.* Позитроника и нанотехнологии: определение радиусов нанобъектов

пустоты в пористом кремнии и кремнии, облученном протонами // Нанотехника, 2008, №3 (15), 82-84.

11. *Графутин В.И., Залужный А.Г., Калугин В.В., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В., Хмелевский Н.О.* О возможности исследования некоторых дефектных и пористых систем методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Химия высоких энергий, 2008, 42 (6), 528–535.
12. *Чаплыгин Ю.А., Тимошенко С.П., Графутин В.И., Калугин В.В., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В.* Определение радиусов нанообъектов пустоты в пористых системах и кремнии, облученном протонами // Rusnanotech-08. Международный форум по нанотехнологиям. 3-5.12.2008. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций, 2, Роснано, М., 2008, 65-66.
13. *Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Возможности исследования пористых систем и наноматериалов методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Дефектоскопия, 2008, №10, 55-70.
14. *Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Позитроника нанообъектов в пористых и дефектных системах на основе кремния и кварца // Украинский физический журнал, 2009, 54 (5), 443-453.
15. *Бритков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И., Дягилев В.В., Калугин В.В., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Применение метода позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования дефектов структуры твердого тела // Вопросы атомной науки и техники. Сер. теор. и прикл. физика (Саров), 2004, вып. 3, 40-50.
16. *Графутин В.И., Тимошенко С.П., Илюхина О.В., Калугин В.В., Мясищева Г.Г., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенко Ал.С., Григорьев Д.К., Фунтиков Ю.В.* Исследование позитронных состояний и дефектов в кремнии, облученном протонами // Физика и химия обработки материалов, 2006, №5, 5-12.
17. *Гаврилов С.А., Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Прямое экспериментальное наблюдение атома позитрония в пористом кремнии методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Письма в ЖЭТФ, 2005, 81 (11-12), 680-682.

18. *Прокопьев Е.П.* Особенности определения свободных объемов и их распределение по радиусам в технически важных материалах методом ПАВ спектроскопии // 46 Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Тезисы. Докладов, ПИЯФ, Санкт-Петербург, 1996, 377-378.
19. *Jean Y.C.* Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers // *Microchem. J.*, 1990, 42 (1), 72-102.
20. *Gregory Roger B. J.* Free-volume and pore size distributions determined by numerical Laplace inversion of positron annihilation lifetime data // *Appl. Phys.*, 1991, 70, 4665-4670.
21. *Варисов А.З., Графутин В.И., Залужный А.Г., Илюхина О.В., Мяснищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* О диффузии позитронов и позитрония в наноматериалах // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные изучения*, 2008, №11, 73-80.
22. *Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N.* The temperature dependence of positron lifetimes // *Chem. Phys.*, 1981, 63 (1), 51-58.
23. *Шантарович В.П., Ямпольский Ю.П., Кевдина И.Б.* Свободные объемы и время жизни позитрония в полимерных системах // *Химия высоких энергий*, 1994, 28 (1), 53-59.
24. *Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Евстафьев С.С., Фунтиков Ю.В.* Позитроника и нанотехнологии: Возможности изучения нанообъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // *Микроэлектроника*, 2009, 38 (6), 464-475.
25. *Бритков О.М., Гаврилов С.А., Графутин В.И., Калугин В.В., Тимошенко Ал.С., Илюхина О.В., Мяснищева Г.Г., Тимошенко Ан.С., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Григорьев Д.К., Фунтиков Ю.В.* Позитронная аннигиляционная спектроскопия и свойства пористого кремния // *Петербургский журнал электроники*, 2007, № 3, 15-28.
26. *Графутин В.И., Илюхина О.В., Мяснищева Г.Г., Калугин В.В., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Хмелевский Н.О., Фунтиков Ю.В.* Исследования методом позитронной аннигиляционной спектроскопии дефектов в облученном протонами кремнии // *Микроэлектроника*, 2005, 34 (3), 218-224.
27. *Графутин В.И., Залужный А.Г., Тимошенко С.П., Бритков О.М., Илюхина О.В., Комлев В.П., Мяснищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В.* Исследование

- радиационных нарушений в монокристаллах кварца, облученных протонами // Поверхность, Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные изучения, 2008, №7, 10-18.
28. *Графутин В.И., Грушевский А.В., Залужный А.Г., Калугин И.В., Светлов-Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Фунтиков Ю.В.* Определение размеров нанообъектов в некоторых дефектных и пористых системах методом позитронной аннигиляции // Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2009, №2, 1-7.
29. *Прокопьев Е.П.* Времена жизни магнито-позитрония в полупроводниковых квантовых ямах // Письма в ЖТФ, 2005, 81 (11-12), 680-682.
30. *Козлов В.А., Козловский В.В.* Легирование полупроводников радиационными дефектами при облучении протонами и α -частицами. Обзор // Физ. и техн. полупроводн., 2001, 35 (7), 769-793.
31. *Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н.* Модифицирование полупроводников пучками протонов. Обзор // Физ. и техн. полупроводн., 2000, 34 (2), 129-147.
32. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.* Физические величины: Справочник // Энергоатомиздат, М., 1991, 1232 стр.
33. *Dannefaer S.* Defect and oxygen in silicon studied by positrons // Phys. Stat. Sol. (a), 1987, 102 (2), 481-491.
34. *Urban Knut W.* // Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. Review // Science, 2008, 321 (5888), 506-510 (Look also: <http://www.membrana.ru/lenta/?7664#>).
35. *Графутин В.И., Залужный А.Г., Тимошенков С.П., Бритков О.М., Илюхина О.В., Мяснищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В.* Исследование позитронных состояний и нанообъектов в монокристаллах кварца, облученных протонами. Атом позитрония в кварце // ЖЭТФ, 2008, 133 (3), 723-734.
36. *Прокопьев Е.П.* Ps, локализованный в кристалле // Деп. в ЦНИИ "Электроника", Р-3634, 1983, М., 8 стр.
37. *Ikari H., Fujiwara K.* Studying of temperature dependence of pulse distribution of positronium in α - quartz // J. Phys. Soc. Japan., 1979, 46 (1), 92-101.
38. *Бартенев Г.М., Цыганов А.Д., Прокопьев Е.П., Варисов А.З.* Аннигиляция позитронов в ионных кристаллах // Успехи физических наук, 1971, 103 (2), 339-354.

39. *Графутин В.И., Мьо Зо Хтут, Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В., Хмелевский Н.О., Штоцкий Ю.В.* Исследования позитронной аннигиляции в порошках кварца // Сборник научных трудов, 3, 2008, МИФИ, М., 29-30.
40. *Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Определение размеров нанобъектов в пористых системах и дефектных твердых телах. Часть I. // Интеграл, 2008, №6 (44), 4-6.
41. *Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Определение размеров нанобъектов в пористых системах и дефектных твердых телах. Часть II. // Интеграл, 2009, №1 (45), 10-12.
42. *Druzhdov A.P., Perminov D.A.* Characterization of Nanostructural Features in Reactor Materials Using positron annihilation spectroscopy. Chapter 5 // In Nuclear Materials Developments Ed. Keister J.F., ISBN 1-60021-432-0, 2007, North Science Publishers Inc., Dordrecht, 1-42.
43. *Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П., Калугин В.В., Графутин В.И., Бритков О.М.; Евстафьев С.С.* Позитроника и нанотехнологии: Определение радиусов нанобъектов в пористых системах и некоторых дефектных материалах методом ПАС. Часть I. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2008, №4. 28-36.
44. *Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Бритков И.М.; Фунтиков Ю.В.* Позитроника и нанотехнологии: Определение радиусов нанобъектов в пористых системах и некоторых дефектных материалах методом ПАС. Часть 2. // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2008, №4, 36-43.
45. *Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясищева Г.Г., Прокопьев Е.П., С.П.Тимошенко С.П., Ю.В.Фунтиков Ю.В., Р.Бурил Р.* Позитроника и нанотехнологии: возможности изучения нанобъектов в материалах и наноматериалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. // Ядерная физика, 2009, 72 (10), 1730-1739.

46. *Chaplygin Y.A., Gavrilov S.A., Grafutin V.I., Svetlov-Prokopiev E.P., and Timoshenkov S.P.* Positronics and nanotechnologies: possibilities of studying nano-objects in technically important materials and nanomaterials // Proc. IMechE. Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems, 2007, 221 (4), 125-132.
47. *Прокопьев Е.П., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Евстафьев С.С., Фунтиков Ю.В.* Позитроника и нанотехнологии: Возможности изучения нанобъектов в технически важных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Микроэлектроника, 2009, 38 (6), 464-475.
48. *Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясничева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Позитроника нанобъектов в пористых и дефектных системах на основе кремния и кварца. // Украинский физический журнал, 2009, 54 (5), 443-453.
49. *Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.,* Позитроника и нанотехнологии: Определение размеров нанобъектов в пористых системах, наноматериалах и некоторых дефектных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (обзор) // Заводская лаборатория, 2009, 75 (6), 27-36.
50. *Чаплыгин Ю.А., Графутин В.И., Тимошенко С.П., Прокопьев Е.П.* // Определение размеров нанобъектов в пористых системах и дефектных материалах по методу УРАФ. Материалы VII Международной научно-технической конференции, 7 – 11 декабря 2009 г. Москва, Intermatic – 2009, часть 2. МИРЭА, 17-19.
51. *Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Определение радиусов нанобъектов в пористых системах и некоторых дефектных материалах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные изучения, 2009, №12, 24-32.
52. *Р.Бурил, В.И.Графутин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясничева, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков.* Возможности изучения нанобъектов в пористом кремнии и подложках кремния, облученных протонами, методом

позитронной аннигиляционной спектроскопии // Физика твердого тела. 2010, 52(4), 651-654.

53. *Прокопьев Е.П.* Простая модель связанного состояния позитрона на вакансиях металлов // В кн.: Радиационные дефекты в металлах. Материалы 2 Всесоюзного совещания, Наука, Алма-Ата, 1980, 59-62.
54. *Mori G.* Model of the connected state of a positron on vacancies of metals // J. Phys., 1977, F7, L89.
55. *Графутин В.И., Бурцл Р., Зеeman А., Крицак В., Илюхина О.В., Мяснищева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В.* Определение размеров и концентраций нанообъектов в облученных металлах и сплавах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии. VI Международная научная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций»: Материалы конференции.- 20-22 октября 2011 г. Оренбург, Россия Изд-во ГОУ ОГУ, 2011.- Принята к печати. <http://www.mks-phys.ru/Reports.php?ConfId=10>
56. *Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М.* Квантовая механика // Учпедгиз, М., 1962, 592 стр.
57. *Slugen V.* What kind of information we can obtain from positron annihilation spectroscopy? // European Commission EUR 22468 EN – DG JRC – Institute for Energy Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2006, 94 pp.
58. *Cizec J., Becvar F., Prochazka I.* Three-detector setup for positron-lifetime spectroscopy of solids containing ^{60}Co radionuclide // Nuclear Instruments and Methods in in Physics research 2000, A 450, 325-337.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ПУЧКОВОЙ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

НА ОСНОВЕ ОБЗОРА ПАСОКА-КУМАРА, К.Г.ЛИННА И Д.О.ВЕЛЬЧА [1]

В последние годы наблюдается быстрый рост использования позитронной пучковой аннигиляционной спектроскопии (ППАС) для исследований поверхностных покрытий (пленок), границ раздела и скрытых слоев в полупроводниках [1-123]. Имеются также ряд других методов, которые так же как и ППАС, чувствительны к низким концентрациям дефектов типа дефектов свободных объемов. Аннигиляционные

характеристики гамма-квантов сильно зависят от локального окружения участков аннигиляции и используются в качестве зонда на концентрации дефектов в области недоступности для зондирования другими методами. Эти дефекты тем не менее сильно влияют на электрические характеристики изготавливаемых приборов. Ниже показывается как метод ППАС может быть использован в качестве неразрушающего метода контроля дефектности в технически важных структурах, основанных на кремнии. Обсуждение сфокусировано на исследованиях качества поверхностных слоев и покрытий, образовании и отжиге дефектов после имплантации, идентификации комплексов дефектов и вычисления распределения внутренних электрических полей. Описываются также вычисления энергии активации процесса высвобождения водорода из ловушечных центров на поверхности (границе) раздела SiO_2 - Si, изменения плотности ловушек на границе раздела, захвата дырок на границе раздела SiO_2 - Si и радиационных повреждений в системе SiO_2 - Si (Например, в многослойных структурах кремний на изоляторе (КНИ структуры)) . Вкратце суммируются также использования методов ППАС для исследования Ge и ряда полупроводниковых соединений и предлагаются другие возможные направления будущих исследований.

Введение

В настоящее время в электронной промышленности доминируют изделия и приборы, основанные на кремнии. Для анализа фундаментальных характеристик и понимания роли примесей и дефектов в процессах деградации в кремнии использовались многие методы исследования. Миниатюризация приборов и устройств, изготовленных на основе кремния, требует ясного понимания многостадийных процессов их производства. В связи с этим, несмотря на многие исследования, остается много неясного в фундаментальных вопросах образования, эволюции и электронной структуры дефектов в кремнии. В данной работе на основе обзора П.Асока-Кумара, К.Г.Линна и Д.О.Вельча [1], а также работ [2,123] обсуждаются возможности исследований электронной и дефектной структуры в кремнии и структурах на основе кремния, облучаемых различными ионами, с помощью метода ППАС.

Метод ППАС основан на: (1) использовании пучков [1-6] медленных позитронов, которые могут имплантироваться на различные контролируемые глубины [7] в микронном диапазоне с остановкой в образце; (2) сродстве позитронов к областям твердых тел с низкой плотностью, таких как поры (пустоты) и вакансии [8,9]; а также

на (3) аннигиляции позитронов и электронов с испусканием аннигиляционных гамма-квантов, которые несут информацию об электронном окружении и могут проходить через полупроводниковые пластины без достаточного ослабления [1,2]. Метод ППАС не требует определенных ограничений на тип проводимости полупроводниковых материалов, не требует специальной подготовки образцов, как для стандартных методов исследования, таких как вольт-емкостной метод (C - V метод), импульсная спектроскопия глубоких уровней (DLTS метод) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР метод).

В следующем разделе вкратце обсуждаются наиболее часто используемые в настоящее время методы исследований и анализ экспериментальных данных с тем, чтобы проиллюстрировать возможности ППАС. Характеристики дефектов в объеме кремния, генерируемых на различных стадиях его производства и системы SiO₂ - Si, рассматриваются в разделах 3-9. Также анализируются возможности метода для исследования роста варьируемых слоев окисла, эффектов облучения, изменениях природы ловушек на границе раздела и поверхностных свойств кремния. Приводятся также некоторые фундаментальные характеристики, необходимые для правильной интерпретации данных метода ППАС.

1. Позитронная пучковая аннигиляционная спектроскопия [1]

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ППАС) является спектроскопией фотонов, возникающих при аннигиляции электронов и позитронов. Здесь не будем обсуждать позитронные методы, не характеризующие дефекты, такие как отражение, повторная эмиссия и прохождение позитронов. Основное внимание уделяем исследованиям с пучками медленных позитронов и модификациям обычных методов наблюдения позитронной аннигиляции с использованием радиоактивных изотопов (выделяется узкая полоса энергетического спектра, соответствующая энергиям медленных позитронов), позволяющим наблюдать распределение дефектов по глубине образца.

Метод ППАС, позволяющий наблюдать распределение дефектов по глубине, требует трех основных составляющих: (1) туннелирующего позитронного пучка моноэнергетических позитронов с достаточной энергией для проникновения на интересующую глубину образца; (2) четкого понимания процессов замедления позитронов (то есть распределение глубин имплантации по энергии), а также (3)

однозначной интерпретации экспериментального сигнала, характеризующего электронные свойства образца.

1.1. Процесс аннигиляции [1]

Аннигиляция электронно-позитронных пар сопровождается излучением пары фотонов с общей энергией $2m_0c^2$, меньшей на энергию связи электрона в веществе, $\cong 2m_0c^2$, где m_0c^2 ($= 511$ кэВ) обозначает энергию массы покоя электрона. Без третьего тела, взаимодействующего с аннигилирующей парой, законы сохранения энергии и импульса требуют испускания по крайней мере двух или более фотонов. Эти аннигиляционные фотоны используются в ППАС для нахождения свойств электрона, участвующего в аннигиляционном процессе.

После того как высокоэнергетический позитрон был введен в материал, далее он термализуется очень быстро (за время 1 - 10 пс) и претерпевает диффузию (или захватывается дефектами) до тех пор пока не проаннигилирует с электроном. Вклад аннигиляции позитронов в процессе замедления, известный как аннигиляция на лету, обычно мал (< 1 %) и им можем пренебречь. Термализованный позитрон зондирует потенциал в материале, создаваемый ионными остовами и электронами с большими значениями импульсов, центрированным около ионных остовов. Дефектные состояния со смещенным атомом или атомами таким образом создают локальный энергетический минимум для позитронов. Следовательно, позитроны сильно притягиваются дефектами типа открытых объемов, такими как вакансии и поры, где они могут захватываться. Примесный атом, локализованный в упорядоченном материале, может также создавать притягивающий потенциал для термализованных позитронов. Вследствие этого позитронная аннигиляция может быть использована для изучения различных дефектов в твердотельных материалах.

1.2. Пучки позитронов [1]

Идея моноэнергетических позитронов была предложена в 1950 г. Маданским и Расетти [10]. Однако, пучки позитронов достаточной интенсивности для практических применений появились только после 1980 г. с появлением высокоэффективных

замедлителей, которые конвертируют быстрые позитроны в медленные моноэнергетические позитроны.

1.3. Источники позитронов [1]

Наиболее часто для производства позитронов низкой энергии используется производство электронно-позитронных пар в ускорителях высоких энергий [11] или радиоактивный распад ядер [12,13]. Первый метод основан на электронах высоких энергий, которые замедляясь в веществе, испускают фотоны в процессе тормозного излучения. Если энергия фотона в два раза больше энергии массы покоя электрона, то производятся позитроны (наряду с электронами) процессом конверсии пар этими фотонами. Этот метод эффективно используется во многих лабораториях. Преимущество этого метода состоит в том, что он легко позволяет получать импульсные позитронные пучки для измерений по глубине с помощью измерения времени жизни позитронов (см. ниже).

В методе ПИАС с использованием радиоактивных изотопов чаще всего используются ^{64}Cu , ^{58}Co и ^{22}Na . Изотоп ^{64}Cu является короткоживущим (период полураспада, $\tau_{1/2} \approx 12,8$ час) и используется сразу же после его получения около ядерного реактора облучением изотопа ^{63}Cu медленными нейтронами. Изотопы ^{58}Co и ^{22}Na имеют сравнительно долгие времена полураспада, 71 день и 2,6 года, соответственно. Вследствие этого эти изотопы используются чаще всего в долговременных измерениях. Другим фактором правильного выбора радиоактивного изотопа является доля позитронной ветви [(число испускаемых позитронов)/ (общее число распадов)]. Эти доли для ^{58}Co и ^{22}Na составляют величины 0,15 и 0,89 соответственно. Поэтому в качестве источника позитронов чаще всего используется изотоп ^{22}Na . ^{22}Na также испускает позитроны и высокоэнергетические гамма-кванты с энергией 1,28 МэВ спустя промежуток времени 10 пс. Эта почти одновременная эмиссия гамма-квантов может быть использована в спектроскопии времен жизни для того, чтобы идентифицировать рождение позитрона. Позитронные пучки также могут получаться при облучении мишеней из графита или алмаза пучками дейтронов с энергией ~ 1 МэВ [14].

1.4. Замедлители [1]

В процессе радиоактивного распада производятся позитроны с широкой областью распределения по энергии, имеющего форму обычного β - спектра с характеристическим значением конечной энергии. Фотоны, испускаемые в процессе тормозного излучения, также производят позитроны с широким энергетическим распределением. Для того, чтобы получить монохроматический позитронный пучок из такого расширенного энергетического спектра был развит метод, известный под названием замедление.

Замедление достигается путем использования отожженного кристаллического материала на передней части и/или около радиоактивного источника. Материалом, пригодным для использования в качестве замедлителя, является материал с отрицательной работой выхода позитрона (Φ_+) [15], определяемую как минимальную энергию, необходимую для вывода позитрона из некоторой точки внутри материала в вакуум снаружи материала. Работа выхода позитрона для некоторых материалов является отрицательной величиной, поэтому термализованные позитроны, достигающие поверхности, будут испускаться в вакуум. Результатом этого является эмиссия моноэнергетического позитронного пучка низкой энергии с распределением по энергии, имеющего максимальную энергию продольного движения Φ_+ и разброс по энергии поперечного движения, характеризуемого процессом множественного рассеяния, приводящему к термализации в объеме материала.

Эффективность, ε , замедлителя зависит от трех факторов: вероятности, $P(z)$, того, что позитрон термализуется внутри малого промежутка, dz , на расстоянии z от поверхности; вероятности, $P_{diff}(z)$, термализованного позитрона, диффундирующего к поверхности с расстояния z , а также от вероятности, P_{em} , испускания этих позитронов в вакуум после достижения ими поверхности. Полная эффективность получается перемножением этих трех вероятностей в области всех значений z [1,10,16]

$$\varepsilon \cong \frac{1,7 P_{em} \rho \sqrt{D_+ \tau_{eff}}}{E_{max}^{1,14}}, \quad (1)$$

где ρ (г/см³) есть плотность материала замедлителя, D_+ (см²/с) - коэффициент диффузии позитронов, τ_{eff} (с) - эффективное время жизни позитронов (которое включает эффект захвате на дефекты, а также скорость аннигиляции), а E_{max} (МэВ)

конечная точка энергии радиоактивного спектра распада. Окончательная формула для ε получена в приближении, что длина диффузии позитрона намного меньше, чем средняя длина его имплантации; это приближение пригодно для большинства плотных материалов и типичных радиоактивных источников. Величины, входящие в числитель (1), определяют свойства хорошего позитронного замедлителя: большой коэффициент диффузии, долгое эффективное время жизни, большая плотность, а также высокую вероятность позитронной эмиссии с поверхности.

Диффузионная длина, $\sqrt{D_+ \tau_{eff}}$, может быть значительно увеличена посредством выбора идеально чистого кристаллического плотного материала и удалением дефектов структуры (служащих ловушками позитронов) посредством отжига. Вероятность эмиссии P_{em} сильно зависит от свойств поверхности и поэтому требуется очистка в условиях ультравысокого вакуума. Определенную роль играет также конечная точка и выбор материала источника (период полураспада и ветви распадов).

История выбора замедлителей описана в [15,16] и не обсуждается здесь. Вместо этого просуммируем некоторые результаты недавних исследований. Эффективности замедлителей были измерены для ряда тонких пленок (0,3 - 7,0 мкм) титана, тантала, молибдена, никеля, ниобия и меди [17]. Монокристаллы титана и никеля дали среднюю эффективность $5,9(3) \times 10^{-4}$ и $6,6(3) \times 10^{-4}$ соответственно. Посредством выбора конусообразного титанового замедлителя в добавление к тонкопленочному замедлителю удалось достичь эффективности $\sim 1 \times 10^{-3}$ [18,19]. Сообщается о достижении величины эффективности ($\sim 0,01$) при использовании в качестве замедлителя редкоземельных газов [20-22].

Позитроны, испускаемые из титанового источника характеризуются средней энергией ≈ 3 эВ и угловым разбросом, которое определяется поперечным импульсом испускаемых позитронов. При комнатной температуре вольфрамовые замедлители имеют разброс по углам $\sim 10^0$, а полуширина на полувысоте в максимуме (FWHM) ≈ 75 мэВ [23]. Никелевые замедлители дают разбросы в три раза меньшие [24]. Другие замедляющие схемы, включающие дрейф во внутреннем электрическом поле и сложные геометрии также применимы, но не практичны [25-27].

2. Ускоряющие и транспортные системы [1]

Замедленные позитроны обычно выводятся из общего пучка и транспортируются к мишени посредством управляющего магнитного поля. Выведенные позитроны также содержат незамедленные высокоэнергетические позитроны и для того, чтобы избежать их попадания на мишень, источник и мишень обычно не располагаются вдоль одной и той же оси пучка. Замедлившиеся позитроны обычно перемещаются через $E \times B$ фильтр по оси, проходящую через мишень, причем незамедлившиеся позитроны, которые подвергаются только малым изменениям скорости и не проходят по той же оси затем захватываются поглощающим материалом. Отфильтрованные позитроны затем ускоряются до требуемой энергии. Позитронный пучок контролируется визуально с помощью электронного канала рядом фотоумножителей, связанных с фосфорным экраном.

Прогресс в вычислительных методах расчета оптики низкоэнергетических заряженных частиц ускорил развитие метода позитронных пучков, в котором используются электростатические элементы [28,29] вместо элементов с магнитным полем, позволившие улучшить контроль параметров полученного пучка. В частности, возможно при этом получение микропучков, которые пригодны для изучения образцов с малыми размерами. Развитие метода получения микропучков ускорилось реализацией таких стадий замедления, которые могут быть использованы для усиления яркости пучка [30]. Это позволяет избежать влияния разбросов по энергии начального пучка на характеристики конечного пучка. В этой схеме замедлившиеся позитроны на каждой стадии ускоряются и фокусируются на следующий замедлитель до тех пор, пока не получится пучок с требуемыми характеристиками. Так как множественное рассеяние не определяется теоремой Лиувилля и так как позитронная диффузионная длина в замедлителе составляет величину около 200 нм, то позитронное эмиссионное пространство уменьшается на каждой стадии замедления в направлении уменьшения интенсивности пучка примерно в $\sim 0,5$ раза. При использовании интенсивных позитронных пучков можно достичь точечного пучка диаметром порядка 1 мкм.

3. Профили имплантации [1]

Низкоэнергетический позитронный пучок с энергиями туннелирования можно обеспечить глубинно- разрешающим сигналом от области твердого тела вблизи поверхности. Количественная интерпретация глубинно- разрешающего сигнала требует хорошего понимания (знания) имплантационного профиля, зависящего от энергии

падающего позитронного пучка, то есть вероятности распределения $P(z; E)$, где $P(z; E)dz$ есть вероятность того, что позитрон с энергией падения E будет замедляться до термических энергий на глубину между $z, z + dz$. Позитронные пучки используются для изучения распределения дефектов в материале на глубину в несколько мкм, которое соответствуют энергиям падения электронов ≤ 50 кэВ.

Для таких энергий падения профили останавливающихся позитронов могут быть вычислены по методу Монте-Карло [31]. Результирующий имплантационный профиль для гомогенной полупроводниковой мишени обычно получается с использованием распределения Махова [31]

$$P(z) = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} \exp\left[-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m\right], \quad (2)$$

где z обозначает глубину от поверхности твердого тела, m - известный параметр формы, а z_0 зависит от энергии падения позитронного пучка и связано со средней глубиной имплантации, \bar{z} , соотношением

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right)}, \quad (3)$$

где Γ - гамма-функция. В большинстве случаев для Si и SiO₂ - Si $m \cong 2$. Поэтому из маховского распределения получаем простой профиль, соответствующий гауссовскому распределению с $m \cong 2$. Во многих случаях, включая Si и SiO₂ - Si, средняя глубина \bar{z} в A соотносится с энергией падения позитронов следующим образом

$$\bar{z} = \frac{A}{\rho} E^n, \quad (4)$$

где E (кэВ) - энергия позитрона, а ρ (г/см³) - плотность. Параметры A и n определяются эмпирически. Для системы, основанной на Si, $n = 1,6$, а $A = 4,0$ мг см²·кэВ^{- n} . Таким образом, при соответствующем выборе энергии пучка средняя глубина

может изменяться от 1 нм до нескольких мкм. Хотя эти приближения очень полезны для того, чтобы описать имплантационный профиль, следует отметить, что в недавних исследованиях предложены небольшие модификации этих параметров, а также обобщение профиля маховской формы распределения с целью точного нахождения распределения [42-44].

Короче говоря, приближение маховской формы для профиля имплантации применимо только для полубесконечного гомогенного (однородного) образца. Оно также полезно как приближенное описание профиля имплантации для сложной (составной) $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ системы [55]. Однако, для переходных металлов или слоев силицидов на поверхности подложек кремния такая простая форма профиля имплантации не подходит и поэтому для определения профиля имплантации в сложных системах требуются расчеты по методу Монте-Карло [5,34,35].

Исследования [34] по методу Монте-Карло показали, что имплантационные профили позитронов с энергиями падающего потока в интервале 1 кэВ в элементарных и сложных системах имеют простое поведение (скэйлинговое). При имплантационных энергиях 1-10 кэВ рассчитанные спадающие имплантационные профили имеют вид универсальных кривых с одиночной серией параметров. Для элементарных систем произведение $\bar{z}P(z)$ может быть представлено одиночной функциональной формой, выражаемую как функцию z/\bar{z} . Например, маховское распределение исходя из уравнений (9.2) и (9.3) имеет это свойство, если параметр формы m не изменяется с энергией падающего потока. (Для сложных систем расчетное соотношение более усложнено по сравнению с элементарными системами [34]). Рис.1 в [1,34] иллюстрирует генерационный имплантационный профиль в Si, рассчитанный по методу Моте-Карло, для трех различных энергий позитрона и соответствующие скэйлинговые профили. Исходя из данных [1,34] достаточно легко анализировать экспериментальные данные по исследованиям с пучками медленных позитронов.

4. Диффузия позитронов [1]

После того, как позитроны имплантируются в образец, то есть замедляются до тепловых энергий, далее они могут передвигаться на некоторое расстояние, прежде чем проаннигилируют; это должно учитываться при захвате позитронов дефектами, особенно при глубинном профилировании концентрации дефектов. Часто это передвижение (распространение) может описываться как диффузия в среде, имеющей

некоторое распределение центров захвата, с заданными соответствующими граничными условиями, включающими внутренние границы раздела и свободную поверхность [5,35]. При этом часто используется одномерное приближение для решения этой проблемы диффузии. В этом случае временная зависимость плотности вероятности $n(z)$, где $n(z)dz$ - вероятность нахождения позитрона в слое толщиной dz на глубине z , дается выражением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{D_+ e}{kT} \frac{\partial}{\partial z} [E(z)n(z)] - \frac{n(z)}{\tau_{eff}} + n_0(z), \quad (5)$$

где D_+ - коэффициент диффузии позитрона, T - температура, E - напряженность электрического поля, $n_0(z)$ - скорость, с которой термализованные позитроны достигают глубины z , а $\tau_{eff}^{-1} = \tau_{bulk}^{-1} + \mu C_d$ есть вероятность в 1 секунду, что данный позитрон передвинется из свободно диффундирующего состояния, или проаннигилирует со скоростью аннигиляции τ_{bulk}^{-1} или будет захвачен дефектом решетки со скоростью μC_d , где C_d - концентрация дефектов, а μ - удельная скорость захвата. Обычно допускается, что скорость достижения позитроном заданной глубины достаточно высока и поэтому можно рассматривать задачу для стационарного случая, $\partial n / \partial t = 0$, так что требуемым решением является решение линейного дифференциального уравнения второго порядка

$$\frac{d^2 n(z)}{dz^2} - \frac{d}{dz} \left[\frac{n(z)}{\Lambda(z)} \right] - \frac{n(z)}{L^2} + \frac{n_0(z)}{D_+} = 0, \quad (6)$$

где $L \equiv (D_+ \tau_{eff})^{1/2}$ - диффузионная длина позитрона, а $\Lambda = kT / Ee$ - параметр с размерностью длины, являющийся функцией электрического поля $E(z)$. Пространственная зависимость скорости имплантации $n_0(z)$ определяется профилем имплантации $P(z)$, описанной выше; в принципе плотностью дефектов и вследствие этого эффективной скоростью захвата τ_{eff}^{-1} , зависящей от положения (т.е. от z), так как профиль дефектов $C_d(z)$ обычно определяется из экспериментов. Решения в замкнутой форме могут быть получены [35], если система может быть аппроксимирована серией

слоев, внутри каждого из которых концентрация дефектов, электрическое поле и скорость объемной аннигиляции могут считаться постоянными величинами (но которые отличаются друг от друга при переходе от одного слоя к другому). Однако, наряду с этим часто используются численные методы с целью решения данной проблемы и поэтому ниже эти методы использованы с целью анализа данных ППАС.

5. Позитронная аннигиляция и скорости захвата [1]

В уравнениях (5) и (6), которые описывают гибель имплантированных позитронов, появляются две характеристики: τ_{bulk}^{-1} , являющаяся скоростью аннигиляции свободно диффундирующих позитронов, не захваченных дефектами, и μC_d - скорость, с которой позитроны захватываются дефектами. В дополнение к этому имеется величина скорости τ_{trap}^{-1} , с которой позитроны аннигилируют в захваченных состояниях на дефектах.

Скорость аннигиляции позитронов после имплантации является функцией локальной электронной плотности. В идеальном кристаллическом материале термализованные позитроны аннигилируют с электронами из пространственных блоховских состояний. В нерелятивистском пределе для сечения аннигиляции [36], когда пренебрегается влиянием позитрона на электроны кристалла, время жизни (τ) дается выражением

$$\tau^{-1} = \lambda_0 = \pi r_0^2 c n_e = \frac{12}{r_s^3} (nc^{-1}), \quad (7)$$

где λ_0 - скорость аннигиляции, $r_0 = e^2 / mc^2$ - классический радиус электрона, а n_e - электронная плотность. r_s - хорошо известный параметр электронной плотности, равный

$$r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3} \quad (9.8)$$

Здесь a_0 - боровский радиус. Уравнение (7) получено в приближении, когда игнорируется кулоновское притяжение между электроном и позитроном, включая и малые относительные скорости ($v/c \ll \alpha$). Учет поляризации среды позитроном, которая приводит к увеличению скорости аннигиляции, дается выражением (см., например, [37,38])

$$\tau_{bulk}^{-1} = \lambda_0 \left(1 + \frac{\Delta n_e}{n_e} \right), \quad (9)$$

где $\Delta n_e / n_e$ является так называемым фактором увеличения, который учитывает увеличение электронной плотности в точке нахождения позитрона за счет поляризации. Из-за наличия запрещенной зоны в полупроводниках валентные электроны не могут следовать за наружными возмущениями как в металлах. Фактор увеличения для валентных электронов был вычислен Пуской [39]

$$\frac{\Delta n_e}{n_e} = \frac{(1 - 1/\epsilon_\infty)r_s^3 + 10}{6} \quad (10)$$

Параметр ϵ_∞ является высокочастотной диэлектрической проницаемостью. Расчет по уравнению (10) приводит к времени жизни позитронов в кремнии 221 пс [39].

В кристаллах позитроны отталкиваются положительными ионами и следовательно большую часть времени проводят в междоузлиях. Другими словами, позитронная плотность в междоузлиях имеет максимальное значение. Около вакансии (смещенный положительный ион из междоузлия или другой дефект со свободным открытым объемом) позитроны испытывают меньшее кулоновское отталкивание и могут локализоваться со значительным выигрышем в энергии. Глубина потенциальной ямы около вакансии обычно равна нескольким электронвольтам и достаточна для образования связанного позитронного состояния. Например, Пуска и сотр. [40] вычислили локализацию около вакансий различных зарядовых состояний в кремнии. Энергии связи составили величины 0,5, 1,0 и 1,6 эВ для V_{Si}^{2+} , V_{Si}^0 и V_{Si}^{2-} соответственно. Относительная степень локализации позитрона на этих вакансиях (то есть доля связанных позитронов, находящихся в области возмущения) оказалась равной 63 %, 71 % и 76 % соответственно.

Позитроны активно захватываются дефектами типа открытых объемов, причем резко уменьшается пространственное местоположение термализованных позитронов (типичная длина де Бройля термализованных позитронов при комнатной температуре составляет величину > 5 нм). Электронная плотность в окрестности вакансии ниже, чем в бездефектном (идеальном) кристалле. Таким образом, позитрон аннигилирует из таких состояний с более медленной скоростью и более часто с более медленными электронами, что приводит к значительным изменениям наблюдаемых параметров. Чаще всего время жизни позитрона сильно зависит от размера вакансионных кластеров, имеющих большие размеры свободных объемов, где степень локализации позитрона более высокая, а электронная плотность более низкая. Подобным образом, спектральные параметры, такие как параметр доплеровского уширения (обсуждаемый ниже), также показывает систематические изменения с размерами вакансионных кластеров. Следует отметить, что в достаточно больших порах (пустотах) не исключено образование позитрония.

Изменения в аннигиляционных характеристиках в присутствии центров ловушечного типа может быть учтено с помощью простой ловушечной модели [41]. Предположим, что имеется одиночный позитрон, имплантированный в образец. В присутствии ловушечного центра одного типа вероятность того, что позитрон свободно диффундирует (n_f) и вероятность того, что позитрон захвачен (n_t) описываются следующими уравнениями

$$\frac{dn_f}{dt} = -\frac{n_f}{\tau_{eff}}, \quad \frac{dn_t}{dt} = \mu C_d n_f - \frac{n_t}{\tau_{trap}}, \quad (11)$$

где $\tau_{eff}^{-1} = \tau_{bulk}^{-1} + \mu C_d$; τ_{bulk}^{-1} и τ_{trap}^{-1} - скорости аннигиляции позитронов в объеме материала и из ловушечных состояний. C_d - концентрация дефектов, а μ - удельная скорость захвата данным дефектом. Решение этих уравнений при неучете высвобождения дает вероятность $n(t)$ того, что позитрон присутствует в образце после промежутка времени t

$$n(t) = I_1 \exp(-t / \tau_{eff}) + I_2 \exp(-t / \tau_{trap}), \quad (12)$$

где

$$I_1 + I_2 = 1 \quad , \quad I_2 = \frac{\mu C_d}{\tau_{eff}^{-1} + \tau_{trap}^{-1}} \quad (13)$$

Это приводит к двухэкспоненциальной форме временного спектра с компонентой времени жизни τ_{eff} , которая включает эффекты от аннигиляции позитрона в объеме и ловушке, и компонентой времени жизни τ_{trap} в ловушечном состоянии. Если представлен только один вид позитронных ловушек, то среднее время жизни, $\tau = I_1 \tau_{eff} + I_2 \tau_{trap}$, может быть использовано для нахождения удельной скорости захвата

$$\mu C_d = \frac{\tau - \tau_{bulk}}{\tau_{eff}^{-1} - \tau_{trap}^{-1}} \quad (14)$$

Такого типа обработка проблемы может быть распространена на случай более, чем одного дефекта.

6. Наблюдаемые [1]

Аннигиляция позитронов из делокализованного, ловушечного и позитрониевого (Ps) состояний дают изменения в наблюдаемых, обычно используемых в ППАС: они включают спектр доплеровского уширения, спектр угловой корреляции, время жизни, центроидный сдвиг, а также доля образования позитрония (Ps); рис.2 в [1] иллюстрирует вышесказанное. Большинство из наблюдаемых параметров относятся непосредственно к импульсному распределению аннигилирующих электронно-позитронных пар, $\rho(\vec{p})$, определяемому выражением

$$\rho(\vec{p}) = \sum_{occ.} \left| \int d\vec{r} \exp(-i\vec{p}\vec{r}) \Psi_+(\vec{r}) \Psi_-(\vec{r}) \right|^2 \quad , \quad (15)$$

где $\Psi_+(\vec{r})$ и $\Psi_-(\vec{r})$ обозначают позитронную и электронную волновые функции, а \vec{p} - импульс электронно-позитронной пары. Суммирование проводится по всем занятым позитронным и электронным состояниям.

В системе центра массы аннигилирующей электронно-позитронной пары в силу законов сохранения энергии-импульса гамма-кванты испускаются в противоположных направлениях, каждый из которых имеет энергию точно 511 кэВ. В лабораторной системе координат γ фотоны будут иметь доплеровские сдвиги по энергии и будут иметь отклонения от 180° , зависящие от импульса аннигилирующей пары. Сдвиг по энергии наблюдается в экспериментах по доплеровскому уширению, в то время как отклонение от коллинеарности - в измерениях угловой корреляции. Время жизни позитрона после инъекции его в материал производится в экспериментах третьего вида. Если позитроны претерпевают изменения в скорости под влиянием приложенного поля перед аннигиляцией, то центр энергии аннигиляционного спектра может сдвигаться от 511 кэВ, что наблюдается в экспериментах по центроидному сдвигу. Позитроны также могут образовать связанное состояние (Ps) с электронами и могут аннигилировать с испусканием двух или трех фотонов. В соответствующем аннигиляционном спектре наблюдаются резкие особенности, которые наблюдаются в экспериментах по образованию доли позитрония. Ниже обсуждаются в деталях каждое из наблюдаемых.

6.1. Доплеровское уширение [1]

Позитроны, принимающие участие в процессе аннигиляции, предварительно термализуются. Вследствие этого, в относительном движении электронно-позитронной пары будет доминировать движение электронов вещества и доплеровский сдвиг будет определяться особенностью электронного окружения вокруг места аннигиляции позитрона. Для нерелятивистских электронов доплеровский сдвиг аннигиляционных γ квантов дается выражением

$$\delta E = cp_l / 2 \quad (16)$$

Здесь p_l - компонента импульса пары в направлении распространения гамма-квантов. Для типичных значений энергий электронов в несколько эВ и термализованного позитрона получаем $\delta E \cong 1,2$ эВ. В экспериментах, где определяются энергии ряда определенных аннигиляционных фотонов, доплеровский сдвиг индивидуальной

аннигиляционной линии будет приводить к уширению аннигиляционного фотопика (см. рис.2 в [1]), которое обычно называется доплеровским уширением.

Хотя, в принципе, возможно разложение аннигиляционного фотопика с целью определения импульсного распределения, обычно используют простой параметр формы, характеризующий фотопик. Обычно используются два параметра: S (для формы) и W (для кыльев кривых). Определение этих параметров схематически представлено на рис.3 в [1]. Параметр S определяется как отношение числа счетов (т.е. площади) в центральной области спектрального пика к общему числу счетов (площади) в пике, а W определяется как отношение счетов в области кыльев к общей скорости в пике. S и W параметры определяют форму одномерного импульсного распределения

$$S, W = \sum_i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \rho(\bar{p}) / \sum_{tot} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \rho(\bar{p}), \quad (17)$$

где Σ_i - определенное значение энергетического окна для S и W по определению. S и W параметры имеют простую связь с доплеровским уширением: например, если наблюдается узкий аннигиляционный пик, то это означает, что аннигиляция идет в основном на медленных электронах, а если S параметр велик, то на быстрых. Таким образом, аннигиляция валентных электронов отражается в S параметре, а аннигиляция с электронами ионного остова - в W параметре.

Использование простых параметров, таких как S и W, дает исчерпывающую информацию о дефектах типа объемов открытого типа и внутренних электрических полях. Абсолютные величины S и W параметров имеют малую физическую значимость, так как они определяются положением окон, выбранных по определению. Относительные изменения этих параметров позволяют получать информацию об участках аннигиляции. Вследствие этого, S и W параметры обычно нормируются относительно величины, свойственной бездефектным образцам. Нормированные величины могут быть сравнены для различных образцов и различных экспериментальных установок. Так как параметры доплеровского уширения измеряются очень быстро, то они часто используются для определения сравнительной дефектности объектов.

6.2. Угловая корреляция [1]

Вторая наблюдаемая - это отклонение углов гамма-квантов с энергией 511 кэВ от антиколлинеарности. Отклонение определяется скоростью центров масс

$$\delta\theta \approx \frac{p_I}{m_0 c}, \quad (18)$$

где p_I - импульс аннигилирующей пары, поперечного к эмиссии направления гамма-квантов. Таким образом, прецизионные измерения $\delta\theta$ вдоль различных направлений могут быть использованы для реконструкции импульсного распределения электронно-позитронных пар. $\delta\theta$ равно 7,3 мрад для значения p_I , равного атомной единице. Техника, используемая в этих измерениях известна под названием угловой корреляции аннигиляционного излучения (AGAR) или в русской транскрипции (УКАИ или УРАФ).

В AGAR измерениях записываются скорости счета совпадений с энергиями (≈ 511 кэВ). Скорость счета совпадений, $N_{2\gamma}(p_x, p_y)$, связана с импульсной плотностью соотношением (см. ур-ие (15))

$$N_{2\gamma}(p_x, p_y) = const. \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \rho(\vec{p}), \quad (19)$$

где p_z - направление вдоль линии, соединяющей детекторы. Так как углы отклонения в лучшем случае составляют величины, равные нескольким мрад, то применяют позиционно-чувствительные детекторы, расположенные на расстояниях нескольких метров от мест аннигиляции. Позитронный источник заэкранирован специальной защитой. Обычно в AGAR экспериментах достигается разрешение, равное десятым долям мрад. Вследствие низкой скорости счета совпадений (≈ 200 совпадений в 1 сек для источника интенсивностью 90 mCi) используется долгое время сбора. Техника определения импульсного распределения с помощью AGAR описана [42].

6.3. Время жизни [1]

Как обсуждалось выше, время жизни позитрона дает информацию об электронной плотности среды, в которой протекает процесс аннигиляции. Общая скорость аннигиляции λ , величина которой обратна времени жизни, $\lambda = 1/\tau$, дается выражением

$$\lambda = 1/\tau = \frac{\pi_0^2 c}{(2\pi)^3} \int d\bar{p} \rho(\bar{p}), \quad (20)$$

где r_0 - классический радиус электрона. В типичном временном эксперименте измеряется время между моментом влета позитрона в образец и моментом акта аннигиляции. В системах, основанных на кремнии время жизни позитрона ≥ 220 пс. Обычно все эксперименты по измерению времен жизни производятся с радиоактивным изотопом ^{22}Na , который испускает позитрон и гамма-квант с энергией 1,28 МэВ в интервале времени 10 пс. Гамма-квант с энергией 1,28 МэВ служит сигналом (меткой времени) испускания позитрона. Время между этим стартовым сигналом и сигналом остановки, определяемым посредством детектирования одного из аннигиляционных гамма-квантов с энергией 511 кэВ, определяется из временного спектра.

Радиоактивный источник производит позитроны с широким спектром энергий. Поэтому в экспериментах с позитронным пучком образец располагается ближе к образцу по сравнению с расположением радиоактивного источника; это дает возможность исследовать методом разрешаемой по глубине временной спектроскопии многослойные структуры. Если используется позитронный пучок, то стартовый сигнал “гамма-квант с энергией 1,28 МэВ” не нужен в силу низкой эффективности процесса замедления медленных позитронов, на которой основан метод позитронных пучков; более того не практично давать сигнал выше уровня фона. Вследствие этого используются два альтернативных приближения для того, чтобы получить спектр разрешаемой по глубине временной спектроскопии: позитронный пучок, связанный с временем, или метод детектирования вторичных электронов. В первом методе позитроны достигают твердого тела в предварительно определенном временном интервале, что и служит стартовым сигналом. Во втором методе вторичные электроны испускаются с поверхности твердого тела в момент позитронного удара, что и служит меткой стартового сигнала. Недавно этим методом были получены очень интересные результаты.

6.4. Центроидный сдвиг [1]

Относительная скорость аннигилирующей пары приводит к доплеровским сдвигам, симметричным относительно энергии 511 кэВ. В общем, направление относительной скорости может изменяться, что приводит к уширению спектра гамма-квантов с энергией 511 кэВ. Однако, в случае действия электрического поля на участок, где находится термализованный позитрон, наблюдается изменение дрейфовой скорости позитрона. При наличии гамма-детектора, расположенного в направлении этого дрейфа наблюдаются сдвиговые скорости $(+v \text{ см/с})$ и $(-v \text{ см/с})$, если направление противоположное. Это дает возможность наблюдать, хотя и малый ($< 10 \text{ эВ}$) центроидный сдвиг в пике энергии аннигиляционного спектра [42].

6.5. Доля позитрония [1]

Аннигиляция позитронов может также происходить после образования с электроном связанного состояния, известного как Ps. Атом позитрония подобен атому водорода, но протон заменен позитроном. Он может существовать в синглетном и триплетном состояниях, известных под названием пара- или ортопозитронием, которые распадаются на два и три гамма-кванта, соответственно. Статистические веса для них составляют величины $1/4$ и $3/4$, соответственно. Ps в металлах не обнаруживается из-за экранирования кулоновского взаимодействия [17,38,44]. В полупроводниках должно существовать экситоноподобное состояние Ps, но оно не детектируется. Ps может образовываться на или вблизи поверхностей металлов и полупроводников и на границах раздела [45-47]. Вследствие этого, образование Ps может быть использовано для определения характеристик поверхности полупроводник-вакуум. Сигнал этот также может быть использован для изучения поверхностных свойств вакансий, микрополостей и включений в полупроводниках.

Доля позитрония (f) определяется как доля позитронов, которые образуют позитроний. Так как орто- Ps распадается на три гамма-кванта с общей энергией $\approx 2mc^2$, то наблюдаемый гамма-спектр простирается от 0 до $\approx mc^2$. Аннигиляционный спектр, записываемый при наличии распада орто- Ps будет резко отличаться от спектра двухквантовой аннигиляции позитронов и пара- Ps. Типичный спектр показан на рис.3 в [1]. В методах, где используется распад орто- Ps, должны детектироваться все три

гамма-кванта. Геометрия с одиночным детектором была предложена в [44]. Доля Ps определяется выражением

$$f = \left[1 + \left(\frac{P_1}{P_0} \right) \frac{R_1 - R_f}{R_f - R_0} \right]^{-1}, \quad (21)$$

где

$$R = \frac{T - P}{P} \quad (22)$$

T - общее число счетов в спектре, а P - число счетов в аннигиляционном фотопике. Индексы 1 и 0 соответствуют ситуации, когда доля образования позитрония составляет величины 1 (100 %) и 0,0 (0 %), соответственно. R_f , соответствующий соотношению (9.9), отражает долю (f) Ps.

7. Анализ данных [1]

В изучениях ППАС методом систем, основанных на кремнии, обычно производится измерение одной из наблюдаемых, описанных в разделе II F. Данные должны интерпретироваться исходя из свойств многослойных систем, во многом зависящих от различного вида дефектов. Ниже в краткой форме даются этапы анализа данных. Более детальные сведения можно найти в [5, 6,39].

Быстрые позитроны, проникающие в твердое тело, быстро термализуются с характерным имплантационным профилем и средней величиной пробега, как описываются, например, уравнениями (2) - (4) для случаев Si или SiO₂ - Si, или более сложных структур в переходных металлах, или силицидах, наблюдаемых в Si или SiO₂ - Si структурах. Последующая эволюция пространственного распределения этих термализованных позитронов описывается затем приближенным решением одномерного диффузионно-аннигиляционного уравнения для случая стационарного состояния (см. уравнение (6) и ссылки [5, 153, 39, 51]).

В принципе, величины позитронных аннигиляционных длин зависимые от положения

$$L \equiv (D_+ \tau_{eff})^{1/2} = \left(\frac{D_+ \tau_{bulk}}{1 + \mu C_d \tau_{bulk}} \right)^{1/2} \quad (23)$$

и электрического поля E для изучаемых структур должны быть определены для случая наилучшего фита наблюдаемых характеристик аннигиляционного спектра. Уравнение (23) показывает, что зависящая от положения диффузионная длина $L(z)$ является прямым источником информации о профиле концентрации дефектов $C_d(z)$ в системе.

Часто неоднородная система рассматривается как серия однородных слоев при численном анализе. Например, упрощенное рассмотрение версии системы $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ можно представить себе из поверхностного слоя, слоя SiO_2 , $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ слоя границы раздела и полубесконечной подложки Si . В более трудоемких экспериментах можно разделить каждую из этих областей на слои. Каждый слой принимается однородным с постоянными величинами диффузионной длины L_j и электрического поля E_j внутри каждого слоя. Уравнение диффузии (6) тогда имеет простое решение внутри каждого слоя, которое удовлетворяет условию непрерывности на границах слоя.

Имплантационный член n_0 / D_+ из уравнения (6) в каждом из слоев изменяется согласно имплантационному профилю, т.е. уравнение (2) зависит от энергий падения имплантирующих позитронов. Решения отдельных уравнений диффузии для серии слоев с параметрами L_j и E_j тогда дает зависящую от энергии долю позитронов $F_j(E)$, аннигилирующих в каждом слое. Предсказываемая измеряемая величина параметров формы, таких как F или W , тогда дается уравнением вида

$$S(E) = \sum_{layersj} F_j(E) S_j \quad , \quad (24)$$

где S_j - параметр формы линии характерного слоя j . Имеются две вычислительных программы, VERFIT [51] и POSTRAP4 [52], с помощью которых находят серии параметров L_j , E_j , S_j и т.д. и дают оптимальный фит получаемых экспериментальных данных. Из полученной эффективной диффузионной длины можно с помощью уравнения (23) определить концентрацию дефектов в объеме материала; предел

чувствительности этой техники около $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Доля позитрония также может анализироваться подобным образом согласно уравнению (24).

Из-за сильной связи между фитовыми параметрами возникает ряд серьезных трудностей при интерпретации результатов. Например, при изучении систем металл-окисел-полупроводник, вначале следует рассмотреть простейшую систему окисел-полупроводник. Другой источник трудностей состоит в наличии внутреннего электрического поля; такие поля могут уменьшать позитронную диффузионную длину и это уменьшение может быть приписано ошибочно наличию дефектов (см. уравнение (23)). В этой ситуации измерения следует проводить при умеренных температурах ($\sim 200^\circ \text{C}$) с целью устранения влияния внутреннего электрического поля. Также во время этих экспериментов нужно быть уверенным, что образец не претерпевает существенных изменений (подобных отжигу дефектов), которое может интерпретироваться как уменьшение электрического поля. Таким образом, может быть создана некоторая база данных для определений, например, концентраций дефектов в рамках программ VEPFIT [51] и POSTRAP4 [52].

Спектр времен жизни позитронов в образцах с ловушечными дефектами дается суперпозицией экспонент с характерными постоянными распада и интенсивностями (см. уравнения (22) и (23)). Хотя с помощью анализа таких спектров извлекаются индивидуальные величины времен жизни и их интенсивностей, имеются определенные трудности разложения и интерпретации компонент (например, компонента источника [41]). Компонента источника и функции разрешения необходимы для разложения измеряемого спектра. Очень часто временной спектр рассматривается с помощью программы POSITRONFIT [53], которая учитывает компоненту источника и функцию инструментального разрешения установки. Если во временном спектре представлены близкие по значениям времен жизни компоненты, то фитовая процедура затруднена и менее надежна. Тогда обычно проводят разложения со многими компонентами как наблюдаемыми и вычисляют среднее время жизни позитронов. Оно может быть использовано для характеристики систематических изменений, связанных со структурными изменениями в тестовом материале (например, см. уравнение (14)).

8. Исследования процессов имплантации [1]

Одним из новых применений ионной имплантации является накопление легирующих атомов в избранной области подложки. Однако, при этом наблюдаются

интенсивные повреждения в подложке. Возникают задачи устранения повреждений и последующее поведение отжига. Метод ППАС обладает большой чувствительностью к дефектам типа открытых объемов. Вследствие этого метод ППАС может быть использован для улучшения техники сравнительного анализа и нового взгляда на эволюцию дефектов.

8.1. Имплантация водорода [1]

Водород является одним из наиболее распространенных примесных атомов, присутствующих во всех обработках полупроводников и играющих важную роль в ряде определенных характеристик приборов. Имплантация водорода в полупроводники обычно приводит к возникновению дефектов вакансионного и межузельного типа, наряду с накоплением примесных атомов. В работе [6] наблюдалось образование вакансий в кристаллических (100) подложках кремния под влиянием имплантации 1×10^{16} ионов/см² при энергиях 35, 60 и 100 кэВ. В дополнение к методу ППАС в этой работе использовались методы ядерного резонансного уширения, метод RBS и каналирование ионов с целью определения распределения имплантированных H атомов и смещенных атомов Si. Эволюция и детектирование H атомов, вакансий и смещенных атомов Si исследовалось изохронным отжигом.

Изменения в форме параметра S- линии облученных образцов сравнивались с необлученными образцами и показаны на рис. в [6]. Теоретическое рассмотрение позволяет записать зависимость S - E данных в виде

$$S(E) = F_{surf}(E)S_{surf} + F_{vac}(E)S_{vac} + F_{bulk}S_{bulk} , \quad (26)$$

где $S_{surf}, S_{vac}, S_{bulk}$ относятся к S величинам на поверхности, вакансиях и объеме, соответственно. F представляет соответствующие доли позитронов, аннигилирующих на поверхности, вакансиях и в объеме кристалла. Доля позитронов, аннигилирующих на вакансиях связана с удельной скоростью захвата μ и концентрацией вакансий $C_{vac}(z)$ соотношением

$$F_{vac}(E) = \int_0^{\infty} dz \mu C_{vac}(z) n(z, E) , \quad (27)$$

где $n(z, E)$ - плотность позитронов на глубине z падающего позитронного пучка с энергией E . Используя удельную скорость захвата 10^{14} с^{-1} , соответствующую дивакансиям Кейноннен и др. [99] вычислили профили дефектов. Отжиг дивакансий наблюдался также в области от 470 до 570 К, где дивакансии подвижны, что следовало из других методов [96]. Для дивакансий была определена величина $S = 1,034$.

В подобном исследовании Смит и др. [97] использовали 40 кэВ ионы H^+ с дозами от 5×10^{14} до 3×10^{16} ионов/см². Наблюдали распределения дивакансий, начиная с имплантированной поверхности и вглубь, но не совпадающего с распределением водорода с максимумом около 460 нм. Концентрация дивакансий возрастала с ростом флюенса ионов H^+ . По методу ТЕМ были определены области повреждения, содержащие петли дислокаций, наполненные водородом полости и малые пузыри. Не детектировались также позитроны, захваченные в этих поврежденных областях, что объяснялось наличием больших количеств водорода, являющихся ловушками позитронов. Это наблюдение подтвердилось также исследованиями переходной области в Si - SiO₂ при пассивации водородом (см. раздел 4).

Недавно исследования времен жизни и УРАФ были использованы для изучения облученных протонами кристаллов кремния [98,99]. При исследованиях времен жизни использовались 6,3 МэВ протоны, имплантированные в Cz-Si (который имел концентрацию кислорода 5×10^{17} и $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, соответственно) с дозой 1×10^{16} ионов/см². Таким образом было объяснено влияние растворения кислорода на род и вид радиационных дефектов. Были использованы также пластины с различными сопротивлениями с целью изучения влияния легирующих атомов. Характеристики отжига долгоживущей компоненты указали на влияние кислорода и фосфора. При температурах отжига $\geq 600^0 \text{ C}$ дивакансии, А центры и V₂O являются подвижными, что приводит к кластеризации вакансий. При возрастании концентрации кислорода и фосфора долгоживущая компонента (которая зависит от размеров вакансионных кластеров) возрастает при малых скоростях, тем самым подтверждая, что более высокая концентрация примесей (О или Р) производит более малые вакансионные кластеры.

Однако в [98] не наблюдались различия по временам жизни и параметрам ДУАЛ между протон-облученными образцами, имеющими различные концентрации кислорода. Это расхождение возможно обязано или малым различиям между абсолютными величинами концентраций кислорода ($2,2 \times 10^{17}$ и $8,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) или более

высокими энергиями протонов 65 МэВ), использованными в исследованиях. Были измерены 2D-спектры УРАФ от этих же образцов, которые показали сужение угловых корреляций.

8.2. Имплантация легирующими ионами [1]

В работах [100,101] были исследованы изменения в Si, возникающие от 80-кэВ B^+ и 150- кэВ As^+ имплантаций с дозами $5 \times 10^{12} - 5 \times 10^{15} B/cm^2$ и $5 \times 10^{11} - 5 \times 10^{15} As/cm^2$. Все имплантирования были сделаны через слой окисла, который удалялся травлением в HF перед позитронными измерениями. Профили повреждений для B^+ и As^+ показывают различное поведение: сдвиги поврежденных областей по направлению к поверхности с возрастанием доз ионов B^+ и навстречу объему Si с возрастанием доз ионов As^+ . Дефектная область в B^+ имплантациях примерно на 20-30 % мельче, чем область пробега B^+ . В противоположность этому при имплантациях As^+ профили производимых повреждений шире, чем соответствующие пробеги. Это различие обусловлено различными массами B^+ и As^+ в сравнении с горячими атомами Si. При B^+ имплантациях в силу более легких масс наблюдается большее угловое рассеяние в большей степени, чем при As^+ имплантациях. Вследствие этого разброс имплантированных ионов в обратном направлении выше при B^+ имплантациях и может быть объяснено измеренным профилем повреждения, учитывая, что концентрация дефектов вакансионного типа, вводимого рассеянием на большие углы, намного выше, чем таковое вводимое рассеянием на малые углы. Наблюдался также отжиг больших вакансионных кластеров [100,101]. Были получены более низкие значения S-параметра по сравнению с объемным после отжига при высоких температурах, которые подтверждают образование окисных слоев атомов кислорода, переохлаждающиеся при ионной имплантации.

Были исследованы [102] вакансионные кластеры, возникающие при имплантации ионов в 2 МэВ диапазоне (2-МэВ B^+ , 2-МэВ P^+ и 3-МэВ As^+) в Cz-Si(100). Дефектный слой в B^+ имплантированном образце был намного мельче, чем таковой в образце, обработанном P^+ и As^+ . Отношения максимальной глубины дефектной области к среднему свободному пробегу ионов были 0,91, 1,6 и 1,5 для B^+ , P^+ и As^+ имплантированных образцах, соответственно. Как обсуждалось в предыдущем параграфе, различие может быть отнесено к различиям рассеяния на большие углы между этими ионами. Отжиг P^+ имплантированных образцов Si не показал изменений

ниже 600°C , но было замечено возрастание S параметра выше 700°C . Дефектная область имела две S -величины (для позитронов с энергиями 3 - 8 кэВ и 8 -15 кэВ) при более высоких температурах, указывая на два типа дефектов. Метод ТЕМ показал положение пика вторичных дефектов образцах, отожженных при 800°C , на глубине ниже поверхности на 2,1 мкм. Основными дефектами были дефекты в форме проволоки, которые модифицировались в дислокационные петли после отжига при 1100°C . Наблюдалось накопление кислорода в двух областях методами SIMS и ТЕМ: первая в приповерхностной области (0,7 - 1,0 мкм) и вторая совпадающая с профилем останавливающихся ионов. Из абсолютных значений S были определены эти дефектные области, состоящие из кислород-вакансионных комплексов и кластеров.

Метод ППАС может быть использован в качестве полезного инструмента [103] с целью решения некоторых проблем, относящихся к высокоэнергетической имплантации (>200 кэВ), которые важны при производстве ультрабольших интегральных схем. Метод ППАС позволяет изучать также возможные загрязнения при производстве приборов и интегральных схем [103, 104]. Особую роль играют имплантационные процессы с участием многозарядных ионов (см. рис.21 в [1]) и последующим отжигом [105].

8.3. Имплантация кислородом [1]

Приборные высококачественные структуры кремний на изоляторе (известные как SOI) могут быть использованы для диэлектрической изоляции отдельных областей Si с целью получения индивидуальных приборов и устройств [106, 107]. Такая диэлектрическая изоляция может уменьшить переход и межконтактную емкость и может предотвращать проблему защелкивания. В методе SIMOX (разделение имплантированным кислородом) используются высокие дозы кислородных ионов ($\geq 10^{18}\text{ см}^{-3}$) с энергиями ~ 150 кэВ и последующий высокотемпературный отжиг. Имплантированный кислород образует захороненный изолирующий слой толщиной от 0,1 до 0,3 мкм в Si. Дефекты, генерируемые во время имплантации на верху Si зависят от ряда параметров: энергии ионов, общего флюэнса, дозовой скорости, температуры подложки во время имплантации и последующего отвердевания. Хотя плотности дислокаций низки (10^3 см^{-2}) [108], понимание их образования и эволюции очень важны. Позитроны чувствительны к такого рода дефектам и могут быть использованы для глубинного их зондирования.

В работе [106] были исследованы пластины Si(100), имплантированные ионами кислорода при энергиях 200 кэВ и дозой $(1,4-1,7) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. S - E результаты для имплантированных и отожженных (для C) образцов приведены в [106]. Для имплантированных образцов видны три участка (области): первая, имеющая максимум при ~ 2 кэВ, величина S которого больше, чем величина S объемная (S_b), следующий участок с минимумом ~ 9 кэВ, величина S которого меньше, чем S_b , и, наконец, область с энергиями ≥ 20 кэВ со значением $S = S_b$. Высокое значение S в приповерхностной области указывает на наличие дефектов типа открытых объемов. Так как имплантация была проведена при температуре 600° C , при которой моновакансии и дивакансии подвижны, то эти результаты подтверждают наличие больших вакансионных кластеров; это также подтверждается наблюдениями этих же образцов методом ТЕМ. Микрофотографии указывают на присутствие полостей на верху слоев Si, которые являются порами, заполненными кислородом, образующими аггломераты дефектов, возникающими при столкновениях ядер. Зародышеобразование и ранние стадии роста этих пор (полостей) не понятны. В будущем позитроны должны быть использованы для исследования и контроля ранних стадий образования таких вакансионных кластеров, так как наблюдение их в электронном микроскопе невозможно.

Позитроны, имплантированные перед таким поврежденным слоем кремния имеют S параметр, подобный SiO_2 , именно, величину параметра S, меньшую, чем для объема кремния (см. раздел 4). После 1300° C отжига дефекты типа открытых объемов исчезают, а значения величины параметра S становятся меньше, чем для объема кремния. Эти результаты интерпретируются с точки зрения аннигиляции позитронов на внешних границах включений кислорода.

В работе [106] сравниваются S - E кривые, взятые из центра и конца пластины, имплантированной 150-200 кэВ кислородом с дозой $1,4 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. План-обзор (микрофотография) ТЕМ для центра подложки показывает плотность дислокаций 10^{10} см^{-2} , с намного меньшей величиной по сравнению с концом подложки. Величина параметра S намного больше в высокодислокационной области, чем в низкодислокационной области. Различия между измерениями для центра и конца также показаны в [106]. Различия содержатся в верхнем слое ~ 150 нм. Сканирование вдоль подложки с фиксированной энергией пучка позитронов 2 кэВ также воспроизведено. Небольшие изменения наблюдаются в пространстве с низкой плотностью дислокаций. Таким образом, величина параметра S может быть использована для контроля

плотности дислокаций вдоль по поверхности пластины, учитывая, что она имеет одинаковую концентрацию окисных включений.

8.4. Имплантация ионами гелия и кремния [1]

В работах [1,109] были изучены повреждения при имплантации ионов гелия и кремния с энергиями 0,2 - 5,0 МэВ в подложки кремния с ориентацией (100), полученные методом зонной плавки, с дозами $10^{11} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В этой работе были скомбинированы метод ППАС и ряд других общепринятых методов, таких как метод обратного резерфордовского рассеяния (RBS) и инфракрасного поглощения (IR), что дало возможность получить наиболее тщательное изучение повреждений ионами в Si с помощью позитронов. Метод RBS был использован с целью получения информации о профиле повреждений для флюэнсов, превышающих 10^{14} см^{-2} . Профили дефектов были также промоделированы с использованием кода TRIM и согласие между TRIM-генерированным профилем и RBS данными было хорошим. Метод IR использовался для получения абсолютных значений ареала плотности дивакансий. Таким образом дефекты типа открытых объемов, наблюдаемые с помощью метода ППАС, сравнивались непосредственно с результатами, полученными двумя хорошо известными методами.

Данные S - E кривых для Si подложек с имплантированными ионами Si при 540 кэВ воспроизведены в [109]. Неимплантированные образцы (первоначальные) показывают обычное поведение для подложек Si, покрытых естественным слоем окисла. Объем Si зондируется позитронами с энергиями выше, чем $\sim 12 \text{ кэВ}$, при которых диффундируют обратно к поверхности только ($<1 \%$) позитронов. Данные указывают на влияние флюэнса от 10^{11} до 10^{15} ионов/ см^2 ; очевидно, что дефекты возникают при флюэнсе ионов не ниже 10^{11} ионов/ см^2 . Методы RBS и IR не могут зондировать дефекты при таких низких флюэнсах. Однако при более высоких дозах ($\geq 10^{14}$ ионов/ см^2) метод ППАС менее эффективен в силу того, что наступает "насыщающееся" поведение W -E измерений, которое отражает захват всех позитронов в дефектной области. Дальнейшее возрастание концентрации дефектов не изменяет позитронный сигнал, пока не наступают изменения в структуре дефектов.

Данные для различных энергий ионов моделировались с профилями дефектов, вычисленными с использованием TRIM кода. Корреляция между флюэнсом ионов и плотностью дефектов, найденная из анализа W - E данных с использованием POSTRAP4 [51] приведена в этой работе. При низких дозах концентрация дефектов растет пропорционально дозе. Отжиг образца, имплантированного ионами Si с энергиями 3 МэВ при 620 К (выше 560 К, где, как известно, наблюдается отжиг дивакансий), не показал значительных изменений. Однако при IR измерениях адсорбционный пик при 1,8 мкм, возникающий от дивакансий, исчезает. Вследствие этого авторы предположили, что позитроны уже захвачены некоторыми позитронными коинтервалами, которые образуются после отжига и поэтому метод IR не активен. После отжига при 970 К свойства кристалла становятся близкими к свойствам первоначального кремния. В силу того, что подложки кремния, полученные методом зонной плавки, обычно содержат малые концентрации растворенного кислорода, малые значения S (или высокие значения величин W), обязанные преципитатам кислорода не наблюдались.

Данные S - E кривых после имплантации ионами H^+ показывают подобное поведение, а именно, концентрация дефектов возрастает по линейному закону при малых флюэнсах и достигает насыщения при больших флюэнсах. Измеренные величины насыщения величин W являются теми же самыми в обоих случаях, подтверждая, что простые измерения доплеровского уширения не могут прояснить различия для ионов с большим различием масс. Данные по имплантации для ионов H^+ с энергиями 700 кэВ для высоких значений флюэнсов, 10^{15} и 10^{16} ионов/см², не могут быть воспроизведены с профилями дефектов TRIM кода. Самый нижний профиль дефектов с большинством дефектов, сконцентрированных на глубинах менее 1 мкм, может быть получен для оптимального фита данных. Отжиг при 570 К удаляет большинство повреждений для случая имплантации ионами гелия, в противоположность имплантацией ионами Si. Авторы также наблюдали второй тип дефектов после отжига. Выбрав скорость захвата $1 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$, Симпсон и др. [109] получили количественные согласия между концентрациями дефектов, вычисленных из данных ППАС и IR.

Уедоно и др. изучили влияние имплантации ионов Si методом ППАС [11], используя 200 кэВ ионы с дозами от 5×10^{12} до 1×10^{15} ионов/см². Как и ожидалось, дефектная область материала дает высокие значения величин S ($\approx 1,05S_b$), чем

первоначальный кремний. Величина S возрастает с дозой и достигает максимальной величины 5×10^{13} ионов/см². Дальнейшее возрастание дозы приводит к уменьшению величины S . Это уменьшение может быть объяснено, если характеристическая величина S для аморфного кремния Si (получающегося при дозе $>5 \times 10^{14}$) ниже, чем величина S для аннигиляции из моно- или дивакансий. Таким образом, наблюдаемое уменьшение может быть отнесено за счет аморфизации. Однако такого поведения Симпсон не наблюдал [109]. Независимые исследования аморфного кремния находятся в согласии с результатами Уедоно и др., показавшими, что аморфный кремний дает величины $S < 1,03$ (см. ниже раздел по аморфному кремнию). Дефекты вакансионного типа, производимые в образцах кремния, полученными по методу Чохральского (Cz) и методу зонной плавки (Cz), имплантацией $5 \text{ МэВ } ^{28}\text{Si}^{++}$ с дозами $10^{11} - 10^{15}$ ионов/см² были объяснены Нильсоном и др. [92]. Там приведены $S - E$ кривые для различных доз имплантации. Величина S имплантированной области намного выше, чем в объемном кремнии, подтверждая тем самым наличие дефектов типа открытых объемов в имплантированных областях. При низких дозах величина S возрастает быстрее с дозой, достигая насыщения при дозах выше, чем 5×10^{14} ионов/см². Насыщение по S может быть отнесено к насыщению за счет ловушек, т.е. при дозах выше, чем 5×10^{14} ионов/см², большинство позитронов захватываются в дефекты, генерируемые в процессе имплантации. Вследствие этого возрастание в концентрациях дефектов не будет отражаться на измеряемых значениях величин S . Допуская одиночный тип дефектов с удельной скоростью захвата 10^{15} с^{-1} можно получить зависимость концентрации дефектов от дозы ионов. Режим линейного роста наблюдался при низких дозах ($<5 \times 10^{11}$ ионов/см²). В квазилинейном режиме дефекты генерируются различными процессами взаимодействия ионов, что приводит к более низким скоростям роста.

Френкелевские пары не стабильны в процессе имплантации при комнатных температурах. Вследствие этого, наблюдаемые сигналы в большинстве вероятно ассоциируются с дивакансиями и примесными комплексами [112]. Поведение отжига дефектов, генерированных в Si(Cz) и Si(Cz), показали различные стадии отжига дефектов. Первая стадия наблюдается при 200°C и согласуется со стадией миграции дивакансий согласно измерениям оптического поглощения [113]. Значительная часть дефектов остается не наблюдаемой. Эти дефекты не наблюдаются другими методами, кроме ППАС, и распадаются только после отжига при $600 - 700^{\circ} \text{C}$. Однако, величина S при переходе от низкодозового Si(Cz) к высокодозовому Si(Cz) превращается в

величину для объемного кремния ($\sim 1,0$) после отжига при $\geq 700^0$ C. Причем величина S высокодозового Si(CZ) спадает к величине более низкой, чем для свободного от дефектов кремния. Так как дефекты типа открытых объемов дают величину S большую, чем таковую для объема материала, то низкая величина S може быть отнесена только к наличию новых примесных комплексов, которые отсутствуют в низкодозовом Si(Cz) и высокодозовом Si(CZ). Этот результат может быть понят на основании предположения о существовании кислород-примесных комплексов, которые могут образоваться в Si(Cz), но не в Si(Cz). Преципитаты кислорода образуются при термообработке (при $\sim 700^0$ C) в Si(Cz) давно используются как полезный инструмент при геттерировании нежелательных примесей металлов [114]. С большой уверенностью можно сказать, что почти 85 % преципитатов кислорода находится в аморфной форме ($SiO_x, x \approx 2$). Профиль вторичной ионной масс-спектроскопии (SIMS) показывает наличие агломератов кислорода в поврежденной области, подтверждая этот сценарий. Низкое значение величины S около примеси кислорода представляет большое значение в методе ППАС для развития модели для позитронного аннигиляционного сигнала от поверхности раздела $SiO_2 - Si$.

8.5. Имплантация фтора [1]

Накопление фтора в структурах металл-окисел-полупроводник (MOS) способствует повышению радиационной стойкости от повреждений X лучами и от уменьшения прочности границы раздела от горячих электронов [115, 116]. Однако, в больших количествах фтор способствует уменьшению сопротивлению радиации. Имплантация фтора с последующей контролируемой диффузией посредством отжига является одним из способов введения оптимального количества фтора в эти структуры. Последующее распределение фтора сильно зависит от величины и рапределения присутствующих радиационных нарушений [117, 118]. Аномально сильная миграция фтора также наблюдалась в Si, что приводило к истощению его в Si при $\geq 550^0$ C; также сообщалось о полном подавлении диффузии фтора вглубь объема кремния [118, 121].

В работе [122] были исследованы методом ППАС имплантированные фтором подложки кремния, что позволило определить то обстоятельство, что аномальная поверхностная диффузия атомов фтора обусловлена присутствием дефектов вакансионного типа, которые генерируются во время имплантации [120]. Изучение показало, что такие дефекты подвижны и отжигаются ниже 300^0 C. Эта температура

ниже температуры 550°C для диффузии фтора [118,119]. Позитронные результаты подтверждают, что имеет место поверхностно-ориентированная диффузия, а не вакансионно-связанная.

В работе [121] изучались также вакансии, образующиеся при имплантации 120 кэВ ионов фтора с дозой $2 \times 10^{14}\text{ см}^{-2}$. Профили вакансий, вычисленные из данных метода ППАС, сравнивались с профилями, полученными с помощью моделирования с ТРИМ кодом (TRIM-code). TRIM-code предсказывает профиль вакансий, простирающийся на 400 нм , в то время как метод ППАС указывает на вакансии, простирающиеся на 1500 нм . Для того, чтобы понять эти расхождения, были проведены травления на эти глубины: 380 и 1100 нм . После травления распределение вакансий было выявлено на глубину 1500 нм , как и в имплантированной пластине. Эти результаты указывают, что вакансии генерируются таким образом принадлежат области дефектного слоя, предсказываемого ТРИМ. Необходимы дальнейшие исследования для того, чтобы установить являются ли эти результаты верными при имплантации других ионов. Отжиг при 300°C передвигает вакансии на глубины более, чем 600 нм , а при 600°C - до 1500 нм . Это подтверждает присутствие двух вакансионных компонент в имплантированном образце. Глубокие вакансии показывают отжиг при более низких температурах, чем таковые для менее глубоких вакансий.

9. Исследование дефектов в $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ методом ППАС [1]

Формирование многослойных структур типа КНИ позволяет реализовать различные элементы микромеханических устройств и интегральных схем. Однако повышенная дефектность структур на границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ приводит к нарушению функциональных свойств приборов или к неполной реализации их возможностей. Возникает задача исследования дефектов $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ в структурах, полученных методом прямого сращивания пластин кремния. Зондирование с помощью пучков медленных позитронов, имплантируемых на различные глубины в исследуемые объекты в микронном диапазоне, электронной и дефектной структуры тонких полупроводниковых слоев, диэлектриков и границ их разделов основывается на наблюдениях аннигиляции позитронов из делокализованного, ловушечного и позитрониевого (Ps) состояний. Измерения параметра S спектра доплеровского

уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), спектра угловой корреляции, времени жизни, а также доли образования позитрония [1,3,124-127] позволили установить на границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ наличие дефектов типа открытых объемов (вакансии, конденсат вакансий и разупорядоченные области (PO)) и P_b-центров со структурой типа $\cdot\text{Si} \equiv \text{Si}_3$ или $\cdot\text{Si} \equiv \text{Si}_2\text{O}$, служащих ловушками позитронов с образованием позитронных центров $e^+ - \text{PO}$ и $e^+ - \text{Si} \equiv \text{Si}_3$ и/или $e^+ - \text{Si} \equiv \text{Si}_2\text{O}$.

9.1. Пористый кремний [1]

Приведем экспериментальные данные по исследованию системы $\text{Si} - \text{SiO}_2$ в пористом кремнии. В общем случае временной спектр аннигиляции в пористом кремнии должен содержать 9 компонент с временами жизни τ_i^j [124]. В то же время в большинстве экспериментов по аннигиляции указывается, что временной спектр разрешается на три компоненты $\tau_1(I_1), \tau_2(I_2), \tau_3(I_3)$. Согласно [124], для ряда образцов пористого кремния значения этих компонент соответственно равны $\tau_1 \approx 230$ пс ($I_1 = 47 - 91$ %); $\tau_2 \approx 580 - 1030$ пс ($I_2 = 3 - 7$ %), а значения $\tau_3(I_3)$ существенным образом зависят от способа приготовления образцов. Так для образцов, полученных при плотности тока ~ 100 мА/см² $\tau_3 = 25800 - 36300$ пс ($I_3 = 6 - 18$ %), а для образцов, полученных при плотности тока ~ 10 мА/см² эти параметры соответственно равны $\tau_3 = 4500 - 5300$ пс ($I_3 = 1 - 2$ %). В кривых углового распределения аннигиляционных фотонов установлено наличие узкой компоненты I_N и уменьшение параметра S спектров доплеровского уширения по сравнению с параметром S для объемного кремния.

Поэтому, исходя из этих экспериментальных данных, согласно [124], можем выделить в пористом кремнии три блока времен жизни $\tau_M, \tau_3 = \tau_{pps}^t = 1/\lambda_{pps}^t; \tau_2 = \tau_{ppx}^t = 1/\mu_{ppx}^t$. Согласно вышеизложенному, долгоживущие компоненты в объеме пористого кремния $\tau_3(I_3), \tau_2(I_2)$ соответственно равны

$$\tau_3 = 1/\lambda_3 = \tau_{pps}^t = 1/\lambda_{pps}^t, \quad (28)$$

$$\tau_2 = 1/\lambda_2 = \tau_{ppx}^t = 1/\mu_{ppx}^t = 1/(\lambda_{pp}^t + k_x) , \quad (29)$$

где

$$\lambda_{pp}^t = \lambda_{pp0}^t + \lambda_p \quad (30)$$

Здесь $\lambda_{pp0}^t = 0,714 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ - скорость 3γ -аннигиляции орто-Ps в объеме поры, в общем зависящая при малых радиусах от ее размера; λ_p - скорость *pick-off* - аннигиляции орто-Ps при столкновении со стенкой поры; $k_x = g_p^{s,t} k_{px} = g_p^{s,t} \sum_i k_{px}^i$ - суммарная скорость различных взаимодействий (физических и химических) орто-Ps с поверхностью поры. Соотношение между интенсивностями I_2 и I_3 и константой k_x имеет вид

$$\frac{I_3}{I_2 + I_3} = \frac{k_x}{\mu_{ppx}^t - \lambda_{pps}^t} = \frac{k_x}{\lambda_2 - \lambda_3} , \quad (31)$$

то есть

$$k_x = (\lambda_2 - \lambda_3) \frac{I_3}{I_2 + I_3} \quad (32)$$

Получается очень важный результат прямого определения по экспериментальным данным $\tau_3(I_3), \tau_2(I_2)$ скорости взаимодействия орто-Ps с поверхностью с образованием поверхностного состояния атома Ps. Скорость $\lambda_2 = 1./\tau_2$ исходя из (9.29), (9.30) можно записать в виде

$$\lambda_2 = \lambda_{pp0}^t + \lambda_p + k_x , \quad (33)$$

где λ_p и k_x - скорость *pick-off* - аннигиляции и скорость образования поверхностного состояния атома Ps. Квантовомеханические расчеты величины $\lambda_2 = 1./\tau_2$, проведенные нами [124], позволили установить зависимость λ_2 от радиуса поры R_0 , равного примерно среднему экспериментальному значению \bar{r}_{por}

$$\lambda_2 = 2[1 - R/R_0 + (2\pi)^{-1} \sin(2\pi R/R_0)], \quad (34)$$

где

$$R = R_0 - R_W; R_W = 1,656 \text{ \AA}$$

Здесь R_W - эффективный размер области аннигиляции позитрония в стенках пор.

Это дало возможность по формулам (31) и (34) оценить на основании экспериментальных данных значения $k_x \approx 10^7 - 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $\bar{r}_{por} \approx 2$ нм. Таким образом, значению радиуса поры ≈ 2 нм из выражения (34) соответствует значение $\lambda_2 \approx 10^9 \text{ c}^{-1}$. Сравнивая это значение с величиной $k_x \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ можно заключить, что химическое взаимодействие ортопозитрония в поре приводит к уменьшению времени жизни \sim на 10%.

9.2. Особенности поверхностных фазовых переходов в пористом кремнии по данным ППАС [1]

Нами также в рамках теории фазовых переходов второго рода дано объяснение экспериментального наблюдения особенностей фазовых переходов в пористом кремнии по данным метода аннигиляции позитронов [125,126], где исследовалась зависимость времени жизни ортопозитрония τ_{o-Ps} в зависимости от температуры отжига в вакууме. Установлено, что время жизни $o-Ps$ в пористом кремнии (для случаев больших радиусов пор) претерпевает обратимые изменения в различных нагревательных циклах и может быть вычислено по формуле

$$1/\tau_{o-Ps} = [\lambda_{3\gamma} + (P_v + P_i)A(T)], \quad (35)$$

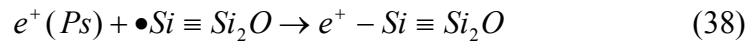
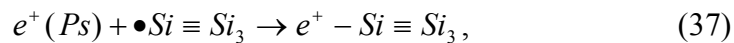
где $\lambda_{3\gamma}$ - скорость 3γ - аннигиляции $o-Ps$ в вакууме, P_v и P_i - соответственно вероятности pick-off аннигиляции и других взаимодействий позитрония со средой (конверсия спина $o-Ps$, химические реакции) при единичном столкновении; $A(T)$ - частота столкновений $o-Ps$ с поверхностью поры. Зависимость (9.35) может быть объяснена активационной зависимостью плотности оборванных связей, образующихся за счет десорбции водорода с поверхности пор, от температуры, присущая фазовым переходам. Действительно, входящие в (35) величины могут быть представлены в виде:

$A(T) = aT^{1/2}; P_i = bC_{db}(T) = c - dF(T)$, где a, b, c и d - константы, $C_{db}(T)$ - плотность оборванных связей. Здесь $F(T)$ дается выражением

$$F(T) = \begin{cases} [(T_c - T) / T_c]^\beta & (T < T_c) \\ 0 & (T > T_c) \end{cases} \quad (36)$$

Обработка по методу наименьших квадратов экспериментально полученной зависимости $1/\tau_{o-Ps}(T)$ дают величины критической температуры T_c и параметра β : $T_c = (307 \pm 20)^0 C, \beta = 0,26 \pm 0,07$, соответственно. Таким образом, при низкой температуре плотность оборванных связей $C_{db}(T)$ минимальна, а при повышении температуры $C_{db}(T)$ претерпевает фазовый переход вида (36). Такого рода термически активированные оборванные связи вызывают увеличение скорости спиновой конверсии и/или химической реакции $o - Ps$, что объясняет температурную зависимость $C_{db}(T) - T$.

Вкратце осветим вопрос о природе этих ненасыщенных оборванных связей. По данным ЭПР в кремнии эти оборванные связи наблюдаются в так называемых P_b - центрах состава $\bullet Si \equiv Si_3$ или $\bullet Si \equiv Si_2O$ [1]. Эти центры могут являться центрами захвата позитронов и орто-пара конверсии позитрония



Их концентрация может изменяться при реконструкции поверхности (фазовом переходе) (параллельное поверхности движение (перемещение) поверхностных атомов, приводящее к новой периодической структуре), так как на поверхности кремния имеются состояния двух типов: <<лепестки>> (π - связи), направленные перпендикулярно поверхности (то есть ненасыщенные связи), и σ - связи, расположенные параллельно поверхности и замкнутые с соседними атомами. Например, на грани (111) в условиях ультравысокого вакуума поверхностная структура (2x1), соответствующая более низкой симметрии, переходит в структуру (7x7) с более

высокой симметрией при умеренных температурах $\sim 350^{\circ}$ С. Это подтверждает наблюдаемый фазовый переход на поверхности пор кремния для грани (001) [124-127], рассмотренный нами выше.

9.3. Радиационные нарушения в структурах КНИ [1]

Радиационные характеристики приборных структур играют исключительно важную роль [1] (спутники связи - межпланетные станции). Структура SiO_2 - Si повреждается при воздействии на нее энергетических частиц или в радиационной области космического пространства или в современных процессах ее изготовления. На стадии производства процессы подобные процессам испарения электронным пучком, литографии с электронами или рентгеновскими лучами, плазменного травления, ионного распыления и ионной имплантации подвергают систему SiO_2 - Si действию проникающей радиации. При действии ионизирующего излучения возникают новые ловушечные центры, которые могут вызывать деградацию характеристик приборов. Возникает задача, каким образом радиационные дефекты возникают и эволюционируют с целью улучшения контроля качества и радиационной стойкости приборов. Ниже излагаются результаты использования метода ППАС для изучения дефектов, возникающих под действием γ лучей, X лучей и ионов [1,2].

Когда высокоэнергетические частицы проходят через окисел, то они разрывают Si-O связи, и в среднем, каждые 18 эВ теряемой энергии приводит к возникновению электронно-дырочных пар. Несмотря на то, что некоторая часть этих зарядов рекомбинирует, основная часть дрейфует к затвору электрода или к границе раздела под влиянием приложенного или встроенного электрического поля. Так как электроны намного более подвижны, чем дырки и так как концентрация электронных ловушечных центров в термически выращенном низка, то почти все электроны, генерируемые во время радиационного воздействия быстро уходят (за <1 пс) от области окисла.

Дырки остаются позади в объеме окисла преимущественно не захваченными и движутся к границе окисла или посредством медленного дрейфа или прыжковой проводимостью. Если электрическое поле способствует транспорту дырок к границе раздела SiO_2 - Si, то они могут захватываться на границе раздела, вызывая увеличение положительного заряда в окисле. Некоторая часть захваченных дырок также может преобразоваться в ловушки на границе раздела, что вносит вклад в ловушечные

центры, расположенные в запрещенной зоне кремния. Однако этот механизм преобразования не понятен. Ионизирующее излучение подобно γ и X лучам не вызывает смещающих нарушений в сетке окисла.

Были изучены нарушения в сухих термических окислах, произведенных γ и X лучами [1]. Образцы экспонировались в X лучах (средняя энергия 1 кэВ) от синхротронного источника света с общей дозой 50-2000 мДж/см². Использовались γ лучи от Co^{60} с общей дозой от 7×10^4 до 9×10^6 рад при скорости постоянной дозы $7,3 \times 10^3$ рад/мин и общей дозы 1×10^5 при различных скоростях дозы от 100 до $1,8 \times 10^4$ рад/мин. Во время экспозиции наружное поле, приложенное к образцу, отсутствовало.

ЭПР измерения показали, что возникают E' центры в больших количествах в окисной пленке под действием γ и X лучей. E' центры значительно изменяются и возникают около существующей кислородной вакансии. Мостиковые связи между двумя атомами Si около кислородной вакансии разрываются под действием радиации, оставляя две оборванные связи, одна из которых является ловушкой электронов и остается в тетраэдрической конфигурации, в то время как другая релаксирует в планарной тригональной конфигурации. E' центры вблизи границы раздела ответственны за встроенный окисный фиксированный заряд, наблюдаемый при действии радиации. Однако, E' центры положительно заряжены и являются слабыми ловушками для позитронов. Немостиковый кислородный дырочный центр (НВОНС), с другой стороны, является отрицательно заряженным дефектом, который может генерироваться под действием радиации. Так как НВОНС отрицательно заряжены, то они могут захватывать позитроны. Вероятнее всего НВОНС генерируются посредством радиолиза гидроксильных групп.

Уменьшение параметра спектра ДУАЛ в окисле S_{ox} после облучения обусловлено позитронами, захваченными на НВОНС центры, где они с наибольшей вероятностью аннигилируют с большими импульсами на электронах кора атомов кремния, нежели из свободно диффундирующих состояний в объеме окисла SiO_2 . Это в результате сказывается на уменьшении S параметра. Этот сценарий далее подтверждается изучением отжига. При 100-250⁰ С величина S_{ox} возвращается к начальному значению перед облучением. Известно, что E' центры отжигаются в этом температурном интервале. Однако, как обсуждалось ранее, E' центры являются слабыми позитронными ловушками. НВОНС центры, с другой стороны, отрицательно заряжены и отжигаются при 200⁰ С. Допуская, что процесс отжига соответствует

первому порядку, для энергий активации процесса были получены величины $1,61 \pm 0,17$ эВ для материала р-типа и $1,48 \pm 0,17$ эВ - для n-типа. Интересно также отметить, что уменьшение параметра S_{ox} согласуется с заключениями раздела выше о соотношениях между величинами S и качеством слоя окисла.

Наконец, возрастание S параметра на границе раздела при действии радиации может быть объяснено увеличением плотности ловушек на границе раздела. Радиация может активировать некоторые из пассивированных ловушечных центров на границе раздела при разрыве связей Si-H. Также, если дырки, которые генерируются под действием радиации, могут достигать границы раздела, то некоторая часть из них может способствовать возникновению новых ловушечных центров на границе раздела $S_{int} \cdot S_{int}$, как известно, возрастает при наличии плотности ловушек на границе раздела, что и объясняет малое возрастание, наблюдаемое при облучении. Однако по другой модели предполагается, что во время облучения водород высвобождается с ловушек в объеме окисла, содержащих воду, который затем мигрирует к границе раздела и разрывает пассивированные связи Si-H, что приводит к появлению новых ловушечных центров. Однако, такая модель тогда должна объяснить, почему высвобождающийся водород не пассивирует ловушечные центры на границе раздела. Так как энергии активации и пассивации ловушечных центров на границе раздела равны 0,75 эВ и 1,6 эВ, соответственно [1], то пассивация будет доминировать при температуре облучения, применяемой в исследованиях методом ППАС. Далее, так как изменения активации и пассивации за счет водорода для S параметра определяются обычным образом, то результаты метода ППАС подтверждают модель образования ловушек за счет прямого разрыва связи Si-H.

Анализ результатов метода ППАС показал на наличие встроенного положительного заряда вблизи границы раздела. Электрическое поле, зондируемое позитронами, которые имплантируются на сторону Si границы раздела, измеряет встроенный заряд на границе раздела. Для материала р-типа поле возрастает от 4702 ± 130 В/см до 16427 ± 1059 В/см, в то время как для материала n-типа изменения находятся внутри ошибки, связанной с моделью подгонки. Если положительный заряд накапливается на границе раздела материала n-типа, то результирующее поле легко экранируется электронами (которые являются основными носителям) на малых расстояниях. Вследствие этого, позитроны, имплантированные на сторону Si на границе раздела не могут чувствовать встроенный заряд. Однако, в материале р-типа

встроенный положительный заряд будет приводить к увеличению слоя истощения. Отсюда позитроны, имплантированные через слой область истощения могут чувствовать поле в материале р-типа. Эти результаты указывают на возможность метода ППАС в измерении малых изменений в распределениях внутренних полей.

Ионная имплантация через слой окисла, при которой не проводится травление после имплантации и оставляется как часть приборной структуры, теперь обычно используется в современных VLSI стадиях процессов, так как она дает хорошо определенные области источников и стоков, формы источников и контакты стоков, а также регуляторы точности пороговых напряжений. Эти имплантации интенсивно нарушают сетку SiO₂ посредством смещения атомов и разрыва связей. Дефекты, наводимые в SiO₂ при ионной имплантации, даны анализируются ниже (см. таблицу). E' центр образуется разрывом натянутой мостиковой связи между двумя атомами Si около существующей нейтральной кислородной вакансии. NBOHC возникают при радиолизах (возникновение френкелевских пар после электронного возбуждения) гидроксильных групп. Перокси радикалы (PR) обычно образуются в кислород-обогащенных образцах, облученных высокими дозами или из прекурсора подобного $\equiv Si - O - O - Si \equiv$ или при взаимодействии E' с O₂. Радиация также может создавать прекурсоры для E' и PR, $\equiv Si - Si \equiv$ и $\equiv Si - O - O - Si \equiv$, соответственно.

Таблица

Дефекты, генерируемые в SiO₂, посредством ионизирующего излучения. Приняты

следующие обозначения: $\equiv Si$ указывает связи Si к атомам кислорода, а •

обозначает неспаренный электрон на Si орбитали.

Дефект	Формула	Состояние, передающее заряд
E'	$\equiv Si \bullet$	$\equiv Si^+$
NBOHC	$\equiv Si - O \bullet$	$\equiv Si - O$
Перокси радикал (PR)	$\equiv Si - O - O \bullet$	$\equiv Si - O - O$
Вакансия кислорода	$\equiv Si - Si \equiv$	
Перокси цепочка	$\equiv Si - O - O - Si \equiv$	

Были скомбинированы исследования методами ППАС и ЭПР, чтобы проявить чувствительность метода ППАС к некоторым дефектным центрам, описанным в Таблице. Эта работа позволила построить базу данных для изучения методом ППАС и пролила свет на зарядовые состояния дефектов, которые трудно наблюдать ЭПР. Если база данных пригодна для ППАС, она может быть использована для изучения систем с подложками низкого сопротивления и даже систем с металлическими затворами, которые трудно исследовать ЭПР. Во влажный слой окисла толщиной 1,1 мкм, выращенного при 1100°C наверху подложки кремния с ориентацией (100) и сопротивлением 10 Ом·см, были имплантированы ионы бора с энергией 100 кэВ с дозой $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. TRIM анализ показал, что все имплантированные ионы останавливаются в окисле.

Величина S для окисла перед имплантацией была близка к величине объемного кремния и уменьшалась примерно на 10 % после имплантации. ЭПР спектр неимплантированного образца показал лишь сигнал на обычные P_b центры. После облучения ЭПР показал на наличие E' , NBOHC и PR. Отжиг образца при 300°C указал на малое восстановление ($\sim 1\%$) величины S для окисла и полное исчезновение парамагнитных дефектов. 1 % восстановление при 300°C согласуется с результатами отжига. ЭПР спектр указывает на отжиг E' центров. Отжиг при более высоких температурах ($400\text{-}500^{\circ}\text{C}$) вызывает дальнейшее восстановление и при 600°C отжиге окисел возвращается в первоначальное состояние перед облучением.

Отсутствие некоторых особенностей в ЭПР спектрах после отжига при 300°C вместе с большими изменениями ($\sim 9\%$) в величине S подтверждает, что метод ППАС чрезвычайно чувствителен к дефектным центрам, которые не наблюдаются ЭПР методом и который может детектировать лишь парамагнитные центры. Отмечено наблюдаемого позитронного сигнала от двух дефектных центров: растворенном O_2 и непарамагнитных центрах с захваченным электроном (отрицательно заряженные NBOHC и PR). Однако, NBOHC центры способны к отжигу при температурах выше 300°C . Так как величина S для вакансионно-подобного дефекта выше, чем величина для бездефектного материала, то уменьшение в величине S не может быть обусловлено дефектами типа открытых объемов. Хотя P_s , как известно, образуется в SiO_2 , наблюдаемые изменения в 10 % очень велики, чтобы связать их только с P_s ; типичное уменьшение в величине S для случая образования P_s составляет величину 2,5 %. Восстановление окисла в условиях перед облучением при 600°C приводит к некоторым структурным нарушениям. Для более детальных исследований кислород-обогащенных

окислов и окислов с дефицитом кислорода необходимо идентифицировать дефектные центры.

Была изучена система Si-SiO₂, с имплантированным Si, где наблюдалось уменьшение величины S и ее полное восстановление при 600-700⁰ С. Используя высокоэнергетические ионы Si (~5 МэВ) и имплантируя через тончайшие окисные слои (360 нм), удалось избежать проблемы имплантация образцов посредством остановки в окисном слое. При температуре около 300⁰ С наблюдалось 1 % восстановление величины S, согласующееся с восстановлением при отжиге, наблюдаемое в окислах, облученных γ - и рентгеновскими лучами.

Эти дефектные центры (вакансии, конденсат вакансий, разупорядоченные области (PO) и P_b-центры) играют важную роль в процессах генерации и эволюции дефектов в КНИ структурах, используемых в различных сенсорах и микромеханических устройствах. Метод позитронной аннигиляционной спектроскопии может позволить следить за динамикой превращения этих дефектов в КНИ структурах в процессе создания и эксплуатации приборов на основе этих структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P.Asoka-Kumar, K.G.Lynn, D.O.Welch // J. Appl. Phys. 1994. Vol.76. №9. P.4935.
2. Positron Solid State Physics, Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Course LXXXIII, Varena, 1981, edited by W.Brandt and A.Dupasquier (North Holland, Amsterdam, 1983).
3. Графугин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Мяснищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ, 1999. 176 с.
4. Slow Positrons in Surface Science, Proceedings of the International Workshop, Pajulathi, Finland, edited by A.Vehanen (Helsinki University of Technology, 1984), Report No. 135.
5. Schultz P.J., Lynn K.G. // Rev. Mod. Phys. 1988. Vol.60. P.701.
6. Positron Beams for Solids and Surfaces, Proceedings of the Fourth International Workshop on Slow-Positron Beams Techniques for Solids and Surfaces, edited by P.J.Schultz, G.R.Massoumi, and P.J.Simpson (American Institute of Physics, New York, 1990).
7. Trifhauser W., Kogel G. // Phys. Rev. Letters. 1982. Vol.47. P.1741.

8. Berko S., Erskine J.C. // *Phys. Rev. Letters*. 1967. Vol.19. P.307.
9. Mackenzie I.K., Khoo T.L., McDonald A.B., McKee B.T.A. // *Phys. Rev. Letters*. 1967. Vol.19. P.946.
10. Madansky L., Rasetti F. // *Phys. Rev.* 1950. Vol.79. P.397.
11. Арефьев К.П., Воробьев С. А., Прокопьев Е.П. *Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников*. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
12. Cherry W. Ph. D. dissertation. Princeton University, 1958.
13. Lynn K.G., Frieze W.E., in *Positron Scattering in Gases*, edited J.W. Humberston, McDowell (Plenum New York, 1984), p.165.
14. Арифов П.У., Арутюнов Н.Ю., Прокопьев Е.П. и др. *Квантовые свойства атомов и ионов и позитронная диагностика*. Ташкент: ФАН, 1975. 242 с.
15. Tong B.J. // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol.5. P.1436.
16. Beling C.D., Charlton M. // *Contemp. Phys.* 1987. Vol.28. P. 241.
17. Gramsch E., Throwe J., Lynn K.G. // *Appl. Phys. Letters*. 1987. Vol.51. P.1862.
18. Lynn K.G., Gramsch E., Usmar S.G., Sferlazzo P. // *Appl. Phys. Letters*. 1989. Vol.55. P.87.
19. Wu X.Y., Dull P., Lynn K.G. // *Appl. Phys. Letters*. 1990. Vol.57. P.998.
20. Gullikson E.M., Mills A.P., Jr. // *Phys. Rev. Letters*. 1986. Vol.57. P.376.
21. Mills A.P., Jr., Gullikson E.M. // *Appl. Phys. Letters*. 1986. Vol.49. P.1121.
22. Khatri R., Charlton M., Sferlazzo P., Lynn K.G., Mills A.P., Jr. , L.O.Roellig // *Appl. Phys. Letters*. 1990. Vol.57. P.2374.
23. Fischer D.A., Lynn K.G., Gidley D.W. // *Phys. Rev. B*. 1986. Vol.33. P.4479.
24. Gullikson E.M., Mills A.P., Jr., Crane W.S., Brown B.L. // *Phys. Rev. B*. 1985. Vol.32. P.5484.
25. Lynn K.G., McKee B.T.A. // *Appl. Phys.* . 1979. Vol.19. P.247.
26. Beling C.D., Simpson R.I., Charlton M., Jacobsen F.M., Griffith T.C., Moriarty P., Fung S. // *Appl. Phys. A*. 1987. Vol.42. P.111.
27. Taquq D. // *Helvetica Physica Acta*. 1990. Vol.63. P.442.
28. Canter K.F., Lippel P.H., Crane W.S., Mills A.P., Jr., in *Positron Studies in Solids Surfaces, and Atoms*, edited by Mills A.P., Jr., Crane W.S., Canter K.F. (World Scientific, Singapore, 1984), p.199.
29. Canter K.F., Lippel P.H., Nguyen D.T. in *Positron Studies in Solids Surfaces, and Atoms*, edited by Mills A.P., Crane W.S., Canter K.F. (World Scientific, Singapore, 1984), p.207.

30. Mills A.P. // *Appl. Phys.* . 1980. Vol.23. P.189.
31. Valkealahti S., Nieminen R.M. // *Appl. Phys. A.* 1983. Vol.32. P.95.
32. Baker J.A., Chilton N.B., Coleman P.G. // *Appl. Phys. Letters.* 1991. Vol.59. P.164.
33. Asoka-Kumar P., Lynn K.G. // *Appl. Phys. Letters.* 1990. Vol.57. P.1634.
34. Арефьев К.П., Арифов П.У., Прокопьев Е.П. и др. Позитронсодержащие системы и позитронная диагностика. Ташкент: ФАН, 1978. 192 с.
35. Lynn K.G., Welch D.O., Trowe J., Nielsen B. // *Intern. Mater. Rev.* 1991. Vol.36. P.1.
36. Dirac P.M.A. // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1930. Vol.26. P.361.
37. Held A., Kahana S. // *Canad. J. Phys.* 1964. Vol. 42. P.1908.
38. Lowy D.N., Jackson A.D. // *Phys. Rev. B.* 1975. Vol.12. P.1689.
39. Puska M.G., Makinen S., Manninen M., Nieminen R.M. // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol.39. P.7666.
40. Puska M.G., Jepsen O., Gunnarson O., Nieminen R.M. // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol.34. P.2695.
41. West R.N., in *Positrons in Solids*, edited by Hautojarvi (Springer New York, 1979), p.89.
42. West R.N., *Positron Studies of Condensed Matter* (Taylor & Francis Ltd., London, 1974).
43. Lynn K.G., MacDonald J.R., Boie R.A., Feldman L.C., Gabbe J.D., Robbins M.F., Bonderup E., Golovchenko J. // *Phys. Rev. Letters.* 1977. Vol.38. P.241.
44. Callaway J. // *Phys. Rev.* 1959. Vol.116. P.1140.
45. Canter K.F., Mills A.P., Jr., Berko S. // *Phys. Rev. Letters.* 1974. Vol.33. P.7.
46. Mills A.P., Jr. // *Phys. Rev. Letters.* 1978. Vol.41. P.1828.
47. Lynn K.G. // *Phys. Rev. Letters.* 1979. Vol.43. P.391.
48. Marder S., Hughes V.W., Wu C.S., Bennett W. // *Phys. Rev.* 1956. Vol.103. P.1258.
49. Mills A.P., Jr., Murray S.A. // *Appl. Phys.* 1980. Vol.21. P.323.
50. Jorch H.H., Lynn K.G., McMullen T. // *Phys. Rev. B.* 1984. Vol.30. P.93.
51. Veen A. van, Schut H., de Vries J., Hakvort R.A., Lipma M.R. // in Ref. 6, p.171.
52. Aers G.S. // in Ref. 6, p.162.
53. Kirkegaard P., Eldrup M., Mogensen O.E., Pedersen N.J. // *Comput. Phys. Commun.* 1981, Vol.23. P.307.
54. Weisberg H., Berko S. // *Phys. Rev.* 1967. Vol.154. P.249.
55. Erskine J.C., McGervey J.D. // *Phys. Rev.* 1966. Vol.151. P.615.
56. Fabri G., Poletti G., Randone G. // *Phys. Rev.* 1966. Vol.151. P.356.
57. Mills A.P., Jr. // in Ref. 1, p.432.
58. Dannefaer S. // *Radiat. Effects and Defects in Solids.* 1989. Vol.111-112. P.65.

59. Dannefaer S. // *Phys. Status Solidi. A.* 1987. Vol.102. P.481.
60. Прокопьев Е.П. Введение в теорию позитронных процессов в полупроводниках и ионных кристаллах. М., 1979. 384 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2837. МРС ВИМИ "Техника, технология, экономика". №27. 1980. Сер."ЭР".
61. Прокопьев Е.П., Кузнецов Ю.Н., Хашимов Ф.Р. Основы позитроники полупроводников. М.,1976. 343 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2073. РИ.77.06.3412.
62. Cheng L.J., Yeh C.K., Ma S.I., Su C.S. // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol.8. P.2880.
63. Dannefaer S., Dean G.W., Kerr D.P., Hogg B.G. // *Phys. Rev. B.* 1976. Vol.14. P.2709.
64. Fuhs W., Holzhauser U., Mantl S., Richter F.W., Strum R. // *Phys. Status Solidi. B.* 1978. Vol.89. P.69.
65. Kelly J.J., Lambrecht R. // *Phys. Lett. A.* 1977. Vol.60. P.475.
66. Dannefaer S., Kerr D.P. // *J. Appl. Phys.* 1986. Vol.60. P.1313.
67. Puska M.J. // *Phys. Status Solidi. A.* 1987. Vol.102. P.11.
68. Puska M.J., Corbel C. // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol.38. P.9874.
69. Makinen S., Puska M.J. // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol.40. P.12523.
70. Makinen S. Ph. D. dissertation, University of Jyväskylä, Research Report No.1, 1991.
71. Stroud D., Erenreich H. // *Phys. Rev.* 1968. Vol.171. P.399.
72. Tanigawa S., in *Positron Annihilation, Proceedings of the 9th International Conference on Positron Annihilation, Szombathely, Hungary, August 26-31, 1991*, edited by Zs. Kajcsos and Szeles Cs. (Trans. Tech. Publications, 31, 1992), Vols. 105-107, p.493.
73. Mills A.P., Jr., Pfeiffer L. // *Phys. Rev. Letters.* 1976. Vol.36. P.1389.
74. Mills A.P., Jr., Pfeiffer L. // *Phys. Letters. A.* 1977. Vol.63. P.118.
75. Jorch H.H., Lynn K.G., Mackenzie T. // *Phys. Rev. Letters.* 1981. Vol.47. P.362.
76. Nielsen B., Lynn K.G., Vehanen A., Schultz P.J. // *Phys. Rev. B.* 1985. Vol.32. P.2296.
77. Schultz P.J., Tandberg E., Lynn K.G., Nielsen B., Jackman T.E., Denoff M.W., Aers G.C. // *Phys. Rev. Letters.* 1988. Vol.61. P.187.
78. Soininen E., Makinen J., Beyer D., Hautajarvi P. // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol.46. P.13104.
79. Boev O.V., Puska M.J., Nieminen R.M. // *Phys. Rev. B.* 1987. Vol.36. P.7786.
80. Tandberg E., Schultz P.J., Aers G.C., Jackman T.E. // *Can. J. Phys.* 1989. Vol.67. P.275.
81. Veen A. van, Schut H., Walle G.F.A. van de, Gorkum A.A. van // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol.70. P.3003.
82. Coleman P.G., Chilton N.B., Baker J. A. // *J. Phys.: Condens. Mater.* 1990. Vol.2. P.9335.
83. Nielsen B., Holland O.W., Leung T.C., Lynn K.G. // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol.74. P.1636.

84. См., например, *Silicon Molecular Beam Epitaxy*, edited by E. Kasper and J.C. Bean (CRC, Boca Raton, FL, 1988), Vols. I, II.
85. Eaglesham D.J., Cossman H.-J., Eaglesham D.J., Cerullo M. // *Phys. Rev. Letters*. 1990. Vol.65. P.1227.
86. Cossman H.-J., Schubert E.F., Eaglesham D.J., Cerullo M. // *Appl. Phys. Letters*. 1990. Vol.57. P.2440.
87. Cossman H.-J., Asoka-Kumar P., Leung T.S., Nielsen B., Lynn K.G., Unterwald C., Feldman N.C. // *Appl. Phys. Letters*. 1992. Vol.61. P.540.
88. Perovich D.D., Weatherly G.C., Simpson P.J., Schultz P.J., Jackman T.E., Aers G.C., Noel J.P., Houghton D.C. // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol.43. P.14257.
89. Asoka-Kumar P., Cossman H.-J., Unterwald C., Feldman N.C., Leung T.S., Au H.L., Talyanski V., Nielsen B., Lynn K.G. // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol.48. P.5345.
90. Cossman H.-J., Schubert E.F. // *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*. 1993. Vol. 18. P.1.
91. Варисов А.З., Арефьев К.П., Воробьев А.А., Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П. Позитроны в конденсированных средах. М., 1977. 489 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2317. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №9. 1978.
92. Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П., Варисов А.З. Основы теории позитронных состояний в ионных кристаллах. М., 1978. 292 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника", Р-2382. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №14. 1978.
93. Casel A., Kibbel H., Schaffler F. // *Thin Solids Films*. 1990. Vol.183. P.351.
94. Britton D.T., Willutzki P., Jackman T.E., Mascher P. // *J. Phys.: Condens. Mater*. 1992. Vol.4. P.8511. Hayashi N., Suzuki R., Hasegawa M., Kobayashi N., Tanigawa S., Mikado T. // *Phys. Rev. Letters*. 1993. Vol.70. P.45.
95. Keinonen J., Hautala M., Rauhala E., Karttunen V., Kuronen A., Raisanen J., Lahtinen J., Vehanen A., Punuka E., Hautoyarvi P. // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol.37. P.8269.
96. Mayer W., Grasse D., Peisl J. // *Radiat. Eff*. 1985. Vol.84. P.107.
97. Smith D.L., Evans H., Smith S., Rice-Evans P.C., Evanc J.C., in *Positron Annihilation, Proceedings of the 9th International Conference on Positron Annihilation, Szombathely, Hungary, August 26-31, 1991*, edited by Zs. Kajcsos and Szeles Cs. (Trans. Tech. Publications, 31, 1992), Vols. 105-107, p.1451.
98. Girka A.L. et. al. // in Ref.98, p.1017.
99. Cho J.K. et. al. // in Ref.98, p.925.

100. Uedono A. et al. in Positron Annihilation, edited by L.Dorikens-Vanpraet, M.Dorikens, D.Segers. (World Scientific Singapore, 1989), p.609.
101. Uedono A. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 1990. Vol.29. P.1867.
102. Uedono A. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 1991. Vol.30. P.1597.
103. Asoka-Kumar P., Lynn K.G. et al. // Nucl. Instrum. Methods. B.1992. Vol.74. P.89.
104. Freeman J.H. // Nucl. Instrum. Methods. 1977. Vol.143. P.99.
105. Nielsen B., Lynn K.G. et al. // Phys. Rev. B. 1991. Vol.44. P.1812.
106. Jastrzebsky L. et al. // J. Cryst. Growth. 1984. Vol.70. P.253.
107. Celler G.K. et al. // MRS Bull. 1992. Vol.17. P.40.
108. Hill D. et al. // J. Appl. Phys. 1988. Vol.63. P.4933.
109. Simpson P.J. et al. // Phys. Rev. B. 1991. Vol.44. P.12180.
110. Mascher P. et al. // Phys. Rev. B. 1989. Vol.40. P.11764.
111. Uedono A. et al. // in Ref. 98, p.1479.
112. Holland O.W. et al. // Appl. Phys. Letters. 1988. Vol.53. P.1282.
113. Stein H.J. et al. // Appl. Phys. Letters. 1969. Vol.14. P.328.
114. Gilles D. et al. // Phys. Rev. Letters. 1990. Vol.64. P.196.
115. Ahn J. et al. // Appl. Phys. Letters. 1991. Vol.58. P.425.
116. Wang X.W. et al. // Appl. Phys. Letters. 1992. Vol.60. P.2634.
117. Wilson R.G. // J. Appl. Phys. 1983. Vol.54. P.6879.
118. Tsai M.J. et al. // Appl. Phys. Letters. 1978. Vol.32. P.144.
119. Jeng S.-P. et al. // Appl. Phys. Letters. 1992. Vol.61. P.1310.
120. Прокопьев Е.П. Некоторые вопросы теории позитроники полупроводников и ионных кристаллов. М., 1996. 128 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-5502.
121. Fujinami M. et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol.73. P.3242.
122. Street R.A. // MRS Bull. 1992. Vol.17. P.70.
123. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев // УФН. 2002. Т.172. №1. С.67-83.
124. Графутин В.И, Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Мясичева Г.Г., Фунтиков Ю.В. // Физика твердого тела. 2001. Т.43. Вып.8. С.1376-1380.
125. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Г.Г.Мясичева, Ю.В.Фунтиков. Возможности наблюдения фазовых переходов на поверхности пористого кремния методом позитронной аннигиляции. Тезисы докладов I Совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Санкт-Петербург. Изд-во ПИЯФ РАН. 2000. С.380.

126. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Модель фазовых переходов на поверхности пористого кремния по данным метода позитронной аннигиляции. Четвертая международная научная конференции по математическому моделированию. 27 июня - 1 июля 2000. Москва: Изд-во Станкин. 2000. С.37.
127. Графутин В.И, Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Гаврилов С.А., Мясищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. // Украинский физический журнал. 2001. Т.46, № 8. С.870-877.

ПОЗИТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И НАНОДЕФЕКТЫ В КРЕМНИИ, СИСТЕМЕ

***Si – SiO₂* И ПОРИСТОМ КРЕМНИИ**

С.П.Тимошенко, Е.П.СветловПрокопьев, В.И.Графутин, В.В.Калугин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Фунтиков. Позитронные состояния и нанодфекты в кремнии, системе *Si – SiO₂* и пористом кремнии. Петербургский журнал электроники. 2008. №4. С.38-49.

Дан краткий обзор исследований нанодфектов в кремнии и системе *Si – SiO₂* (приповерхностные окисные слои кремния и структуры КНИ) методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Особое внимание уделено исследованиям радиационных нарушений в структурах КНИ.

ВВЕДЕНИЕ

Позитронная аннигиляционной спектроскопии (ПАС) [1,2], позволяющая определять как электронную структуру совершенных кристаллов, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, таких как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра, включает себя в основном три метода: изучение временного распределения аннигиляционных фотонов (ВРАФ), углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения аннигиляционной линии с энергией 0,511 МэВ (ДУАЛ) [1,2]. Метод ВРАФ дает сведения об электронной плотности в месте аннигиляции позитрона, а методы УРАФ и ДУАЛ дают информацию о распределении импульсов электронов. Имеются две группы этих методов. В первой группе используются медленные позитроны, позволяющие исследовать приповерхностные слои на небольших глубинах. Во второй группе используются быстрые позитроны, проникающие в исследуемый объект на большие глубины ≥ 50 мкм и дающие

информацию о типе, концентрации и распределении дефектов во всем объеме твердого тела.

Проведенные исследования [1,2] позитронной аннигиляции в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах [2-8], а также в полупроводниках [9-16] и пористом кремнии [17] дали следующие основные результаты.

1. Времена жизни позитронов в компактированных нанокристаллических металлах и сплавах, а также в элементарных полупроводниках типа германия и кремния и в эпитаксиальных структурах на их основе, подвергнутых облучению различными элементарными частицами и γ лучами, отличается от времени жизни свободных позитронов τ_f в идеальных кристаллах.
2. Доза позитронов, захваченных вакансиями, растет с увеличением давления в случае металлов и сплавов и с увеличением дозы облучения в случае полупроводников. В первом случае это означает, что увеличение давления приводит к росту площади границ раздела, а в случае полупроводников – к увеличению концентраций позитрончувствительных точечных дефектов с размерами в нанометровых диапазонах.
3. В металлах и сплавах позитроны захватываются в основном моновакансиями, а также порами, по размеру близкими к кристаллитам ≈ 1 нм.
4. В облученных полупроводниках и пористых системах позитроны захватываются точечными дефектами и порами со средними размерами $\leq 1-10$ нм в основном типа моновакансий и дивакансий и в меньшей степени тетра-, пента- и гексавакансиями, как наиболее распространенными среди прочих радиационных дефектов.
5. Свободные вакансионные объемы, захватывающие позитроны при низких температурах в металлах и сплавах, принадлежат границам раздела, а не кристаллитам.
6. Захват позитронов кристаллитами в металлах и сплавах маловероятен, так как пластическая деформация металлов приводит к меньшему изменению времени жизни позитронов, чем получение металлов в нанокристаллическом состоянии путем компактирования.

Показано, что позитроны эффективно зондируют свободные объемы (в основном вакансии и дивакансии) с размерами $\leq 1-10$ нм как в металлах и сплавах, так и в полупроводниках и пористых системах. При этом другими прямыми методами, включая просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения и диффузию атомов, изучать границы раздела очень трудно. Чувствительности метода позитронной аннигиляции в отношении содержания позитрончувствительных дефектов

при этом ограничена пределами $\geq 10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Таким образом установлено (см., например, [1-17]), что метод позитронной аннигиляционной спектроскопии является наиболее чувствительным и надежным в целях исследований свободных объемов нанометровых размеров в дефектных твердых телах и пористых системах (металлах, полупроводниках и ионных кристаллах) и нанокристаллических компактированных материалах, применяемых в нано- и микроэлектронике.

В данном сообщении дан краткий обзор исследований позитронных состояний и нанодфектов в кремнии и системе $Si - SiO_2$ (приповерхностные окисные слои кремния и структуры КНИ) методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Особое внимание уделено исследованиям радиационных нарушений в структурах КНИ.

Кремний: о возможном спектре позитронных состояний в бездефектных кристаллах кремния

В последнее время достигнуты впечатляющие успехи в исследованиях позитронных состояний в кремнии (см., например, [18-25]). Было установлено, что термализованные позитроны формируются в квазичастицы с эффективной массой m^* и волновым вектором $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ (\vec{p} -импульс). Обсуждался также вопрос о существовании атома позитрония в кристаллах кремния и германия: а) квазипозитроний малого радиуса с энергией связи порядка 1 эВ и б) квазипозитроний большого радиуса с энергией связи порядка нескольких десятков мэВ. Однако наряду с квазипозитронными и квазипозитрониевыми состояниями в бездефектных легированных монокристаллах кремния возможно образование комплексов Уилера [26] при взаимодействии атомов квазипозитрония с валентными электронами и электронами проводимости, причем, как будет показано ниже, этот процесс превращения квазипозитрония в комплексы Уилера может иметь превалирующий характер. В данном сообщении рассмотрены свойства комплексов Уилера в бездефектных кристаллах кремния и рассмотрена кинетическая схема превращения и аннигиляционного распада позитронных состояний в этих кристаллах.

Ранее было показано [27,28], что квазипозитроний в полупроводниках можно рассматривать как нейтральный примесный центр с глубоким уровнем. Согласно [29], нейтральный центр не создает какого-либо дальнедействующего кулоновского потенциала, так как потенциал полностью экранируется, что создает предпосылку применения приближения Томаса-Ферми. В этом случае решение задачи

квазипозитрония в полупроводнике связано с учетом эффектов самосогласования, обусловленных возмущением для случая линейного экранирования. Полагаем в в этом случае, что потенциал возмущения $V(\vec{r})$ достаточно мал, в силу чего его влияние можно учесть в первом порядке теории возмущений. Этот потенциал $V(\vec{r})$, обусловленный взаимодействием квазипозитрония со средой, вызывает изменение электронной плотности $\delta n(\vec{r})$, линейного по V , которое в свою очередь приводит к самосогласованному потенциалу δV , линейному по δn . Указанный потенциал δV добавляется к затравочному потенциалу возмущения V_b , в результате чего возникает результирующий потенциал возмущения $V(\vec{r})$, для которого справедливо аналитическое соотношение [29]

$$V(\vec{r}) = -\exp(-\gamma r) / \epsilon r \quad [\text{ат. ед.}] \quad (1)$$

Таким образом, согласно выражению (1), атом позитрония в кремнии создает примесный потенциал, могущий служить ловушкой для электронов и дырок в собственном полупроводнике (в данном случае кремнии), ловушкой электронов проводимости в кремнии n -типа и дырок в кремнии p -типа. При этом в собственном кремнии могут образовываться как комплексы Уилера состава $e_2^- e^+$, как и в металлах (например, K, Cs, Rb [30]), так и комплексы состава $e^- e^+ h$, где e и h - символы лептонов и дырок. Естественно, что в кремнии n -типа преимущественно образуются комплексы Уилера $e_2^- e^+$, в в кремнии p -типа - комплексы состава $e^- e^+ h$. Для решения задачи связанных на атоме позитрония электрона или дырки можно применить модель короткодействующего потенциала в виде δ -функции [31]. При этом волновая функция электрона или дырки, связанных на «позитрониевом» дефекте, записывается в виде

$$\psi(r) = \frac{1}{(2\pi R_0)^{1/2}} \frac{\exp(-r/R_0)}{r} \quad (2)$$

Здесь R_0 - радиус орбитали электрона или дырки основного состояния глубокого примесного позитрониевого центра, определяемого из уравнения

$$E_0 = \hbar^2 / 2m_i^* R_0^2 \quad (3)$$

где E_0 - энергия связи электрона или дырки, а m_i^* эффективные массы электрона ($i \equiv e$) или дырки ($i \equiv h$). Например, для кремния n -типа $R_0 \approx 3a_0$ ($R_0 \approx 3$ ат. ед.) [31], а $m_e^*/m_0 \approx 1,06$ (m_0 - масса свободного электрона (позитрона)), так что, согласно формуле (3), $E_0 \approx 0,715$ эВ. Это значение энергии связи близко расчетным значениям $E_0 = 0,2 - 0,7$ эВ для свободных комплексов Уилера (см., например, [32]).

Поэтому, исходя из предположения Ферранте [30] образования комплексов Уилера [26] в ряде металлов с разреженным электронным газом, таких как K, Rb, Cs , может быть предложен новый механизм аннигиляции позитронов в бездефектных кристаллах кремния, связанный с превращением квазипозитрония в комплексы Уилера состава $e_2^- e^+ (Ps^-)$ и $h^+ e^- e^+ (Ps^+)$ по реакциям: $Ps + e^- \rightarrow Ps^-$; $Ps + h^+ \rightarrow Ps^+$. Видим, что в полупроводнике n - и p -типа не исключено образование комплексов типа $h^+ e^- e^+ e^- (Ps)_h (Ps)$ по реакциям $Ps^- + h^+ \rightarrow (Ps)(Ps)_h$ и $Ps^+ + e^- \rightarrow (Ps)(Ps)_h$ и т.д.

Действительно, возможность существования квазипозитрония была подтверждена ранее экспериментами по аннигиляции позитронов в области истощения $p-n$ -перехода в кремнии [33], в то время как в объеме полупроводника позитроний практически не наблюдался. В пользу образования комплексов Уилера говорят и эксперименты по исследованию аннигиляции позитронов в сильных магнитных полях до 15 кГс (отсутствие эффектов тушения позитрония), и одиночное время жизни позитронов в легированных бездефектных кристаллах кремния, практически не зависящее от типа и уровня легирования [18-23].

Итак, будем исходить из возможности существования в кремнии квазипозитронных, квазипозитрониевых состояний и комплексов Уилера. Согласно концепции Брандта-Зеегера [34,35], считается, что в момент времени $t = 0$ одна часть позитронов, $(1-Q)n_0$, находится в квазипозитронных состояниях $n_b(t)$, а другая часть, Qn_0 - в квазипозитрониевых синглетных (s), $n_p^s(t)$, и триплетных (t), $n_p^t(t)$, состояниях. Естественно, что $Q = g_p^s Q + g_p^t Q$, где n_0 - общая концентрация позитронов, а g_p^s и g_p^t - статистические веса синглетных и триплетных состояний, соответственно. Естественно также, что при $t = 0$ концентрация различных комплексов Уилера $n_w = 0$. Эти позитронные состояния аннигилируют в кристалле кремния в

основном двухквантовым образом с учетом механизма Брандта-Райнхаймера [36] на валентных электронах (константа скорости λ_{B-R} , так что

$$\lambda_b = \lambda_{B-R}, \quad (4)$$

$$\lambda_p^s = \lambda_s + \lambda_{B-R}, \quad (5)$$

$$\lambda_p^t = \lambda_{B-R}, \quad (6)$$

$$\lambda_W = \lambda_w^0 + \lambda_{B-R}, \quad (7)$$

Здесь λ_b , λ_p^s , λ_p^t и λ_W - скорости двухквантовой аннигиляции квазипозитронных (b), квазипозитрониевых (p) и комплексов Уилера (W), а λ_s и λ_w^0 - скорости собственной двухквантовой аннигиляции параквазипозитрония и комплексов Уилера, соответственно. Скорость образования комплексов Уилера обозначим через k_W , а скорость образования квазипозитрония при взаимодействии квазипозитронов с электронами проводимости – через k_{bp} .

Константа скорости образования атома позитрония при взаимодействии квазипозитронов с электронами проводимости равна

$$k_{bp} = \sigma_{bp} v_p n \quad (8)$$

а константа скорости образования комплексов Уилера при взаимодействии квазипозитрония с электронами проводимости

$$k_W = \sigma_W v_{Ps} n \quad (9)$$

Здесь σ_{bp} и σ_W - поперечные сечения образования квазипозитрония и комплексов Уилера, v_p и v_{Ps} - скорости термализованных позитрона и атома позитрония, соответственно, а n - концентрация электронов в зоне проводимости кремния n -типа.

В работе [24] в рамках квантовополевой теории было показано, что в приближении метода эффективной массы свойства атома позитрония и экситона во многом тождественны. Поэтому для оценок k_p и k_{Ps} принимаем, как и в случае экситонов [4], $\sigma_{bp} \approx 10^{-16} \text{ см}^2$, $\sigma_W \approx 10^{-12} \text{ см}^2$, а $v_p = v_{Ps} = 10^7 \text{ см/с}$, так что $k_p \approx 10^{-9} n$, $k_W \approx 10^{-5} n \text{ с}^{-1}$. Отметим, что в общем случае $v_p \neq v_{Ps}$, но все же близки по значениям.

Из этих оценок следует, что в слабо легированных полупроводниках, например, образцах кремния n -типа ($n \leq 10^{14} \text{ см}^{-3}$) константа k_{bp} по порядку величины равна 10^5 с^{-1} ,

что на много порядков меньше скорости аннигиляции Брандта-Райнхаймера [36] $\lambda_{B-R} = 4,08 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. В умеренно легированных кристаллах кремния ($n \approx 10^{14} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$) верхний предел значений k_{bp} достигает величины 10^8 с^{-1} , а в сильно легированных кристаллах кремния n-типа ($n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$) может достигать значений 10^{10} с^{-1} . Таким образом, в слабо и умеренно легированных кристаллах кремния процессом образования квазипозитрония с электронами проводимости можно пренебречь. Таким образом, интенсивности компонент распадов позитронных состояний во временных спектрах аннигиляции для слабо легированных и умеренно легированных кристаллов кремния имеют вид

$$I_b = 1 - Q \quad (10)$$

$$I_p^s = g_p^s Q \left(1 - \frac{k_W}{\mu_p^s - \lambda_W} \right) \quad (11)$$

$$I_p^t = g_p^t Q \left(1 - \frac{k_W}{\mu_p^t - \lambda_W} \right) \quad (12)$$

$$I_W = g_p^s Q \frac{k_W}{\mu_p^s - \lambda_W} + g_p^t Q \frac{k_W}{\mu_p^t - \lambda_W} \quad (13)$$

Скорости распада и превращений позитронных состояний, согласно в этом случае имеют вид

$$\mu_b = \lambda_b = \lambda_{B-R} = 4,08 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \quad (14)$$

$$\mu_p^s = \lambda_p^s + k_W = \lambda_s + \lambda_{B-R} + k_W, \quad (15)$$

$$\mu_p^t = \lambda_{B-R} + k_W, \quad (16)$$

$$\lambda_W = 1/\tau_W \quad (17)$$

Согласно [28], $\lambda_s = 0,8 \cdot 10^{10} \gamma_{cr} [c^{-1}]$, где для кремния $\gamma_{cr} \approx 0,34$ - параметр, характеризующийся соотношением

$$\gamma_{cr} = |\psi(0)|^2 / |\psi_0(0)|^2 \quad (18)$$

Здесь $|\psi(0)|^2$ и $|\psi_0(0)|^2$ - электронные плотности в нуле для атома позитрония в кристалле и вакууме, соответственно. Поэтому $\lambda_s = 2,72 \cdot 10^9 c^{-1}$. Аналогично, согласно расчетам Ферранте [30], для кристалла кремния можно записать

$$\lambda_W = 0,2 \cdot 10^{10} \gamma_{cr} = 0,68 \cdot 10^9 c^{-1} \quad (19)$$

Для умеренно легированных кристаллов кремния с $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ скорость захвата электрона атомом позитрония $k_W = 10^{-5} n = 10^{12} c^{-1}$ и, таким образом, $\mu_p^s - \lambda_W \approx k_W$, так как $k_W \gg \lambda_s (\lambda_{B-R}, \lambda_W)$. Отсюда следует, что выражения (24)-(27) переходят в

$$I_b \approx 1 - Q, I_W \approx Q \quad (20)$$

с соответствующими временами жизни, согласно проведенных выше оценок, $\tau_{B-R} = 2,451 \cdot 10^{-10} c$ и $\tau_W = 2,137 \cdot 10^{-10} c$.

Таким образом, в бездефектных умеренно легированных кристаллах кремния, согласно рассмотренному выше механизму аннигиляции, должны наблюдаться два коротких времени жизни, τ_{B-R} и τ_W . При этом не должно наблюдаться действие внешнего магнитного поля на временные спектры и спектры УРАФ, что согласуется с экспериментом [21]. Однако выделить эти две короткоживущие компоненты во временных спектрах аннигиляции, как правило, не удастся. Наблюдается лишь одно короткое время жизни позитронов τ_1 , равное среднему времени жизни

$$\tau_1 = \tau_M = (1 - Q)\tau_{B-R} + Q\tau_W \quad (21)$$

Например, для $Q = 0,5$ $\tau_M = 2,29 \cdot 10^{-10} c$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $\tau_1 = 2,24 \cdot 10^{-10} c$ [37,38]. Таким образом, основными типами позитронных состояний в бездефектных легированных кристаллах кремния вероятнее всего являются квапозитронные состояния термализованных позитронов и комплексы Уилера $e_2^- e^+$. В пользу образования таких состояний в бездефектных кристаллах кремния и других полупроводниках говорят эксперименты по измерениям скорости счета совпадений трех гамма-квантов $P_{3\gamma}$ в соединениях A^3B^s [33]. Наличие этого типа состояний с $\tau_1 = \tau_M$ приводит к равенству $P_{3\gamma} = P_{3\gamma}^0$ ($P_{3\gamma}^0$ - скорость счета совпадений трех гамма-квантов, свойственная непозитрониевым состояниям) и наличию в спектрах УРАФ узкой компоненты, обусловленной аннигиляционным распадом комплексов Уилера [30] и параквазипозитрония. Для подтверждения предложенного механизма аннигиляции позитронов в бездефектных кристаллах кремния необходимы дальнейшие эксперименты в области различных температур и концентраций электронов в зоне проводимости при наличии и в отсутствии внешнего магнитного поля.

Система $Si - SiO_2$

Формирование многослойных структур типа кремний на изоляторе (КНИ) позволяет реализовать различные элементы микромеханических устройств и интегральных схем. Однако повышенная дефектность структур на границе раздела $Si - SiO_2$ приводит к нарушению функциональных свойств приборов или к неполной реализации их возможностей. Возникает задача исследования дефектов $Si - SiO_2$ в структурах, полученных методом прямого сращивания пластин кремния. Зондирование с помощью пучков медленных позитронов, имплантируемых на различные глубины в исследуемые объекты в микронном диапазоне, электронной и дефектной структуры тонких полупроводниковых слоев, диэлектриков и границ их разделов основывается на наблюдениях аннигиляции позитронов из делокализованного, ловушечного и позитрониевого (Ps) состояний. Измерения параметра S спектра доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), спектра угловой корреляции, времени жизни, а также доли образования позитрония [39-44] позволили установить на границе раздела $Si - SiO_2$ наличие дефектов типа открытых объемов (вакансии, конденсат вакансий и разупорядоченные области (PO)) и P_b - центров со структурой типа $Si \equiv Si_3$

или $.Si \equiv Si_2O$, служащих ловушками позитронов с образованием позитронных центров $e^+ - PO$ и $e^+ - Si \equiv Si_3$ и/или $e^+ - Si \equiv Si_2O$.

Пористый кремний

Приведем экспериментальные данные по исследованию системы $Si - SiO_2$ в пористом кремнии. В общем случае временной спектр аннигиляции в пористом кремнии должен содержать 9 компонент с временами жизни τ_i^j [41]. В то же время в большинстве экспериментов по аннигиляции указывается, что временной спектр разрешается на три компоненты $\tau_1(I_1), \tau_2(I_2), \tau_3(I_3)$. Согласно [41], для ряда образцов пористого кремния значения этих компонент соответственно равны $\tau_1 \approx 230$ пс ($I_1 = 47 - 91$ %); $\tau_2 \approx 580 - 1030$ пс ($I_2 = 3 - 7$ %), а значения $\tau_3(I_3)$ существенно образом зависят от способа приготовления образцов. Так для образцов, полученных при плотности тока ~ 100 мА/см² $\tau_3 = 25800 - 36300$ пс ($I_3 = 6 - 18$ %), а для образцов, полученных при плотности тока ~ 10 мА/см² эти параметры соответственно равны $\tau_3 = 4500 - 5300$ пс ($I_3 = 1 - 2$ %). В кривых углового распределения аннигиляционных фотонов установлено наличие узкой компоненты I_N и уменьшение параметра S спектров доплеровского уширения по сравнению с параметром S для объемного кремния.

Поэтому, исходя из этих экспериментальных данных, согласно [41], можем выделить в пористом кремнии три блока времен жизни $\tau_M, \tau_3 = \tau_{pps}^t = 1/\lambda_{pps}^t; \tau_2 = \tau_{ppx}^t = 1/\mu_{ppx}^t$. Согласно вышеизложенному, долгоживущие компоненты в объеме пористого кремния $\tau_3(I_3), \tau_2(I_2)$ соответственно равны

$$\tau_3 = 1/\lambda_3 = \tau_{pps}^t = 1/\lambda_{pps}^t, \quad (22)$$

$$\tau_2 = 1/\lambda_2 = \tau_{ppx}^t = 1/\mu_{ppx}^t = 1/(\lambda_{pp}^t + k_x), \quad (23)$$

где

$$\lambda_{pp}^t = \lambda_{pp0}^t + \lambda_p \quad (24)$$

Здесь $\lambda_{pp0}^t = 0,714 \cdot 10^7 c^{-1}$ - скорость 3γ -аннигиляции орто-Ps в объеме поры, в общем зависящая при малых радиусах от ее размера; λ_p - скорость *pick-off* - аннигиляции орто-Ps при столкновении со стенкой поры; $k_x = g_p^{s,t} k_{px} = g_p^{s,t} \sum_i k_{px}^i$ - суммарная скорость различных взаимодействий (физических и химических) орто-Ps с поверхностью поры. Соотношение между интенсивностями I_2 и I_3 и константой k_x имеет вид

$$\frac{I_3}{I_2 + I_3} = \frac{k_x}{\mu_{ppx}^t - \lambda_{pps}^t} = \frac{k_x}{\lambda_2 - \lambda_3}, \quad (25)$$

то есть

$$k_x = (\lambda_2 - \lambda_3) \frac{I_3}{I_2 + I_3} \quad (26)$$

Получается очень важный результат прямого определения по экспериментальным данным $\tau_3(I_3), \tau_2(I_2)$ скорости взаимодействия орто-Ps с поверхностью с образованием поверхностного состояния атома Ps. Скорость $\lambda_2 = 1/\tau_2$ исходя из (2), (3) можно записать в виде

$$\lambda_2 = \lambda_{pp0}^t + \lambda_p + k_x, \quad (27)$$

где λ_p и k_x - скорость *pick-off* - аннигиляции и скорость образования поверхностного состояния атома Ps. Квантовомеханические расчеты величины $\lambda_2 = 1/\tau_2$, проведенные нами [41], позволили установить зависимость λ_2 от радиуса поры R_0 , равного примерно среднему экспериментальному значению \bar{r}_{por}

$$\lambda_2 = 2[1 - R/R_0 + (2\pi)^{-1} \sin(2\pi R/R_0)], \quad (28)$$

где

$$R = R_0 - R_w; R_w = 1,656 \text{ \AA}$$

Здесь R_w - эффективный размер области аннигиляции позитрония в стенках пор.

Это дало возможность по формулам (25) и (28) оценить на основании экспериментальных данных значения $k_x \approx 10^7 - 10^8 \text{ c}^{-1}$ и $\bar{r}_{por} \approx 2 \text{ нм}$. Таким образом, значению радиуса поры $\approx 2 \text{ нм}$ из выражения (7) соответствует значение $\lambda_2 \approx 10^9 \text{ c}^{-1}$. Сравнивая это значение с величиной $k_x \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ можно заключить, что химическое взаимодействие ортопозитрония в поре приводит к уменьшению времени жизни \sim на 10%.

Особенности поверхностных фазовых переходов в пористом кремнии по данным позитронной аннигиляционной спектроскопии

Нами также в рамках теории фазовых переходов второго рода дано объяснение экспериментального наблюдения особенностей фазовых переходов в пористом кремнии по данным метода аннигиляции позитронов [42,43], где исследовалась зависимость времени жизни ортопозитрония τ_{o-Ps} в зависимости от температуры отжига в вакууме. Установлено, что время жизни $o-Ps$ в пористом кремнии (для случаев больших радиусов пор) претерпевает обратимые изменения в различных нагревательных циклах и может быть вычислено по формуле

$$1/\tau_{o-Ps} = [\lambda_{3\gamma} + (P_v + P_i)A(T)], \quad (29)$$

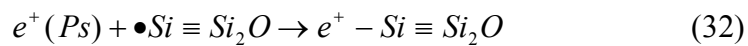
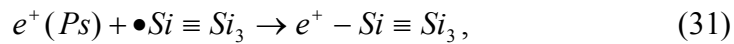
где $\lambda_{3\gamma}$ - скорость 3γ - аннигиляции $o-Ps$ в вакууме, P_v и P_i - соответственно вероятности pick-off аннигиляции и других взаимодействий позитрония со средой (конверсия спина $o-Ps$, химические реакции) при единичном столкновении; $A(T)$ - частота столкновений $o-Ps$ с поверхностью поры. Зависимость (8) может быть объяснена активационной зависимостью плотности оборванных связей, образующихся за счет десорбции водорода с поверхности пор, от температуры, присущая фазовым переходам. Действительно, входящие в (29) величины могут быть представлены в виде: $A(T) = aT^{1/2}$; $P_i = bC_{db}(T) = c - dF(T)$, где a, b, c и d - константы, $C_{db}(T)$ - плотность оборванных связей. Здесь $F(T)$ дается выражением

$$F(T) = \begin{cases} [(T_c - T)/T_c]^\beta, \dots\dots\dots i\delta e \cdot (T < T_c) \\ 0 \dots\dots\dots i\delta e \cdot (T > T_c) \end{cases} \quad (30)$$

Обработка по методу наименьших квадратов экспериментально полученной зависимости $1/\tau_{o-Ps}(T)$ дают величины критической температуры T_c и параметра β : $T_c = (307 \pm 20)^\circ \text{C}$, $\beta = 0,26 \pm 0,07$, соответственно. Таким образом, при низкой

температуре плотность оборванных связей $C_{ab}(T)$ минимальна, а при повышении температуры $C_{ab}(T)$ претерпевает фазовый переход вида (29). Такого рода термически активированные оборванные связи вызывают увеличение скорости спиновой конверсии и/или химической реакции $o - Ps$, что объясняет температурную зависимость $C_{ab}(T) - T$.

Вкратце осветим вопрос о природе этих ненасыщенных оборванных связей. По данным ЭПР в кремнии эти оборванные связи наблюдаются в так называемых P_b - центрах состава $\bullet Si \equiv Si_3$ или $\bullet Si \equiv Si_2O$ [39]. Эти центры могут являться центрами захвата позитронов и орто-пара конверсии позитрония



Их концентрация может изменяться при реконструкции поверхности (фазовом переходе) (параллельное поверхности движение (перемещение) поверхностных атомов, приводящее к новой периодической структуре), так как на поверхности кремния имеются состояния двух типов: <<лепестки>> (π - связи), направленные перпендикулярно поверхности (то есть ненасыщенные связи), и σ - связи, расположенные параллельно поверхности и замкнутые с соседними атомами. Например, на грани (111) в условиях ультравысокого вакуума поверхностная структура (2x1), соответствующая более низкой симметрии, переходит в структуру (7x7) с более высокой симметрией при умеренных температурах $\sim 350^0$ С. Это подтверждает наблюдаемый фазовый переход на поверхности пор кремния для грани (001) [41-43], рассмотренный нами выше.

Радиационные нарушения в структурах КНИ [39]

Радиационные характеристики приборных структур КНИ играют исключительно важную роль [39] (спутники связи, межпланетные станции ит.д.). Структура $SiO_2 - Si$ повреждается при воздействии на нее энергетических частиц или в радиационной области космического пространства или в современных процессах ее изготовления. На стадии производства процессы подобные процессам испарения электронным пучком, литографии с электронами или рентгеновскими лучами,

плазменного травления, ионного распыления и ионной имплантации подвергают систему $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ действию проникающей радиации. При действии ионизирующего излучения возникают новые ловушечные центры, которые могут вызывать деградацию характеристик приборов. Возникает задача, каким образом радиационные дефекты возникают и эволюционируют с целью улучшения контроля качества и радиационной стойкости приборов. Ниже излагаются результаты использования метода ПАС для изучения дефектов, возникающих под действием γ лучей, X лучей и ионов [39,40].

Когда высокоэнергетические частицы проходят через окисел, то они разрывают Si-O связи, и в среднем, каждые 18 эВ теряемой энергии приводит к возникновению электронно-дырочных пар. Несмотря на то, что некоторая часть этих зарядов рекомбинирует, основная часть дрейфует к затвору электрода или к границе раздела под влиянием приложенного или встроенного электрического поля. Так как электроны намного более подвижны, чем дырки и так как концентрация электронных ловушечных центров в термически выращенном окисле низка, то почти все электроны, генерируемые во время радиационного воздействия быстро уходят (за <1 пс) от области окисла.

Дырки остаются позади в объеме окисла преимущественно не захваченными и движутся к границе окисла или посредством медленного дрейфа или за счет прыжковой проводимости. Так как электрическое поле способствует транспорту дырок к границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, то они могут захватываться на границе раздела, вызывая увеличение положительного заряда в окисле. Некоторая часть захваченных дырок также может создавать ловушки на границе раздела, расположенные в запрещенной зоне кремния. Однако этот механизм преобразования не понятен. Ионизирующее излучение подобно γ и X лучам не вызывает смещающих нарушений в сетке окисла.

Были изучены нарушения в сухих термических окислах, произведенных γ и X лучами [39]. Образцы экспонировались в X лучах (средняя энергия 1 кэВ) от синхротронного источника света с общей дозой 50-2000 мДж/см². Использовались γ лучи от Co^{60} с общей дозой от 7×10^4 до 9×10^6 рад при скорости постоянной дозы $7,3 \times 10^3$ рад/мин и общей дозы 1×10^5 при различных скоростях дозы от 100 до $1,8 \times 10^4$ рад/мин. Во время экспозиции наружное поле, приложенное к образцу, отсутствовало.

ЭПР измерения показали, что в окисной пленке под действием γ и X лучей возникают E' центры в больших количествах. Эти E' центры возникают около существующей кислородной вакансии. Мостиковые связи между двумя атомами Si

около кислородной вакансии разрываются под действием радиации, оставляя две оборванные связи, одна из которых является ловушкой электронов и остается в тетраэдрической конфигурации, в то время как другая релаксирует в планарную тригональную конфигурацию. E' центры вблизи границы раздела ответственны за встроенный окисный фиксированный заряд, наблюдаемый при действии радиации. Однако, E' центры положительно заряжены и являются слабыми ловушками для позитронов. Немостиковый кислородный дырочный центр (NBOHC), с другой стороны, является отрицательно заряженным дефектом, который может генерироваться под действием радиации. Так как NBOHC отрицательно заряжены, то они могут захватывать позитроны. Вероятнее всего NBOHC генерируются посредством радиолиза гидроксильных групп.

Уменьшение параметра спектра ДУАЛ в окисле S_{ox} после облучения обусловлено позитронами, захваченными на NBOHC центры, где они с наибольшей вероятностью аннигилируют с большими импульсами на электронах остова атомов кремния, а не из свободно диффундирующих состояний в объеме окисла SiO_2 . Это в результате сказывается на уменьшении S параметра. Этот сценарий подтверждается изучением процессов отжига. При $100-250^{\circ}C$ величина S_{ox} возвращается к начальному значению перед облучением. Известно, что E' центры отжигаются в этом температурном интервале. Однако, как обсуждалось ранее, E' центры являются слабыми позитронными ловушками. NBOHC центры, с другой стороны, отрицательно заряжены и отжигаются при $200^{\circ}C$. Допуская, что процесс отжига соответствует первому порядку, для энергий активации процесса были получены величины $1,61 \pm 0,17$ эВ для материала р-типа и $1,48 \pm 0,17$ эВ - для n-типа. Интересно также отметить, что уменьшение параметра S_{ox} согласуется с вышеупомянутыми заключениями о соотношениях между величинами S и качеством слоя окисла.

Наконец, возрастание S параметра на границе раздела при действии радиации может быть объяснено увеличением плотности ловушек на границе раздела. Радиация может активировать некоторые из пассивированных ловушечных центров на границе раздела при разрыве связей Si-H. Таким же образом, если дырки, генерируемые под действием радиации, могут достигать границы раздела, то некоторая часть из них может способствовать возникновению новых ловушечных центров на границе раздела S_{int} . S_{int} , как известно, возрастает при наличии плотности ловушек на границе раздела, что и объясняет малое возрастание, наблюдаемое при облучении. Однако по другой

модели предполагается, что во время облучения водород высвобождается с ловушек в объеме окисла, содержащих воду, и затем мигрирует к границе раздела и разрывает пассивированные связи Si-H, что приводит к появлению новых ловушечных центров. Однако, такая модель тогда должна объяснить, почему высвобождающийся водород не пассивирует ловушечные центры на границе раздела. Так как энергии активации и пассивации ловушечных центров на границе раздела равны 0,75 эВ и 1,6 эВ, соответственно [39], то пассивация будет доминировать при температуре облучения, применяемой в исследованиях методом ПАС. Далее, так как изменения активации и пассивации за счет водорода для S параметра определяются обычным образом, то результаты метода ПАС подтверждают модель образования ловушек за счет прямого разрыва связи Si-H.

Анализ результатов метода ПАС показал на наличие встроенного положительного заряда вблизи границы раздела [39]. Электрическое поле, зондируемое позитронами, которые имплантируются к Si границе раздела, определяется встроенным зарядом на границе раздела. Для материала p-типа поле возрастает от 4702 ± 130 В/см до 16427 ± 1059 В/см, в то время как для материала n-типа изменения очень слабые. Если положительный заряд накапливается на границе раздела материала n-типа, то результирующее поле легко экранируется электронами (которые являются основными носителями) на малых расстояниях. Вследствие этого, позитроны, имплантированные к Si границе раздела не могут чувствовать встроенный заряд. Однако, в материале p-типа встроенный положительный заряд будет приводить к увеличению слоя истощения. Отсюда позитроны, имплантированные через слой область истощения могут чувствовать поле в материале p-типа. Эти результаты указывают на возможность применения метода ПАС для измерения малых изменений в распределении внутренних полей.

Ионная имплантация через слой окисла, в процессе которой не проводится травление после имплантации и оставляется как часть приборной структуры, обычно используется в современных VLSI стадиях процессов, так как она дает хорошо определенные области источников и стоков, формы источников и контакты стоков, а также регуляторы точности пороговых напряжений. Эти имплантации интенсивно нарушают сетку SiO₂ посредством смещения атомов и разрыва связей. Дефекты, наводимые в SiO₂ при ионной имплантации, даны и анализируются ниже (см. таблицу). E' центр образуется разрывом натянутой мостиковой связи между двумя атомами Si около существующей нейтральной кислородной вакансии. NBOHC возникают при

радиолизах (возникновение френкелевских пар после электронного возбуждения) гидроксильных групп. Перокси радикалы (PR) обычно образуются в кислород-обогащенных образцах, облученных высокими дозами или из прекурсора подобного $\equiv Si - O - O - Si \equiv$ или при взаимодействии E' с O_2 . Радиация также может создавать прекурсоры для E' и PR, $\equiv Si - Si \equiv$ и $\equiv Si - O - O - Si \equiv$, соответственно [39].

Таблица [39]

Дефекты, генерируемые в SiO_2 , посредством ионизирующего излучения. Приняты следующие обозначения: \equiv к Si указывает связи Si с атомам кислорода, а \bullet обозначает неспаренный электрон на Si орбитали.

Дефект	Формула	Состояние, передающее заряд
E'	$\equiv Si \bullet$	$\equiv Si^+$
NBOHC	$\equiv Si - O \bullet$	$\equiv Si - O$
Перокси радикал (PR)	$\equiv Si - O - O \bullet$	$\equiv Si - O - O$
Вакансия кислорода	$\equiv Si - Si \equiv$	
Перокси цепочка	$\equiv Si - O - O - Si \equiv$	

Были скомбинированы исследования методами ПАС и ЭПР, чтобы определить чувствительность метода ПАС к некоторым дефектным центрам, описанным в Таблице . Эти исследования позволили построить базу данных, полученных методом ПАС, что позволило выявить зарядовые состояния дефектов, которые трудно наблюдать ЭПР. Эта база данных ПАС может быть использована для изучения систем с подложками низкого сопротивления и даже систем с металлическими затворами, которые трудно исследовать ЭПР. Для этого во влажный слой окисла толщиной 1,1 мкм, выращенного при 1100^0 С на подложке кремния с ориентацией (100) и сопротивлением 10 Ом·см, были имплантированы ионы бора с энергией 100 кэВ с дозой 1×10^{14} см⁻². TRIM анализ показал, что все имплантированные ионы останавливаются в окисле.

Величина S для окисла перед имплантацией была близка к величине S объемного кремния и уменьшалась примерно на 10 % после имплантации. ЭПР спектр неимплантированного образца показал лишь сигнал на обычные P_b центры. После облучения ЭПР показал на наличие E' , NBOHC и PR. Отжиг образца при 300^0 С указал на малое восстановление (~1 %) величины S для окисла и полное исчезновение

парамагнитных дефектов. 1 % восстановление при 300^0 С согласуется с результатами отжига. ЭПР спектр указывает на отжиг E' центров. Отжиг при более высоких температурах ($400-500^0$ С) вызывает дальнейшее восстановление и при 600^0 С отжиге окисел возвращается в первоначальное состояние перед облучением.

Отсутствие некоторых особенностей в ЭПР спектрах после отжига при 300^0 С вместе с большими изменениями (~ 9 %) в величине S подтверждает, что метод ПАС чрезвычайно чувствителен к дефектным центрам, которые не наблюдаются ЭПР методом и который может детектировать лишь парамагнитные центры. Отмечено появление позитронного сигнала от двух дефектных центров: растворенном O_2 и непарамагнитных центрах с захваченным электроном (отрицательно заряженные NBOHC и PR). Однако, NBOHC центры способны к отжигу при температурах свыше 300^0 С. Так как величина S для вакансионно-подобного дефекта выше, чем аналогичная величина для бездефектного материала, то уменьшение в величине S не может быть обусловлено дефектами типа открытых объемов. Хотя Ps, как известно, образуется в SiO_2 , наблюдаемые изменения в 10 % очень велики, чтобы связать их только с Ps; типичное уменьшение в величине S для случая образования Ps составляет величину 2,5 %. Восстановление окисла в условиях перед облучением при 600^0 С приводит к некоторым структурным нарушениям. Для более детальных исследований кислород-обогащенных окислов и окислов с дефицитом кислорода необходимо идентифицировать дефектные центры.

Была изучена система Si-SiO₂, с имплантированным Si [39], где наблюдалось уменьшение величины S и ее полное восстановление при $600-700^0$ С. Например, используя имплантацию высокоэнергетических ионов Si (~ 5 МэВ) через тончайшие окисные слои (360 нм), удастся избежать при имплантации образцов остановку ионов в окисном слое. При температуре около 300^0 С наблюдалось 1 % восстановление величины S , согласующееся с восстановлением при отжиге, наблюдаемое в окислах, облученных γ - и рентгеновскими лучами.

Эти дефектные центры (вакансии, конденсат вакансий, разупорядоченные области (PO) и P_b -центры) играют важную роль в процессах генерации и эволюции дефектов в структурах КНИ, используемых в различных сенсорах и микроэлектромеханических устройствах. Метод позитронной аннигиляционной спектроскопии может позволить следить за динамикой превращения этих дефектов в структурах КНИ в процессе создания и эксплуатации приборов на основе этих структур [39].

Заключение. Дан краткий обзор исследований позитронных состояний и нанодфектов в кремнии и системе $Si - SiO_2$ (приповерхностные окисные слои кремния и структуры КНИ) методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Особое внимание уделено исследованиям радиационных нарушений в структурах КНИ и пористым слоям кремния. Метод позитронной аннигиляционной спектроскопии может позволить следить за динамикой превращения радиационных дефектов в КНИ структурах в процессе создания и эксплуатации приборов на основе этих структур.

Список литературы

1. Арефьев К.П., Воробьев С.А., Прокопьев Е.П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
2. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев. // Успехи физических наук. 2002. Т.172. №1. С.67-83.
3. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, В.И.Графутин, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Фунтиков. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ (ТУ), 1999. 176 с.
4. Н.-Е. Schaefer. Interfaces and physical properties of nanostructures solids. // Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrathin microstructure / Eds, M.A.Nastasi, D.M.Parkin, H.Gleiter. – Netherlands, Dordrechts: Kluver Academic Press, 1993. P.81-106.
5. R.M.Nieminen, M.J.Manninen. Positrons in imperfect solids: theory. // Positron in Solids./ Ed. P.Hautojärvi. Berlin: Springer, 1979. P.145-195.
6. А.И.Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. С.270-292
7. R.Wurschum, Н.-Е. Schaefer. Interfacial free volumes and atomiv diffusion in nanostructured solid // Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications / Eds. A.S.Edelstein and R.C.Cammarata. Bristol: Institute Physics, 1996. P.277-301.
8. А.Р.Дружков, D.A.Perminov // Chapter 5. Chacterization of Nanostructural Features in Reactor Materials Using positron annihilation spectroscopy / In NuclearMaterials Devolopments/ Ed. J.F.Keister pp. ISBN 1-60021-432-0. 2007. North Science Publishers, Inc.-

9. R.Krause-Rehberg, H.S.Leipner. Positron Annihilation in Solids. Defect Studies. Berlin: Springer, 1999. 378 p.
10. В.В.Батавин, А.П.Дружков, А.Е.Гарнак, А.Д.Мокрушин, Е.П.Прокопьев, Ф.Р.Хашимов // Микроэлектроника. 1980. Т.9. С.120.
11. Е.П. Прокопьев // Поверхность. 1993. №10. С.91-94.
12. В.А.Федоров, В.И.Прилипко, Е.П.Прокопьев, К.П.Арефьев // Известия вузов. Физика. 1982. №5. С.40-43.
13. Арефьев К.П., Прилипко В.И., Прокопьев Е.П., Федоров В.А. // Известия вузов. Физика. 1983. №8. С.117-118.
14. В.И.Прилипко, Е.П.Прокопьев // Электронная промышленность. 1980. №11-12. С.20-22.
15. О.М.Бритков, С.А.Гаврилов, В.И.Графутин, В.В.Дягилев, В.В.Калугин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Е.П.Светлов-Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ) (Саров). Серия теоретическая и прикладная физика. 2004. Вып.3. С.40-50.
16. В.И.Графутин, О.В.Илюхина, В.В.Калугин, Г.Г.Мясищева, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков, Ан.С.Тимошенко, Д.К.Григорьев, С.П.Тимошенко. // Физика и химия обработки материалов. 2006. №5. С.5-12.
17. С.А.Гаврилов, В.И.Графутин, О.В.Илюхина, Г.Г.Мясищева, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, Ю.В.Фунтиков. Письма в ЖЭТФ. 2005. Т.81. Вып.11-12. С.680-682.
18. Dannefaer S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102. №2. P. 481.
19. Puff W., Dannefaer S., Mascher P., Kerr D. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 102. №2. P. 527.
20. Dannefaer S., Kerr D. // J. Appl.Phys. 1986. V. 60. №4. P. 1313.
21. Прокопьев Е.П. Введение в теорию позитронных состояний в полупроводниках и ионных кристаллах. М., 1979. 384 с. – Деп. в ЦНИИ «Электроника», Р-2837.
22. Арефьев К.П., Воробьев С.А., Прокопьев Е.П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1986.
23. Прокопьев Е.П. Исследования в области физики медленных позитронов. Позитронная аннигиляция – новый метод изучения строения вещества. М., 1986. 88 с. – Деп. в ЦНИИ «Электроника», Р-4367.

24. Прокопьев Е.П., Шантарович В.П. // Химия высоких энергий. 1996. Т.30. № 4. С. 300.
25. Прокопьев Е.П. Исследования кремния, содержащего дефекты и кислород, методом аннигиляции позитронов. М., 1989. 37 с. – Деп. в ЦНИИ «Электроника», Р-5172.
26. Wheeler J.A. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1946. V. 48. №1. P.219.
27. Прокопьев Е.П. // Физика твердого тела. 1977. Т.19. №2. С.172.
28. Прокопьев Е.П. // Химия высоких энергий. 1978. Т.12. № 2. С. 172.
29. Ланно М., Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. М.: Мир, 1984.
30. Ferrante G. // Phys. Rev. 1968. V. 170. №3. P. 76.
31. Lukovsky G. // Solid State Commun. 1965. V. 3. №3. P. 290.
32. Арефьев К.П., Прокопьев Е.П. // Оптика и Спектроскопия. 1975. Т. 39. № 2. С. 998.
33. Малоян А.Г., Захарьянц А.Г., Прокопьев Е.П. // Изв. АН Арм.ССР. Физика. 1979. Т. 14. Вып. 6. С.414.
34. Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. № 1. P.1.
35. Seeger A. // Appl. Phys. 1974. V. 4. № 1. P.183.
36. Brandt W., Reinheimer J. // Phys. Rev. B. 1970. V.2. № 5. P. 3104.
37. Makinen J., Hautojarvi P., Corbel C. // J. Phys. Condens. Mater. 1992. V. 4. № 5. P. 5137.
38. Антуфьев Ю.П., Мищенко В.М., Иванютин Л.А., Е.П.Прокопьев Е.П. и др. // Укр. физ. журн. 1980. Т.25. № 8. С. 1396.
39. Asoka-Kumar P., Lynn K.G., Welch D.O. // J. Appl. Phys. 1994. Vol.76, №9. P.4935.
40. Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Графутин В.И., Мясищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ, 1999. 176 с.
41. Графутин В.И, Прокопьев Е.П., Тимошенков С.П., Мясищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. // Физика твердого тела. 2001. Т.43. Вып.8. С.1376-1380.
42. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенков, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Фунтиков. Возможности наблюдения фазовых переходов на поверхности пористого кремния методом позитронной аннигиляции. Международная конференция по ядерной физике. Кластеры в ядерной физике. L Совещание по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. Тезисы докладов Международной конференции. 14-17 июня 2000 г. Санкт-Петербург. Изд-во ПИЯФ РАН. 2000 . С.380.

43. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко. Модель фазовых переходов на поверхности пористого кремния по данным метода позитронной аннигиляции. Четвертая международная научная конференции по математическому моделированию. 27 июня - 1 июля 2000. Москва: Изд-во Станкин. 2000. С.37 (Математические модели нелинейных возбуждений, переноса, управления. в конденсированных системах и других средах). Тезисы докладов.
44. Графутин В.И, Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Гаврилов С.А., Мясищева Г.Г., Фунтиков Ю.В. // Украинский физический журнал. 2001. Т.46, № 8. С.870-877.