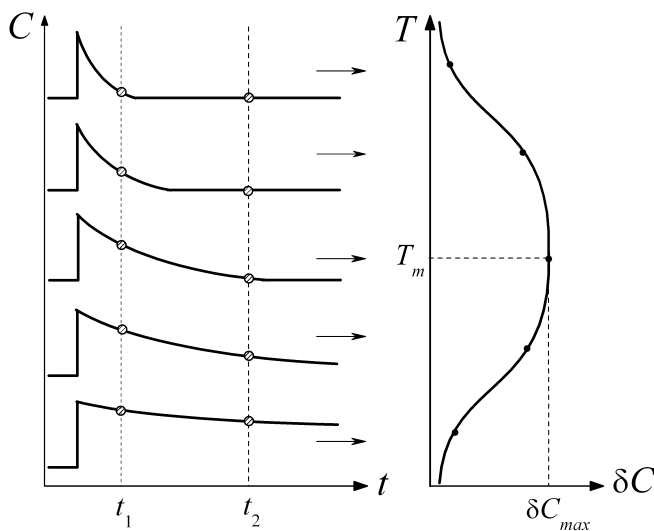


Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
фізичний факультет

О.Я. ОЛІХ

# МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ

навчально-методичний посібник для студентів фізичного факультету



Київ – 2020

Б

УДК 537.9; 53.083.

Рецензенти:

*М.О. Боровий*, д-р. фіз.-мат. н., проф.

*С.В. Кондратенко*, д-р. фіз.-мат. н., проф.

*В.Б. Неймаш*, д-р. фіз.-мат. н., ст. н. с.

Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол №16 від 25 червня 2020 року)

**Оліх О.Я.**

Методи дослідження дефектів. Навчально-методичний посібник для студентів фізичного факультету. — К.:2020.

У посібнику розглянуто як основні електричні параметри дефектів, так і представлено методи їхнього дослідження. Зокрема розглянуто методи перехідної спектроскопії, позитронно-анігіляційної спектроскопії, термостимульованих струмів, магніто-резонансні та диференційних коефіцієнтів вольт-амперних характеристик. Призначений для студентів фізичного факультету, а також може бути корисний для науковців та здобувачів ступеня доктор філософії відповідних спеціальностей.

# Зміст

|   |    |
|---|----|
| Перелік умовних позначень та скорочень              | 4  |
| Вступ   | 8  |
| 1 Параметри електрично активних дефектів            | 10 |
| 2 Метод перехідної спектроскопії локальних рівнів   | 16 |
| 3 Позитронно–анігіляційна спектроскопія             | 25 |
| 3.1 Позитронна спектроскопія часу життя . . . . .   | 30 |
| 3.2 Спектроскопія доплерівського уширення . . . . . | 35 |
| 4 Метод термостимульованих струмів                  | 39 |
| 5 Магніто–резонансні методи                         | 42 |
| 6 Метод диференційних коефіцієнтів ВАХ              | 49 |
| 7 Короткий огляд інших методів                      | 53 |
| Рекомендована та використана література             | 56 |

## Перелік умовних скорочень та позначень

|                 |  |
|-----------------|--|
| DLTS            | deep-level transient spectroscopy, перехідна спектроскопія локальних рівнів      |
| EPR             | electron paramagnetic resonance, електронний парамагнітний резонанс              |
| ENDOR           | electron nuclear double resonance, подвійний електронно-ядерний резонанс         |
| PAS             | positron annihilation spectroscopy, позитронно-анігіляційна спектроскопія        |
| TSC             | thermally stimulated current, термостимульований струм                           |
| BAX             | вольт-амперна характеристика   |
| ОПЗ             | область просторового заряду  |
| УЗН             | ультразвукове навантаження   |
| $\alpha_+$      | коефіцієнт поглинання позитронів   |
| $\alpha_\sigma$ | показник ступеня температурної залежності поперечного перерізу захоплення        |
| $\beta^+$       | позитрон   |
| $\Delta C$      | надлишкова ємність безпосередньо після зміни прикладеної напруги                 |
| $\delta C$      | сигнал DLTS  |
| $\delta_{ij}$   | символ Кронекера   |
| $\gamma$        | гамма-квант  |
| $\gamma_g$      | відношення кратностей виродження станів дефекту до та після захоплення електрону |
| $\gamma_p$      | відношення кратностей виродження станів дефекту до та після захоплення дірки     |
| $\varepsilon$   | діелектрична проникність матеріалу   |
| $\varepsilon_0$ | діелектрична стала   |
| $\eta_{+,b}$    | парціальна частка позитронів, які анігілювали у гратці                           |
| $\eta_{+,v}$    | парціальна частка позитронів, які анігілювали в околі вакансійних дефектів       |
| $\xi$           | напруженість електричного поля   |
| $\lambda_+$     | темпл анігіляції позитронів  |
| $\lambda_{+,b}$ | темпл анігіляції позитронів у бездефектній області кристалу                      |
| $\lambda_{+,v}$ | темпл анігіляції позитронів в околі вакансії                                     |
| $\lambda_d$     | ширина області заряджених глибоких рівнів у ОПЗ                                  |
| $\hat{\mu}_L$   | оператор повного магнітного орбітального моменту                                 |

|                          |   |
|--------------------------|---|
| $\hat{\mu}_S$            | оператор повного магнітного спінового моменту                               |
| $\mu_B$                  | магнетон Бора   |
| $\nu$                    | частота падаючого світла  |
| $\nu_e$                  | нейтрино  |
| $\rho_e$                 | електронна густина  |
| $\rho_N$                 | концентрація ядер   |
| $\varrho$                | густина матеріалу   |
| $\mu_t$                  | коефіцієнт захоплення позитронів дефектом                                   |
| $\sigma_0$               | незалежний від температури множник у поперечному перерізі захоплення носіїв |
| $\sigma_{n(p)}$          | поперечний переріз захоплення електронів (дірок) дефектом                   |
| $\tau_+$                 | час життя позитронів  |
| $\tau_{+,b}$             | час життя позитронів у бездефектній області кристалу                        |
| $\tau_{+,v}$             | час життя позитронів у околі вакансії                                       |
| $\langle \tau_+ \rangle$ | середній час життя позитронів   |
| $v_{th,n(p)}$            | теплова швидкість електронів (дірок)  |
| $\Phi_b$                 | світловий потік   |
| $\chi$                   | магнітна сприйнятливість  |
| $\psi_+$                 | хвильова функція позитрону  |
| $\zeta$                  | диференційний показник нахилу ВАХ   |
| $\omega$                 | циклічна частота електромагнітної хвилі                                     |
| $\omega_0$               | резонансна частота в EPR  |
| $A$                      | площа структури   |
| $\tilde{A}$              | тензор надтонкої взаємодії  |
| $A_{LS}$                 | стала спин-орбітальної взаємодії  |
| $a_T$                    | швидкість нагріву   |
| $\vec{B}$                | вектор індукції магнітного поля   |
| $C$                      | ємність бар'єрної структури   |
| $c$                      | швидкість світла  |
| $c_{n(p)}$               | швидкість захоплення вільних електронів (дірок) дефектом                    |
| $c_+$                    | швидкість захоплення позитронів дефектом                                    |
| $c_{+,v}$                | швидкість захоплення позитронів дефектом вакансійного типу                  |
| $d$                      | ширина області спустошення дефектів в ОПЗ                                   |
| $E$                      | енергія електрону   |
| $E_+$                    | енергія позитрону   |
| $E_{+,m}$                | максимальна енергія спектра позитронів                                      |
| $E_\gamma$               | енергія гамма-кванту  |
| $E_\sigma$               | активаційна енергія поперечного перерізу захоплення                         |

|              |   |
|--------------|---|
| $E_C$        | енергія дна зони провідності  |
| $E_D$        | положення енергетичного рівня донорної домішки  |
| $E_G$        | ширина забороненої зони   |
| $E_F$        | енергія Фермі   |
| $E_t$        | положення енергетичного рівня, зв'язаного з дефектом                                      |
| $E_{t+}$     | енергія позитронної іонізації дефекту   |
| $E_V$        | енергія стелі валентної зони  |
| $e^-$        | електрон  |
| $e_+$        | швидкість емісії позитронів   |
| $e_{n(p)}$   | швидкість термічної емісії електронів (дірок) дефектом                                    |
| $e_n^o$      | темпи оптичної емісії електрону з глибокого рівня   |
| $f_t$        | ймовірність заселеності електронного рівня  |
| $g$          | кратність квантовомеханічного виродження стану  |
| $\tilde{g}$  | тензор Ланде  |
| $g_0$        | гіромагнітний фактор  |
| $h, \hbar$   | стала Планка  |
| $h^+$        | дірка   |
| $\hat{I}$    | оператор спіну ядра   |
| $I$          | струм   |
| $k$          | стала Больцмана   |
| $\hat{L}$    | оператор повного орбітального моменту   |
| $m_0$        | маса спокою електрону   |
| $m_+^*$      | ефективна маса позитрону  |
| $m_{n(p)}^*$ | ефективна маса електрону (дірки)  |
| $m_S$        | спінове число   |
| $N_t$        | концентрація дефектів   |
| $N_C$        | ефективна густина станів біля дна зони провідності  |
| $N_D$        | концентрація донорів  |
| $N_V$        | ефективна густина станів біля вершини валентної зони                                      |
| $n_i$        | концентрація власних носіїв заряду  |
| $n$          | концентрація електронів   |
| $n_1$        | концентрація електронів у зоні провідності, коли рівень Фермі збігається з рівнем дефекту |
| $n_e$        | кількість електронів в околі дефекту  |
| $P_{abs}$    | поглинута потужність електромагнітної хвилі   |
| $P_L$        | ймовірність поглинання падаючої частинки при проходженні нею одиничного шляху             |
| $p$          | концентрація дірок  |
| $p^+(t)$     | частка позитронів, які ще не проанігілювали в момент часу $t$                             |

|           |   |
|-----------|---|
| $p_b^+$   | частка вільних позитронів   |
| $p_t^+$   | частка позитронів, захоплених дефектами   |
| $p_V^+$   | частка позитронів, захоплених дефектом вакансійного типу                                  |
| $p_1$     | концентрація електронів у зоні провідності, коли рівень Фермі збігається з рівнем дефекту |
| $Q^g$     | узагальнена координати  |
| $Q$       | об'ємний заряд  |
| $q$       | елементарний заряд  |
| $R_{np}$  | приведена швидкість рекомбінації  |
| $S_+$     | valence annihilation parameters   |
| $\hat{S}$ | оператор повного спінового моменту  |
| $T$       | абсолютна температура   |
| $T_0$     | нижня межа температурного діапазону досліджень  |
| $T_{1/2}$ | період напіврозпаду   |
| $T_m$     | абсциса максимуму температурної залежності  |
| $t$       | час   |
| $t_p$     | тривалість імпульсу заповнення  |
| $V$       | напруга   |
| $V_{bi}$  | контактна різниця потенціалів   |
| $W$       | ширина області просторового заряду  |
| $W_+$     | core annihilation parameters  |

## Вступ

З самого початку розвитку напівпровідникової електроніки добре відомо, що наявність різноманітних дефектів є ключовим чинником, що визначає функціональні властивості пристроїв. Це, насамперед, пов'язано з тим, що наявність дефектів викликає зміну густини енергетичних станів у дозволених зонах напівпровідника, а також появу локальних рівнів у забороненій зоні. Останні можуть виступати у ролі центрів прилипання, рекомбінації (як безвипромінювальної, так і випромінювальної) та слугувати джерелами збільшення вільних носіїв зарядів. Далеко не завжди кристалічні дефекти спричинюють негативні чи небажані зміни властивостей; яскравим прикладом протилежного впливу є введення легуючих домішок заміщення, що дозволяє варіювати провідність матеріалу. Проте очевидно, що для пояснення та передбачення властивостей напівпровідникових кристалів та приладів на їхній основі необхідно мати інформацію про наявні дефекти, а відповідні методи моніторингу є важливою складовою успішних технологічних процесів та наукових досліджень.

Основними параметрами дефектів є наступні:

- 1) тип, тобто атомна структура та конфігурація (місцеперебування компонент у кристалічній ґратці);
  - 2) електронна структура, зокрема зарядність;
  - 3) концентрація ( $N_t$ ) та просторовий розподіл;
  - 4) положення енергетичних рівнів ( $E_t$ ) та пов'язана з цим енергія іонізації (оптична, термічна);
  - 5) перерізи захоплення вільних носіїв заряду, тобто електронів ( $\sigma_n$ ) та дірок ( $\sigma_p$ );
  - 6) механізми дифузії та величини відповідних коефіцієнтів;
  - 7) механізми утворення та відповідна енергія (ентальпія);
  - 8) симетрія, тобто набір операцій симетрії, які властиві кристалу з даним порушенням періодичності;
  - 9) механізми розпаду, зокрема взаємодії з іншими порушеннями кристалічної ґратки та відповідні кількісні параметри;
  - 10) оптичні властивості, такі як перерізи фотоіонізації, випромінювального захоплення; ймовірності внутрішньоцентральної люмінесценції тощо;
  - 11) функціональність (центр рекомбінації, прилипання, розсіяння...);
- Для визначення цих властивостей розроблено чимало експеримен-



тальних методик. Більшість з них дозволяють отримати інформацію лише про певні характеристики чи про обмежену низку параметрів і тому для всебічного вивчення дефекту необхідно проводити цілий комплекс досліджень, переважно досить складних та громіздких. Як наслідок, повна інформація відома лише для окремих дефектів. Це стосується навіть кремнію, хоча цей матеріал вважається достатньо добре вивченим.

У цьому посібнику розглянуто лише деякі з експериментальних методів, які дозволяють досліджувати дефекти. Додаткову інформацію щодо як розглянутих методів, так і низки інших можна знайти в [1–13].

# 1. Параметри електрично активних дефектів

Фізичні принципи значної частини методів дослідження дефектів пов'язані зі зміною їхнього зарядового стану. У зв'язку з цим розглянемо ці процеси детальніше.

Припустимо, що дефекту відповідає єдиний енергетичний рівень  $E_t$ , розташований у забороненій зоні - див. рис. 1.1. Залежно від того, зайнятий цей рівень чи ні (чи присутній в околі порушення періодичності електрон з енергією  $E_t$ ), дефект може перебувати у двох зарядових станах. Позначимо ці стани літерами А та В і припустимо, що стану А відповідає випадок, коли в околі дефекту присутні  $n_e$  електронів, а стану В — на один електрон більше,  $(n_e + 1)$ . В такій ситуації для позначення енергетичного рівня нерідко використовують запис на кшталт  $E_t(n_e/n_e + 1)$ , причому початок відліку  $n_e$  пов'язується з нейтральним станом дефекту. Наприклад, рівень легуючої донорної домішки може бути записаний у вигляді  $E_t(+1/0)$  або й навіть  $E_t(+/0)$ . У дужках може наводитися і позначення лише одного зарядового стану, який відповідає заповненому рівню —  $E_t(n_e + 1)$  для нашого модельного дефекту і  $E_t(0)$  для донора.

У випадку термодинамічної рівноваги співвідношення між концентраціями дефектів у різних зарядових станах  $N_{t,A}$  та  $N_{t,B}$  наближено може бути записано у вигляді

$$\frac{N_{t,A}}{N_{t,B}} = \gamma_g \exp \left( -\frac{E_F - E_t}{kT} \right), \quad (1.1)$$

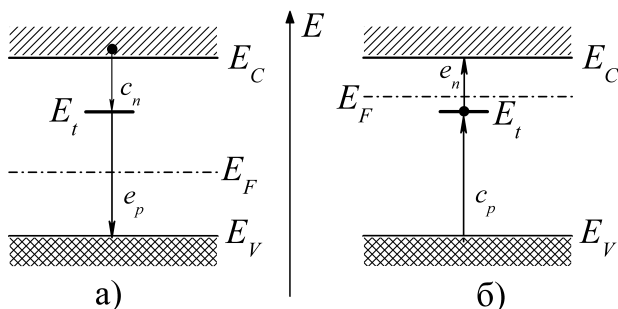


Рис. 1.1. Схеми перезарядки дефектного рівня.

де  $\gamma_g = g_A/g_B$ ,  $g_A$  та  $g_B$  — кратності квантовомеханічного виродження станів А та В, відповідно;  $E_F$  — енергетичне положення рівня Фермі,  $k$  — стала Больцмана,  $T$  — температура. Тобто коли рівень Фермі розташовується на енергетичній шкалі нижче рівня дефекту, то останній переважно перебуває у стані з меншою кількістю електронів (рис. 1.1,а); при зворотному співвідношенні між  $E_F$  та  $E_t$  спостерігається ситуація, коли  $N_{t,B} > N_{t,A}$  (а частіше і  $N_{t,B} \gg N_{t,A}$ ) — рис. 1.1,б. Зауважимо, що на цьому рисунку незаповнений стан позначено горизонтальним штрихом, а заповнений — штрихом з кружечком. Подібне позначення буде використовуватися і надалі.

Дефект може змінювати свій зарядовий стан, обмінюючись носіями заряду з дозволеними зонами напівпровідника — ці процеси показані на рис. 1.1 стрілками. Наприклад, на рівень дефекту може переходити електрон з зони провідності; кількість таких переходів за одиницю часу називається швидкістю (або темпом) захоплення електронів і нерідко позначається  $c_n$ . Процес переходу електрону з рівня дефекту у валентну зону (дірки з валентної зони) описується за допомогою швидкості захоплення дірок  $c_p$ . Перехід електрону з  $E_t$  у зону провідності пов'язується зі швидкістю емісії електронів  $e_n$ . Нарешті, швидкість емісії дірок  $e_p$  характеризує процеси переходу електрона з валентної зони на рівень дефекту (дірки з рівня дефекту у валентну зону).

Для темпів захоплення електронів із зони провідності та дірок з валентної зони справедливі наступні співвідношення:

$$c_n = n \sigma_n v_{th,n}, \quad c_p = p \sigma_p v_{th,p}, \quad (1.2)$$

де  $n$  та  $p$  — концентрації вільних електронів та дірок, відповідно,  $\sigma_n$  та  $\sigma_p$  — поперечні перерізи захоплення електронів та дірок дефектом;  $v_{th,n(p)}$  — теплова швидкість електронів (дірок):

$$v_{th,n(p)} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{n(p)}^*}}, \quad (1.3)$$

$m_{n(p)}^*$  — ефективна маса відповідного носія.

Поперечні перерізи захоплення носіїв є характеристиками дефекту і залежать від його зарядового стану. Зазвичай кулонівські притягуючі центри мають значно більший переріз ніж нейтральні, які, в свою чергу, істотно переважають за цим параметром відштовхуючі. Згідно з емпіричним правилом для притягуючих центрів поперечний переріз захоплення не менший ніж  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>, для нейтральних належить діапазону  $10^{-15} \div 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, а для відштовхуючих — не більше  $10^{-19}$  см<sup>2</sup>.

Величини поперечних перерізів не залишаються постійними за будь-яких обставин. Зокрема вони можуть залежати від температури, причому характер температурної залежності визначається механізмом захоплення, тобто тим, куди витрачається енергія, вивільнена при переході електрона на нижчий енергетичний рівень (із зони провідності на рівень у забороненій зоні чи з  $E_t$  у валентну зону). Зокрема згідно з [14] якщо захоплення супроводжується процесом багатофонної емісії, то переріз захоплення є термоактивованим:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( -\frac{E_\sigma}{kT} \right), \quad (1.4)$$

де  $\sigma_0$  — незалежна від температури константа;  $E_\sigma$  — активаційна енергія; при екситон–стимульованому Оже–захопленні та каскадному захопленні справедлива показникова залежність

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\alpha_\sigma}; \quad (1.5)$$

нарешті, для випадків класичного Оже–захоплення та радіаційного захоплення (супроводжується випромінюванням фотону)

$$\sigma = \sigma_0. \quad (1.6)$$

Величина показника ступеня в (1.5) може змінюватися у достатньо широких межах, проте для електрично нейтрального центру нерідко  $\alpha_\sigma = 2$ , а для притягуючого (додатно зарядженого у випадку  $\sigma_n$  та від'ємно зарядженого для  $\sigma_p$ ) —  $\alpha_\sigma = 1 \div 3$  [15]. Крім того, поперечний переріз захоплення може залежати від величини напруженості електричного поля [16, 17].

Повертаючись до процесів перезарядки, можемо записати

$$\frac{dN_{t,B}}{dt} = (c_n + e_p) N_{t,A} - (c_p + e_n) N_{t,B}. \quad (1.7)$$

У стані термодинамічної рівноваги  $dN_{t,B}/dt = 0$ . Крім того, умова детальної рівноваги вимагає, щоб кількісно збігалися процеси емісії та захоплення носіїв кожного типу. Наприклад, для процесів, пов'язаних з електронами можемо записати

$$c_n N_{t,A} = e_n N_{t,B}. \quad (1.8)$$

Взявши до уваги рівності (1.1) та (1.2), останній вираз набуває вигляду

$$e_n = c_n \gamma_g \exp \left( \frac{E_t - E_F}{kT} \right) = n \sigma_n v_{th,n} \gamma_g \exp \left( \frac{E_t - E_F}{kT} \right). \quad (1.9)$$

Відомо, що для невиродженого напівпровідника

$$n = N_C \exp \left( -\frac{E_C - E_F}{kT} \right), \quad (1.10)$$

де  $N_C$  — густина енергетичних станів біля дна зони провідності,  $E_C$  — енергія дна зони провідності. А отже, темп емісії електронів має задовольняти наступному виразу

$$e_n = \sigma_n v_{th,n} \gamma_g N_C \exp \left( -\frac{E_C - E_t}{kT} \right) = \sigma_n v_{th,n} n_1, \quad (1.11)$$

де

$$n_1 = \gamma_g N_C \exp \left( -\frac{E_C - E_t}{kT} \right), \quad (1.12)$$

дорівнює концентрації електронів у зоні провідності у випадку, коли рівень Фермі збігається з рівнем дефекту. Цілком аналогічним чином можна отримати вираз для темпу емісії дірок:

$$e_p = \sigma_p v_{th,p} p_1, \quad (1.13)$$

де

$$p_1 = \gamma_p N_V \exp \left( -\frac{E_t - E_V}{kT} \right), \quad (1.14)$$

$N_V$  — густина енергетичних станів біля стелі валентної зони,  $E_V$  — енергія стелі валентної зони,  $\gamma_p = \gamma_g^{-1} = g_B/g_A$  (з точки зору цих носіїв заряду, стан В може інтерпретуватися як незаповнений діркою, а стан А як заповнений). Як видно з виразів (1.2), (1.11) та (1.13), швидкості захоплення носіїв заряду залежать від положення рівня Фермі, тоді як швидкості емісії — ні.

Якщо взяти до уваги, що

$$N_C = \left( \frac{2 \pi m_n^* k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad N_V = \left( \frac{2 \pi m_p^* k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (1.15)$$

та формулу (1.3), то температурну залежність швидкості емісії електронів можна записати у вигляді

$$e_n = \beta \sigma_n(T) T^2 \exp \left( -\frac{E_C - E_t}{kT} \right), \quad (1.16)$$

де  $\beta$  слабко залежить від температури. Подібні співвідношення можна записати і для  $e_p$ ,  $c_p$  та  $c_n$ .

Зауважимо, що в стані термодинамічної рівноваги ймовірність заселеності рівня електроном  $f_t$  визначається балансом захоплення та емісії носіїв заряду обох знаків:

$$f_t = \frac{c_n n + e_p}{e_n + c_p p + c_n n + e_p}. \quad (1.17)$$

За змістом це співвідношення близьке до (1.1).

До цього часу ми говорили про термічну емісію. Проте процеси переходу носіїв у дозволені зони з локальних рівнів у забороненій можуть ініціюватися і оптично. В цьому випадку темп оптичної емісії електрону з глибокого рівня  $e_n^o$  при опроміненні напівпровідника потоком фотонів  $\Phi$  описується виразом

$$e_n^o = \sigma_n^o \Phi, \quad (1.18)$$

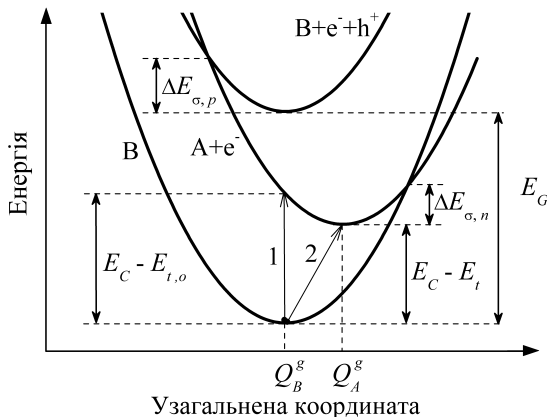
де  $\sigma_n^o$  — оптичний переріз захоплення (або переріз фотоіонізації). Ця величина залежить, зокрема, від частоти освітлення  $\nu$  і в спрощеному випадку може описуватися формулою Lucovsky [1]

$$\sigma_n^o \sim \frac{1}{E_C - E_{t,o}} \left[ \left( \frac{E_C - E_{t,o}}{h\nu} \right) \left( 1 - \frac{E_C - E_{t,o}}{h\nu} \right) \right]^{3/2}, \quad (1.19)$$

де  $(E_C - E_{t,o})$  — оптична енергія іонізації дефекту. В літературі запропоновані й більш точні моделі опису  $\sigma_n^o$ , наприклад Pässler [18] чи Vincent—Chantre [19].

Загалом оптична енергія іонізації дефекту  $E_C - E_{t,o}(n_e/n_e + 1)$  може відрізнитися від термічної енергії іонізації  $E_C - E_t(n_e/n_e + 1)$ . Конфігураційною діаграмою дефекту називається залежність його енергії від узагальненої координати. Останньою може бути зміщення атому, з яким пов'язаний дефект, з точки високої симетрії, амплітуда релаксації атомів, що оточують дефект, відстань між компонентами комплексного дефекту тощо. Конфігураційна діаграма зазвичай характеризується наявністю основного мінімуму, розташування якого описує стабільну конфігурацію системи. Проте далеко не завжди мінімум в різних зарядових станах спостерігається при однаковому значенні узагальненої координати.

Подібна ситуація зображена на рис. 1.2, де припускається, що станам дефекту А та В у рівновазі відповідають різні узагальнені координати  $Q_A^g$  та  $Q_B^g \neq Q_A^g$ . Це означає, що при перезарядці дефекту для досягнення рівноваги має змінитися просторове положення атомів. Зазвичай ці процеси значно повільніші, ніж електронний перехід



**Рис. 1.2.** Схематична конфігураційна діаграма для пастки, яка розташована на відстані  $E_C - E_t$  нижче дна зони провідності. Нижня парабола відповідає енергії дефекту в стані В, наступна — енергії системи (дефект в стані А + вільний електрон), верхня — системи (дефект в стані В + вільний електрон + вільна дірка). Перехід 1 ілюструє оптичну емісію, 2 — термічну.

внаслідок поглинання фотона і тому під час фотоіонізації відбуватися не встигають. Отже, оптично-стимульованій емісії на конфігураційній діаграмі відповідає вертикальний перехід (1 на рис. 1.2). В той же час, під час термічної емісії процес атомної релаксації відбувається і тому такий перехід на конфігураційній діаграмі має позначатися прямою, яка з'єднує мінімуми — перехід 2 на рис. 1.2.

Таким чином, оптичний рівень  $E_{t,o}(n_e/n_e + 1)$  асоціюється з переходом між зарядовими станами (А та В), проте енергія кінцевого стану має розраховуватися для атомної конфігурації початкового стану. Оптичний рівень визначається, наприклад, у методах абсорбційної спектроскопії, фотолюмінесценції, катодолюмінесценції, тобто коли у кінцевому зарядовому стані не відбувається релаксація до рівноважної конфігурації. Термічний рівень  $E_t(n_e/n_e + 1)$  може бути означений як положення рівня Фермі, при якому стани А та В мають однакову енергію і при цьому у кінцевому після електронного переходу стані мають повністю відбутися релаксаційні процеси. Рівні такого типу спостерігаються в дослідженнях перехідної спектроскопії, термостимульованих струмів, температуро-залежних холівських вимірюваннях тощо.

Зауважимо, що на рис. 1.2 також показані термоактиваційні енергії поперечних перерізів захоплення заряду при багатфононному захопленні.

## 2. Метод перехідної спектроскопії локальних рівнів

У 1974 р. Д.Ланг запропонував елегантний метод визначення параметрів дефектів, який базується на вимірюваннях релаксації ємності бар'єрних структур після прикладання імпульсу напруги [20]. Метод отримав назву перехідної спектроскопії локальних рівнів (deep-level transient spectroscopy, DLTS). Фізичною передумовою методу є той факт, що ширина області просторового заряду в структурах Шоттки чи  $p$ - $n$ -переходах залежить від прикладеної напруги, а отже змінюючи цю величину можна керувати положенням рівня Фермі в певному прошарку матеріалу.

Розглянемо для визначеності контакт електронного напівпровідника з металом. На рис.2.1 представлена схема енергетичної діаграми такої структури при двох значеннях зворотної напруги  $V$ . Поблизу межі розділу в напівпровіднику розташовується збіднений шар, тобто область зі зменшеною кількістю вільних носіїв заряду, яка виникла внаслідок присутності електричного поля. Її ширина визначається з умови

$$W = \left[ \frac{2\varepsilon\varepsilon_0(V_{bi} + V)}{q^2 N_D} \right]^{0.5}, \quad (2.1)$$

де  $\varepsilon$  — діелектрична проникність напівпровідника,  $\varepsilon_0$  — діелектрична стала,  $V_{bi}$  — контактна різниця потенціалів,  $N_D$  — концентрація донорів,  $q$  — елементарний заряд.

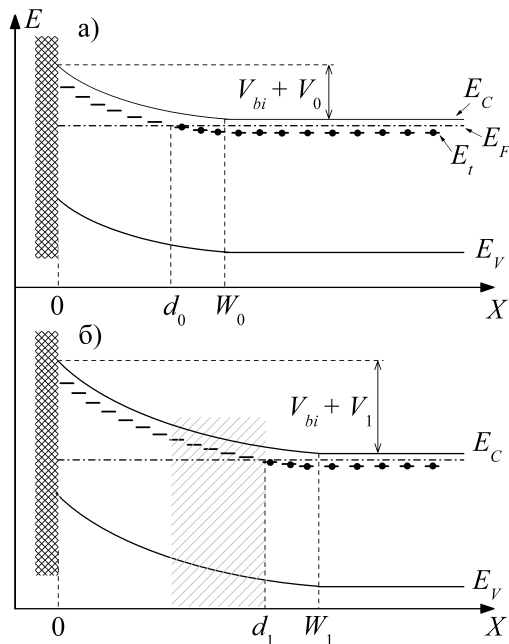
Припустимо, що у напівпровіднику є рівномірно розподілений по об'єму дефект з концентрацією  $N_t$ , якому відповідає глибокий рівень  $E_t$ . Якщо в глибині напівпровідника  $E_F > E_t$ , а  $(V_{bi} + V) > (E_C - E_t)$ , то в збідненому шарі буде проходити межа між областями, де дефект перебуває у різних зарядових станах. Відстань цієї межі від контакту можна оцінити за допомогою співвідношення

$$d = W - \left[ \frac{2\varepsilon\varepsilon_0(E_F - E_t)}{q N_D} \right]^{0.5} = W - \lambda_d. \quad (2.2)$$

Якщо звернутися до рис.2.1, то при  $x > d$  рівень буде переважно заповненим, при  $x < d$  — вільним.

У збідненому шарі присутній просторовий заряд  $Q$ , викликаний в загальному випадку як іонізованими донорними домішками (вже не-





**Рис. 2.1.** Зонна діаграма контакту Шотки при різних значення зворотної напруги  $V_0$  (а) та  $V_1$  (б). Вважається, що в області  $x < 0$  розташовано метал, а при  $x > 0$  —  $n$ -напівпровідник.  $V_{bi}$  — контактна різниця потенціалів,  $W_0$  та  $W_1$  — ширини області просторового заряду,  $d_0$  та  $d_1$  — координати межі між областями різного зарядового стану дефекту.

скомпенсованими вільними електронами, як це відбувається в глибині напівпровідника) так і зарядженими дефектами. Величина заряду залежить від прикладеної напруги і тому розглядають таке поняття як диференційна ємність структури:

$$C = \frac{dQ}{dV}. \quad (2.3)$$

У випадку, коли концентрація дефектів достатньо низька та їхнім внеском у  $Q$  можна знехтувати

$$C = A \left[ \frac{q\varepsilon\varepsilon_0 N_D}{2(V_{bi} + V)} \right]^{0.5}, \quad (2.4)$$

де  $A$  — площа структури.

При зміні величини зворотної напруги (напр., від  $V_0$  до  $V_1$ , як це показано на рис. 2.1,а та 2.1,б відповідно), повинні зміститися як межа

збідненого шару (від  $W_0$  до  $W_1$ ), так межа розділу областей з різним зарядовим станом дефекту (від  $d_0$  до  $d_1$ ). Якщо перший процес визна-чається перерозподілом вільних носіїв заряду і відбувається достатньо швидко (за час порядку максвелівського часу релаксації), то для ре-алізації другого необхідно, щоб всі дефекти, розташовані в прошарку між  $d_0$  та  $d_1$  емітували електрони. Цей процес значно повільніший і тому безпосередньо після зміни напруги в системі може бути зафі-ксована ємність  $\Delta C$  надлишкова, порівняно з рівноважним випадком, що описується виразом (2.4). У випадку низької концентрації дефектів ( $\Delta C \ll C$ ), а також за умови  $(W_1 - W_0) \ll W_1$ , цю величину можна оцінити за допомогою співвідношення [1]

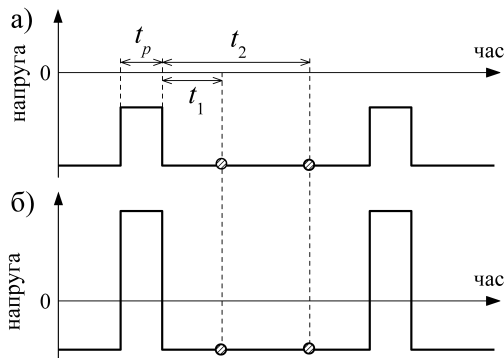
$$\Delta C = \frac{N_t C_0}{2N_D} \left[ 1 - \frac{2\lambda_d}{W} \left( 1 - \frac{C(V)}{C_0} \right) - \left( \frac{C(V)}{C_0} \right)^2 \right], \quad (2.5)$$

де  $C_0 = C(0)$ . При  $C_0 \gg C(V)$  вираз спрощується

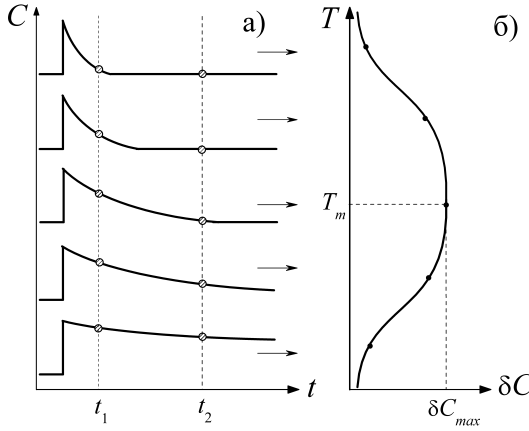
$$\Delta C = \frac{N_t C_0}{2N_D}. \quad (2.5')$$

Зазвичай напругу прикладають у імпульсному режимі, наприклад як показано на рис.2.2, вимірюючи ємність після закінчення так зва-ного імпульсу заповнення тривалістю  $t_p$  у два різних моменти часу ( $t_1$  та  $t_2$  на рисунку). Саме різниця  $\delta C = C(t_1) - C(t_2)$  і є сигналом DLTS. Кінетика зміни ємності визначається процесом перезарядки дефектів та за умов, зазначених вище, описується експоненційною залежністю:

$$C(t_1) - C(t_2) = \Delta C [\exp(-e_n t_1) - \exp(-e_n t_2)], \quad (2.6)$$



**Рис. 2.2.** Режимі зміщення бар'єрної структури в метод DLTS. Кругечками позначено моменти виміру ємності.



**Рис. 2.3.** (а) Характер релаксації ємності при різних температурах; (б) Спектр DLTS.

де  $e_n$  визначається виразом (1.11). Вимірювання проводяться в певному температурному діапазоні, залежність  $\delta C$  від температури називається спектром DLTS. Швидкість емісії зростає з підвищення температури, проте як при повільній (при низькій температурі) релаксації, так і швидкі (при високій) значення ємності в моменти вимірювання відрізняються мало — див. рис. 2.3,а. Тому залежність  $\delta C(T)$  характеризується наявністю максимуму (рис. 2.3,б) Відповідне екстремуму  $\delta C(T)$  значення  $e_{n,max}$  можна знайти з умови

$$\left. \frac{d(\delta C)}{de_n} \right|_{e_n=e_{n,max}} = 0.$$

Враховуючи (2.6), отримуємо

$$\begin{aligned} \frac{d\delta C}{de_n} &= \Delta C [-t_1 \exp(-e_n t_1) + t_2 \exp(-e_n t_2)], \\ t_2 \exp(-e_{n,max} t_2) - t_1 \exp(-e_{n,max} t_1) &= 0, \\ t_2 \exp(-e_{n,max} t_2) &= t_1 \exp(-e_{n,max} t_1), \\ \frac{t_2}{t_1} &= \exp(-e_{n,max} (t_2 - t_1)), \\ e_{n,max} &= \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Отже, якщо максимум залежності  $\delta C(T)$  спостерігається при темпе-

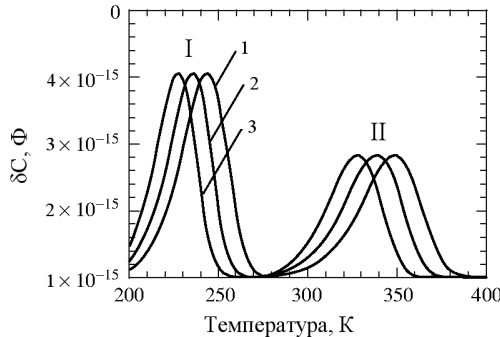
ратурі  $T_m$ , то має виконуватися рівність

$$\sigma_n(T_m) v_{th,n} \gamma_g N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_t}{kT_m}\right) = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1}. \quad (2.8)$$

Зрозуміло, що однієї рівності (2.8) недостатньо, щоб визначити дві невідомих характеристики дефекту  $E_t$  та  $\sigma_n(T_m)$ . Проте можна виміряти спектр DLTS при інших значеннях  $t_1$  та  $t_2$ , що призведе до зміщення положення максимуму — відповідний випадок проілюстровано рисунком 2.4. Як наслідок, експериментально отримується набір температур  $\{T_m\}$ , кожній з яких відповідає своя пара з набору  $\{(t_1, t_2)\}$ . Врахувавши співвідношення (1.16), можемо записати

$$\ln\left(\frac{e_{n,max}}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{\ln(t_2/t_1)}{(t_2 - t_1) T_m^2}\right] = \ln(\beta\sigma_n) - \frac{E_C - E_t}{kT_m}. \quad (2.9)$$

Тобто залежність  $\ln(e_{n,max} \cdot T_m^{-2})$  від оберненої температури має бути прямою лінією, нахил якої визначається положенням рівня у забороненій зоні, а точка перетину з вертикальною віссю — величиною поперечного перерізу захоплення. Відхилення від лінійності та спотворення отриманих результатів може бути зумовлено температурною залежністю  $\sigma_n$ , проте якщо її характер відомий, то цей ефект може бути враховано шляхом введення певних поправок. Наприклад, якщо поперечний переріз захоплення є термоактивованою величиною (див. (1.4)), то нахил вказаної залежності буде дорівнюватиме не  $(E_C - E_t)/k$ , а  $(E_C - E_t + E_\sigma)/k$ .



**Рис. 2.4.** Розраховані спектри DLTS для різних значень  $t_1$  та  $t_2$ . Були використані значення  $t_1$ , мс: 0,5 (крива 1), 1 (2), 2 (3);  $t_2$ , мс: 1 (1), 2 (2), 4 (3);  $E_C - E_t$ , еВ: 0,37 (для піку I), 0,6 (II);  $\sigma_n$ ,  $\text{см}^2$ :  $10^{-15}$  (I),  $5 \cdot 10^{-15}$  (II);  $N_t$ ,  $\text{см}^{-3}$ :  $5 \cdot 10^{12}$  (I),  $2 \cdot 10^{12}$  (II);  $C_0 = 4,9 \cdot 10^{-12}$  Ф,  $N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Рисунок адаптовано з [5].

Якщо позначити  $\delta C_{max}$  величину сигналу DLTS в максимумі, то використовуючи вирази (2.5'), (2.6) та (2.7) отримаємо

$$\delta C_{max} = \frac{N_t C_0}{2N_D} \left\{ \exp \left[ -\frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \cdot t_1 \right] - \exp \left[ -\frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \cdot t_2 \right] \right\}.$$

Позначивши  $b = t_2/t_1$  матимемо

$$\begin{aligned} \delta C_{max} &= \frac{N_t C_0}{2N_D} \left\{ \exp \left[ -\frac{\ln(b)}{b-1} \right] - \exp \left[ -\frac{\ln(b)}{1-b^{-1}} \right] \right\}, \\ \delta C_{max} &= \frac{N_t C_0}{2N_D} \left\{ \exp \left[ -\frac{\ln(b)}{b-1} \right] - \exp \left[ -\frac{b \ln(b)}{b-1} \right] \right\}, \\ \delta C_{max} &= \frac{N_t C_0}{2N_D} \exp \left[ -\frac{\ln(b)}{b-1} \right] \cdot \left\{ 1 - \left( \exp \left[ -\frac{\ln(b)}{b-1} \right] \right)^{b-1} \right\}, \\ \delta C_{max} &= \frac{N_t C_0}{2N_D} \cdot b^{\frac{1}{1-b}} \cdot \left( 1 - \frac{1}{b} \right), \\ \delta C_{max} &= \frac{N_t C_0}{2N_D} \cdot b^{\frac{1}{1-b}-1} \cdot (b-1) = \frac{N_t C_0}{2N_D} \cdot b^{\frac{b}{1-b}} \cdot (b-1), \\ N_t &= \frac{2N_D \delta C_{max} b^{\frac{b}{1-b}}}{C_0 (b-1)}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Тобто за висотою максимуму у спектрі DLTS можна оцінити концентрацію дефектів.

Типова роздільна здатність при DLTS вимірюваннях  $\delta C_{max}/C_0 \approx (10^{-5} \div 10^{-4})$ , а отже метод дозволяє виявити дефекти з концентрацією порядку  $(10^{-5} \div 10^{-4})N_D$ .

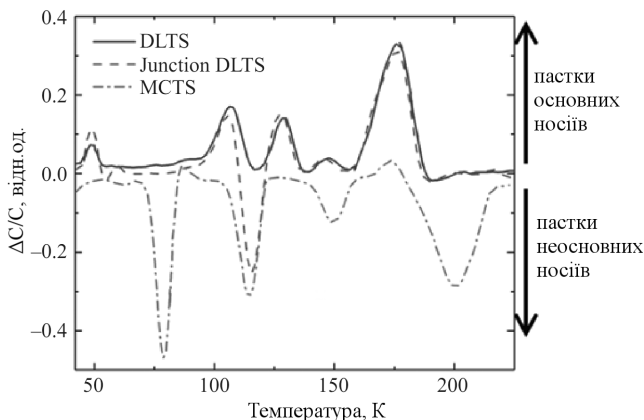
При нерівномірному розподілі дефектів вираз (2.5') перестає бути справедливим. Водночас, варіюючи величину імпульсів заповнення та беручи до уваги відносні зміни ємності, можна оцінити профіль концентрації дефектів:

$$N_t(x) = \left( \frac{N_D^2 W^2 q}{\varepsilon \varepsilon_0} \right) \left( \frac{x - \lambda}{x} \right) \frac{d \left( \frac{\Delta C}{C} \right)}{dV}. \quad (2.11)$$

Якщо у захопленні носіїв активно приймають участь декілька типів дефектів, то кожному з них на спектрі DLTS буде відповідати свій пік. Для випадку, коли параметри дефектів істотно відрізняються, ці піки легко розділяються і DLTS дозволяє отримати параметри кожного з дефектів.

У вищеписаному традиційному DLTS-методі під час імпульсу заповнення заселеність пасток, які переважно захоплюють неосновні носії заряду, не змінюється. А отже, досліджуються рівні, які знаходяться, переважно, лише у одній половині забороненої зони (верхній для прикладу, що розглядався). Але варіюючи знак імпульсів прикладеної до бар'єрної структури напруги можна проводити дослідження різних типів дефектів, у тому числі й тих, які захоплюють носії заряду протилежних знаків. Наприклад, для вивчення центрів захоплення неосновних носіїв може бути використаний режим, ілюстрований рис. 2.2. При прямому зміщенні інжектуються як основні, так і неосновні носії заряду та відбувається зміна ємності збідненого прошарку внаслідок захоплення носіїв обох знаків. При наступному зворотному зміщенні процеси захоплення пригнічуються і захоплені носії звільняються внаслідок термічної емісії. Причому DLTS спектр у цьому випадку буде визначатися суперпозицією сигналів від пасток обох типів. Такий варіант досліджень нерідко називається інжекційна DLTS (inj-DLTS).

Можна реалізувати випадок, коли в область просторового заряду вводяться лише неосновні носії. Наприклад, подібна ситуація реалізується при біполярній генерації носіїв за межами збідненого шару на відстані порядку довжини дифузії від його межі. Зокрема, цього можна досягти при освітненні структури з протилежного від бар'єру боку і наступній дифузії в напрямку фронтальної площини. Такий варіант DLTS називається MCTS (minority carrier transient spectroscopy). В цьому випадку релаксація ємності та спектр матимуть протилежний знак. Як приклад на рис. 2.5 представлені спектри DLTS, інжекційної DLTS та MCTS.



**Рис. 2.5.** Спектри DLTS, inj-DLTS та MCTS. Рисунок адаптовано з [1].

За час застосування методу перехідної спектроскопії з'явилися й інші його модифікації. Наприклад у методі ODLTS (optical deep-level transient spectroscopy), як і у традиційному DLTS, вимірюється температурна залежність нестационарної ємності, проте стимуляція процесів перезарядки глибоких центрів відбувається імпульсами світла, а не напруги. Зазвичай енергія використаних фотонів менша ширини забороненої зони ( $0.5E_G < h\nu < E_G$ ), освітлення відбувається при прикладеній зворотній напрузі. У випадку напівпровідника  $n$ -типу, це викликає емісію електронів з діркових пасток. Після зняття оптичного імпульсу, пастки емітують дірки і спостерігається релаксація ємності.

У методі DLTS (deep-level optical spectroscopy) реєструється не температурний, а оптичний спектр нестационарної ємності. При цьому існує два варіанти: в методі термічної DLOS дослідження проводяться при температурі, коли пастки внаслідок термічної емісії спустошені і оптичним шляхом відбувається їх заповнення; при оптичній DLOS використовується фотонно-стимульована емісія при знижених температурах, коли вона переважає термічну.

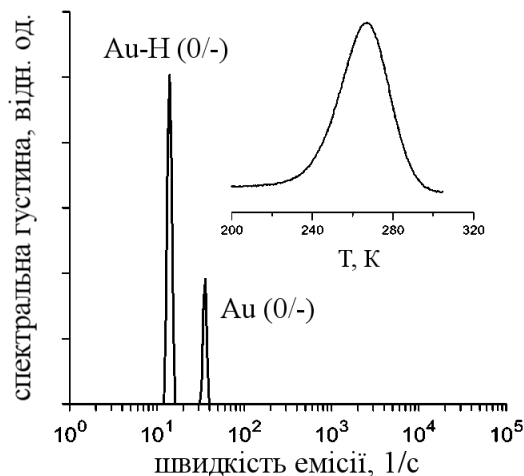
Але чи не найцікавішим варіантом є Laplace-DLTS (LDLTS) [21]. В цьому випадку вимірювання релаксації ємності проводяться при постійній температурі, після чого чисельно визначається спектр швидкості рекомбінації. Процедура подібна до зворотного перетворення Лапласа, тобто знаходиться розв'язок рівняння

$$f(t) = \int_0^{\infty} F(s)e^{-st}ds. \quad (2.12)$$

де  $f(t)$  — виміряна часова залежність,  $F(s)$  — шукана спектральна функція. З математичної точки зору чи не найефективнішим вважається метод регуляризації Тіхонова. Якщо рівні дефектів розташовані дискретно і релаксація описується однією чи декількома експонентами, то результуючий спектр має складатися з  $\delta$ -подібних піків; для неперервного енергетичного розподілу очікується широкий спектр.

Laplace-DLTS дозволив істотно підвищити роздільну здатність по енергії. Наприклад, на рис. 2.6 наведено приклад спектрів традиційного DLTS та LDLTS. Якщо у першому випадку визначити наявність декількох рівнів практично неможливо, то в другому присутність двох дефектів очевидна.

Крім названих варіантів існують й інші, такі як D-DLTS (double correlation DLTS, використовуються імпульси заповнення з двома різними амплітудами), CC-DLTS (constant capacitance DLTS, при емісії електронів ємність залишається постійною завдяки зміні напруги



**Рис. 2.6.** LDLTS спектр  $\text{Si}:(\text{Au},\text{H})$ , виміряний при  $T = 260$  К. Піки відповідають акцепторним рівням домішки золота та комплексу золото-водень. На вставці — спектр традиційного DLTS того самого зразка. Рисунок адаптовано з [22].

зміщення), I-DLTS (isothermal DLTS, аналізується похідна ємності по часу, отримана при постійній температурі), C-DLTS (current DLTS, вимірюється температурна залежність нестационарного струму) тощо.



### 3. Позитронно–анігіляційна спектроскопія

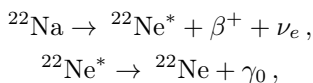
Метод позитронно–анігіляційної спектроскопії (positron annihilation spectroscopy, PAS) широко почав використовуватися на початку 80–х років XX ст., хоча перші роботи присвячені цьому питанню з’явилися на десятиліття раніше. Як можна здогадатися з назви, у подібних дослідженнях кристал опромінюється позитронами ( $\beta^+$ –частинками). При їхній взаємодії з електронами відбувається процес анігіляції. Електронні структури ідеальної ґратки та областей в околі дефекту відрізняються, що викликає зміну часових та енергетичних характеристик анігіляційного процесу і дозволяє вивчати порушення періодичності.

Основними перевагами цього методу вважаються

- можливість безпосередньої ідентифікації дефектів вакансійного типу та селективне виявлення подібних дефектів;
- суттєве теоретичне підґрунтя, що дозволяє, зокрема, розрахувати характеристики анігіляції з перших принципів;
- застосовність як до об’ємних матеріалів, так і до тонких плівок з будь-якою провідністю;
- неруйнівність.

Основними джерелами позитронів у експериментах є:

а) радіоактивні ізотопи; наприклад, широко використовується ізотоп  $^{22}\text{Na}$ , для якого характерні наступні реакції

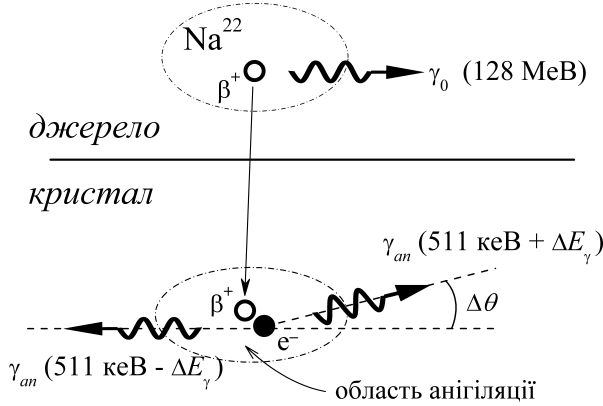


де  $\nu_e$  — нейтрино,  $^{22}\text{Ne}^*$  —збуджений стан ізотопу неону, друга реакція відбувається не пізніше ніж через 10 пс після першої і супроводжується випроміненням гамма–кванту  $\gamma_0$  з енергією 1,27 МеВ; період напіврозпаду  $T_{1/2}(^{22}\text{Na}) = 2,6$  роки, що дозволяє ефективно використовувати одне джерело протягом 6–10 років; типова інтенсивність джерела порядку  $10^9$  позитрон/с;

б) ядерні реактори чи прискорювачі, які характеризуються значно більшою інтенсивністю — до  $10^{12}$  позитрон/с.

В обох випадках енергетичний спектр отриманих позитронів неперервних, середнє значення енергії близько сотні кеВ (для ізотопу  $^{22}\text{Na}$  — 0,18 МеВ).

Процеси, що відбуваються під час PAS при використанні ізотопного джерела, можна ілюструвати схемою, зображеною на рис. 3.1. Супу-



**Рис. 3.1.** Схема, що ілюструє появу позитрону, позитрон–електронну анігіляцію та емісію гамма-квантів.

тній до появи позитрона у джерелі процес емітування гамма кванта  $\gamma_0$  може слугувати відліком для вимірювання часу життя  $\beta^+$ -частинки. Під час анігіляції з'являються два гамма кванти  $\gamma_{an}$ , енергія  $E_\gamma$  та розподіл напрямку руху яких залежать від стану електрону. Наприклад, відхилення  $\Delta\theta$  кута розльоту цих фотонів від  $180^\circ$  залежить від компоненти імпульсу електрону  $p_\perp$ , перпендикулярної до наступного напрямку емісії:

$$\Delta\theta = \frac{p_\perp}{m_0 c}. \quad (3.1)$$

В свою чергу, паралельна компонента імпульсу  $p_\parallel$  викликає появу так званого доплерівського зсуву  $\Delta E_\gamma$  у енергії кожного з фотонів  $E_\gamma$ :

$$E_\gamma = m_0 c^2 \pm \Delta E_\gamma = m_0 c^2 \pm \frac{p_\parallel c}{2}, \quad (3.2)$$

де  $m_0 c^2 = 511 \text{ кеВ}$  — енергія спокою електрону. Рухаючись у кристалі, позитрони швидко втрачають енергію внаслідок іонізації атомів у вузлах кристалічної ґратки, збудженні електронів їхніх внутрішніх оболонок (при високих кінетичних енергіях), генерації електронно-діркових пар та фононному розсіянні (при низьких). Цей процес термалізації займає лише декілька пікосекунд, що зазвичай набагато менше, ніж час життя позитронів. Тому у виразах (3.1) та (3.2) вважається, що визначальним є саме імпульс електрону, оскільки позитрони перед анігіляцією мають низьку енергію.

Коефіцієнт поглинання позитронів можна оцінити за допомогою

співвідношення [9]

$$\alpha_+ \approx \frac{\varrho \left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]}{E_{+,m}^{1/4} [\text{MeV}]} \text{см}^{-1}, \quad (3.3)$$

де  $\varrho$  — густина речовини,  $E_{+,m}$  — максимальна енергія спектра позитронів (для  $^{22}\text{Na}$  — 0,54 MeV). Типові глибини проникнення ( $\alpha_+^{-1}$ ) складають близько 110 мкм для Si та 40 мкм для GaN (при використанні ізотопного джерела).

При розгляді позитронного опромінення використовують таку величину як ймовірність поглинання (анігіляції) налітаючої частинки при проходженні неї у речовині шляху одиничної довжини ( $P_L$ ), розмірність якої обернено пропорційна відстані. Залежність  $P_L$  від глибини проникнення називається профілем поглинання (stopping profile). При безпосередньому використанні радіоактивних джерел профіль експоненційний:

$$P_L(x) = \alpha_+ \exp(-\alpha_+ x). \quad (3.4)$$

Вираз (3.4) записано у припущенні, що напрям осі  $X$  збігається з напрямом поширення позитронів, а точка  $x = 0$  відповідає межі матеріалу. Якщо взяти до уваги величини  $\alpha_+$ , то очевидно, що такий режим опромінення придатний лише для дослідження об'ємних (товщиною декілька сотень мікрометрів) матеріалів. При характеристизації дефектів у тонких плівках позитрони бажано сповільнити до енергій менше 50 кеВ та, за можливості, монохроматизувати. Зазвичай для сповільнення на поверхню джерела наносять тонкі плівки з матеріалу, що має від'ємну роботу виходу для позитронів (вольфрам, твердотільні інертні гази), нанесені на поверхню джерела. Для моноенергетичних позитронів профіль описується виразом

$$P_L(x) = -\frac{d}{dx} \exp \left[ -\left( \frac{x}{x_0} \right)^2 \right], \quad (3.5)$$

де  $x_0$  — розташування максимуму профілю поглинання. При цьому середнє значення глибини проникнення  $\bar{x}$  з одного боку задовольняє умові  $\bar{x} \simeq 0,886 x_0$  (профіль не симетричний), а з другого — визначається енергією позитрону  $E_+$ :

$$\bar{x} = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{\varrho [\text{Мкг}/\text{см}^3]} \cdot E_+^{1,6} [\text{кеВ}] \text{см}. \quad (3.6)$$

У загальному випадку темп анігіляції позитронів  $\lambda_+$  описується виразом

$$\lambda_+ = \frac{1}{\tau_+} = \pi r_e^2 c \int \gamma_+(\vec{r}) |\psi_+(\vec{r})|^2 \rho_e(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.7)$$

де  $\tau_+$  — час життя позитронів,  $r_e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \approx 2,8 \cdot 10^{-15}$  м — класичний радіус електрону,  $\psi_+$  — хвильова функція позитрону,  $\rho_e$  — електронна густина,  $\gamma_+(\vec{r})$  — так званий фактор підсилення, багаточастинковий ефект, який враховує екранування позитронів електронами і визначається величиною кореляційної функції електрон–позитронної пари при нульовій відстані [1]. Як видно з (3.7),  $\lambda_+$  пропорційна перекриттю позитронних та електронних густин.

Позитрони, як і електрони, можуть локалізуватися біля порушень ґратки — тобто, знаходячись в околі дефектів мати енергію, яка є недозвеною для них у ідеальній ґратці. При цьому

а) для дефектів вакансійного типу відповідні рівні глибокі, енергія іонізації  $E_{t+} \geq 1$  еВ;

б) для від'ємно заряджених домішок заміщення та міжвузольних дефектів рівні мілкі, енергія зв'язку становить  $(10 \div 100)$  меВ і непогано описується у наближенні теорії ефективної маси.

Швидкість захоплення позитронів дефектом описується виразом

$$c_+ = \frac{N_t \mu_t}{\rho_N}, \quad (3.8)$$

де  $\rho_N$  — концентрація ядер, а коефіцієнт  $\mu_t$  залежить як від типу дефекту, так і від властивостей основної ґратки.

Для додатно заряджених як вакансій, так і дефектів іншого типу, значення  $\mu_t$  настільки малі, що за час життя позитрону відповідні процеси практично не встигають відбуватися і тому PAS не здатна виявляти дефекту у такому зарядженому стані. Для нейтральної вакансії  $\mu_t \approx 10^{14} \div 10^{15}$  с<sup>-1</sup> і практично не залежить від температури; для негативно зарядженої  $\mu_t \approx 10^{15} \div 10^{16}$  с<sup>-1</sup> при  $T = 300$  К і зростає при зниженні температури (у спрощеному випадку при врахуванні лише зміни теплової швидкості позитрону  $\mu_t \sim T^{-1/2}$ ). Для дефектів, пов'язаних з негативно зарядженими іонами величина  $\mu_t$  приблизно така ж сама як для V<sup>-</sup>. Проте необхідно врахувати, що відповідно до принципу детальної рівноваги

$$\frac{e_+}{c_+} = \frac{1}{N_t} \left( \frac{m_+^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_{t+}}{kT} \right), \quad (3.9)$$

де  $e_+$  — швидкість емісії позитронів,  $m_+^*$  — ефективна маса позитрону, зазвичай  $m_+^* \approx 1,5m_0$ . А отже, для мілких рівнів анігіляція захоплених позитронів може спостерігатися лише при  $T < 100$  К, при вищих температурах вони термічно іонізовані. В той же час для вакансій  $e_+ \approx 0$ .

Припустимо, що  $p_b^+(t)$  — частка вільних позитронів у кристалі в момент часу  $t$  відносно до загальної початкової кількості позитронів, а  $p_{t,j}^+(t)$  — частка позитронів, захоплених дефектами  $j$ -го типу. Тоді систему рівнянь, яка описує кінетику зміни кількості позитронів можна записати у вигляді

$$\begin{cases} \frac{dp_b^+(t)}{dt} = -\lambda_{+,b} p_b^+ - \sum_j c_{+,j} p_b^+ + \sum_j e_{+,j} p_{t,j}^+, \\ \frac{dp_{t,j}^+(t)}{dt} = c_{+,j} p_b^+ - \lambda_{+,tj} p_{t,j}^+ - e_{+,j} p_{t,j}^+, \end{cases} \quad (3.10)$$

де  $\lambda_{+,b}$  та  $\lambda_{+,tj}$  описують темп анігіляції позитронів, які знаходяться у об'ємі кристалу та які захоплені дефектом  $j$ -го типу. Вважається, що у початковий момент часу  $p_b^+(0) = 1$ ,  $p_{t,j}^+(0) = 0$  — всі позитрони вільні.

Наприклад, якщо у кристалі присутні один дефект вакансійного типу (характеризується параметрами  $\lambda_{+,V}$ ,  $c_{+,V}$  та  $e_{+,V} \approx 0$ ) та один дефект, що є причиною появи мілкого позитронного рівня з параметрами  $\lambda_{+,ST}$ ,  $c_{+,ST}$  та  $e_{+,ST}$  («ST» — shallow trap), то система рівнянь виглядатиме наступним чином

$$\begin{cases} \frac{dp_b^+}{dt} = -(\lambda_{+,b} + c_{+,V} + c_{+,ST}) p_b^+ + e_{+,ST} p_{ST}^+, \\ \frac{dp_V^+}{dt} = c_{+,V} p_b^+ - \lambda_{+,V} p_V^+, \\ \frac{dp_{ST}^+}{dt} = c_{+,ST} p_b^+ - (\lambda_{+,ST} + e_{+,ST}) p_{ST}^+. \end{cases} \quad (3.10')$$

Сумарна частка електронів, які ще не проанігілювали у момент часу  $t$  (ймовірність, що позитрон у цей момент часу ще існує) описується виразом

$$p^+(t) = dp_b^+(t) + p_V^+(t) + p_{ST}^+(t). \quad (3.11)$$

Після розв'язання системи рівнянь (3.10') вираз (3.11) можна переписати у вигляді

$$p^+(t) = \sum_{i=1}^3 I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (3.11')$$

де  $I_i$  та  $\tau_i$  будуть залежать від  $\{\lambda_{+,b}, \lambda_{+,V}, \lambda_{+,ST}, c_{+,V}, c_{+,ST}, e_{+,ST}\}$ , а також  $\sum I_i = 1$ .

Взагалі, у PAS існує два основних підходи до визначення стану дефектів — позитронна спектроскопія часу життя та спектроскопія доплерівського уширення. Розглянемо їх детальніше.

### 3.1. Позитронна спектроскопія часу життя

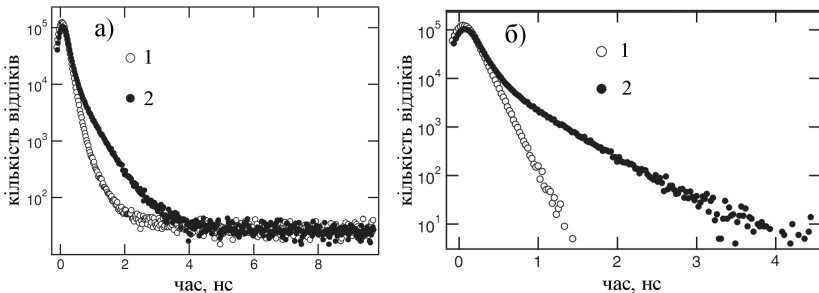
У цьому варіанті PAS дослідження зазвичай проводять з використанням ізотопного натрієвого джерела, причому воно використовується у формі NaCl і зберігається у вигляді водного розчину. У експерименті джерело розміщується між двома ідентичними зразками (утворюється сандвіч-подібна структура) і вимірюється проміжок часу між двома подіями:

- появою  $\gamma$ -фотона з енергією 1,2745 MeV, що є свідченням появи позитрона і відповідає переходу ізотопу неону зі збудженого стану;
- появою фотона (або двох) з енергією 0,511 MeV, яка пов'язана з анігіляцією.

У даному випадку спектром є гістограма кількості анігіляційних подій залежно від проміжку часу. Приклад відповідної залежності наведено на рис. 3.2,а. Після реєстрації враховується наявність фонового шуму та анігіляцію у джерелі — рис. 3.2,б. Надалі визначається кількість компонент у спадній ділянці. У найпростішому випадку це можна зробити за кількістю лінійних ділянок на логарифмічній залежності кількості подій від часу. Наприклад, для кривої 1 на рис. 3.2,б. спостерігається одна така ділянка, для кривої 2 — дві. Після цього отримані дані апроксимуються виразом, подібним (3.11') і визначаються параметри  $\{I_i\}$  та  $\{\tau_i\}$ . Зокрема, для кривої 2 має бути використана формула

$$p^+(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

і визначені величини  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $\tau_1$  та  $\tau_2$ . У загальному випадку кількість доданків у сумі теж є параметром апроксимації.



**Рис. 3.2.** Спектр часу життя позитронів у випадку наявності однієї анігіляційної компоненти (криві 1) і двох (2) до (частина а) та після (б) врахування фону та анігіляції у джерелі. Рисунок адаптовано з [9].

Зв'язок визначених величин з параметрами дефектів залежить від можливих шляхів анігіляції позитронів. Наприклад, криві 2 на рис. 3.2 свідчить про два можливих механізми зникнення позитронів — при зустрічі з електронами у недеформованій ґратці та поблизу дефектів вакансійного типу і тому рівняння, що описують кінетику анігіляції, виглядатимуть наступним чином:

$$\frac{dp_b^+(t)}{dt} = -\lambda_{+,b} p_b^+ - c_{+,V} p_b^+, \quad (3.12)$$

$$\frac{dp_V^+(t)}{dt} = -\lambda_{+,V} p_V^+ + c_{+,V} p_b^+. \quad (3.13)$$

Якщо б компонент у спадній ділянці було б більше, то система рівнянь мала б бути складнішою, але в нашому ілюстративному випадку обмежимося лише наявністю одного вакансійного дефекту. Тим паче, що на практиці така ситуація спостерігається доволі часто.

У рівнянні (3.12) змінні розділяються і тому його розв'язок отримати досить просто

$$p_b^+(t) = p_b^+(0) \exp [-(\lambda_{+,b} + c_{+,V}) t] = \exp \left( -\frac{t}{\tau_1} \right), \quad (3.14)$$

тобто  $\tau_1^{-1} = \lambda_{+,b} + c_{+,V} = \tau_{+,b}^{-1} + c_{+,V}$ , де  $\tau_{+,b}$  — час життя позитронів у ідеальній ґратці. У виразі (3.14) враховано, що в початковий момент часу всі позитрони вільні. Отже, рівняння зміни кількості захоплених дефектом позитронів неоднорідне

$$\frac{dp_V^+(t)}{dt} + \lambda_{+,V} p_V^+ = c_{+,V} \exp \left( -\frac{t}{\tau_1} \right). \quad (3.15)$$

Розв'язок однорідного рівняння має вигляд

$$p_{V, \text{одн}}^+(t) = p_{V0}^+ \exp (-\lambda_{+,V} t) = p_{V0}^+ \exp \left( -\frac{t}{\tau_2} \right), \quad (3.16)$$

де  $\tau_2 = \lambda_{+,V}^{-1} = \tau_{+,V}$  — час життя позитрону в околі вакансійного дефекту. Частковий розв'язок неоднорідного рівняння шукатимемо у вигляді

$$p_{V, \text{неодн}}^+(t) = A \exp \left( -\frac{t}{\tau_1} \right), \quad (3.17)$$

де величину константи  $A$  можна отримати шляхом підстановки остан-

нього виразу у (3.15):

$$-\frac{A}{\tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \lambda_{+,V} A \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) = c_{+,V} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right),$$

$$A = \frac{c_{+,V}}{\lambda_{+,V} - \tau_1^{-1}} = \frac{c_{+,V}}{\tau_{+,V}^{-1} - \tau_{+,b}^{-1} - c_{+,V}} = \frac{c_{+,V}}{\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}}.$$

Тобто загальний розв'язок має вигляд

$$p_V^+(t) = p_{V0}^+ \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \frac{c_{+,V}}{\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right). \quad (3.18)$$

Враховуючи, що  $p_V^+(0) = 0$ , отримуємо

$$p_{V0}^+ = \frac{c_{+,V}}{\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}}. \quad (3.19)$$

Взявши до уваги вирази (3.15), (3.18) та (3.19), загальний вираз для кінетики зміни кількості позитронів може бути записаний у вигляді

$$p_b^+(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{c_{+,V}}{\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}} \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right]. \quad (3.20)$$

Відповідно, система співвідношень між експериментально визначеними параметрами та характеристиками позитронної анігіляції буде наступною

$$\begin{cases} I_2 = \frac{c_{+,V}}{c_{+,V} - \lambda_{+,V} + \lambda_{+,b}}, \\ I_1 = 1 - I_2, \\ \tau_2 = \lambda_{+,V}^{-1} = \tau_{+,V}, \\ \tau_1 = (\lambda_{+,b} + c_{+,V})^{-1} = (\tau_{+,b}^{-1} + c_{+,V})^{-1}. \end{cases} \quad (3.21)$$

Для визначення величини  $\lambda_{+,b} = \tau_{+,b}^{-1}$  можна використати опорний зразок з того самого матеріалу, але відсутнє вакансійне захоплення і сигнал складається лише з однієї експоненційної компоненти. Зауважимо, що  $\tau_{+,b}$  слабо залежить від рівня легування напівпровідника і може слугувати табличною характеристикою матеріалу. Наприклад, для кремнію  $\tau_{+,b} \approx 221$  пс. Щодо  $\tau_{+,V}$ , то ця величина залежить від атомної конфігурації дефекту та дозволяє ідентифікувати його тип — наприклад у Таблиці 1 приведені значення для вакансійних комплексів різного розміру у кремнії.

Використовуючи величину  $c_{+,V}$  та теоретичну розраховане значення  $\mu_V$  можна оцінити концентрацію вакансій — див. вираз (3.8).



**Таблиця 1.** Час життя позитронів в околі вакансійних кластерів у кремнії

| дефект            | V   | V <sub>2</sub> | V <sub>3</sub> | V <sub>4</sub> | V <sub>5</sub> |
|-------------------|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\tau_{+,V}$ , пс | 254 | 299            | 321            | 330            | 355            |

В позитронній спектроскопії часу життя можна також розглядати парціальні анігіляції в різних станах  $\eta_+$ . Наприклад, для системи з двома механізмами анігіляції розглядати  $\eta_{+,b}$  та  $\eta_{+,V}$  — частки позитронів, які анігілювали у ґратці та в околі вакансійних дефектів, відповідно; у більш загальному випадку говорити про  $\eta_{+,b}$  та  $\{\eta_{+,tj}\}$ . Зауважимо, що  $\eta_{+,b} + \eta_{+,V} = 1$  (або  $\eta_{+,b} + \sum_j \eta_{+,tj} = 1$ ). Тоді середній час життя позитронів  $\langle \tau_+ \rangle$  з одного боку буде визначати виразом

$$\langle \tau_+ \rangle = \int_0^{\infty} t \left( -\frac{dp^+(t)}{dt} \right) dt = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2; \quad \left( \text{або } \langle \tau_+ \rangle = \sum I_i \tau_i \right),$$

а з іншого

$$\langle \tau_+ \rangle = \eta_{+,b} \tau_{+,b} + \eta_{+,V} \tau_{+,V}; \quad \left( \text{або } \langle \tau_+ \rangle = \eta_{+,b} \tau_{+,b} + \sum \eta_{+,tj} \tau_{+,tj} \right).$$

Нагадаємо, що кількість доданків у сумі першого виразу (по компонентам спадної залежності) на одиницю більша ніж кількість доданків у сумі другого виразу (по типам активних дефектів). З цього, зокрема, випливає, що

$$\eta_{+,b} = \frac{\lambda_{+,b}}{\lambda_{+,b} + c_{+,V}}; \quad \eta_{+,V} = \frac{c_{+,V}}{\lambda_{+,b} + c_{+,V}} \\ \left( \eta_{+,b} = \frac{\lambda_{+,b}}{\lambda_{+,b} + \sum c_{+,tj}}; \quad \eta_{+,tl} = \frac{c_{+,tl}}{\lambda_{+,b} + \sum c_{+,tj}} \right).$$

$\langle \tau_+ \rangle$  взагалі може бути ключовим параметром, який безпосередньо визначається з експериментальних залежностей. Наприклад, коефіцієнт захоплення позитронів дефектом можна визначити саме через цю величину

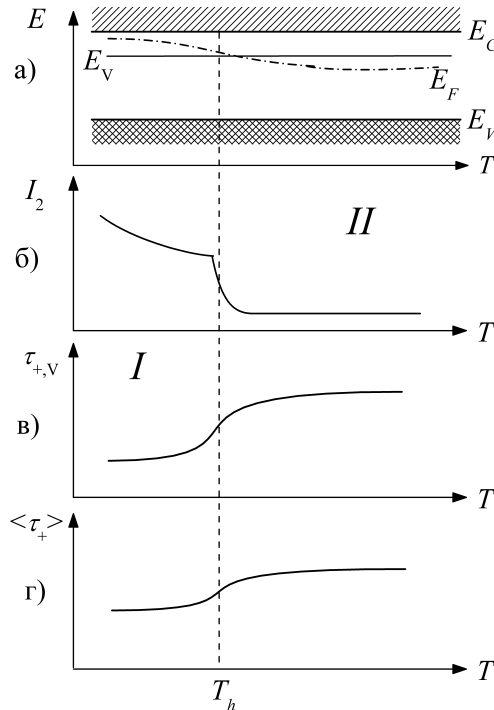
$$c_{+,V} = \frac{1}{\tau_{+,b}} \cdot \frac{\langle \tau_+ \rangle - \tau_{+,b}}{\tau_{+,V} - \langle \tau_+ \rangle}.$$

Якщо проводити вимірювання при різних температурах, то за відсутністю (чи наявністю) температурної залежності  $c_{+,V}$  можна зробити висновок про нейтральність (чи негативний заряд) вакансійного дефекту; Крім того, як вже зазначалося вище, величини  $\tau_{+,V}$  та  $c_{+,V}$

залежать від зарядового стану вакансії, який, в свою чергу, визначається положенням рівня Фермі, що теж змінюється з температурою. Наприклад, для напівпровідника з електронною провідністю

$$E_F(T) = \frac{1}{2}(E_D + E_C) - \frac{1}{2}kT \ln \left( \frac{N_C(T)}{\gamma_{g,D} N_D} \right), \quad (3.22)$$

де  $E_D$  — енергетичний рівень, пов'язаний з донорною домішкою,  $\gamma_{g,D}$  — фактор його виродження. Якщо положення рівня вакансії  $E_t$  таке, що в досліджуваному температурному діапазоні змінюється його розташування відносно  $E_F$ , то на температурних залежностях  $\tau_{+,V}$  (або  $\tau_2$ ),  $c_{+,V}$  (або  $I_2$ ) та  $\langle \tau_+ \rangle$  має спостерігатися певний стрибок — див. рис. 3.3, намальований для випадку рівня  $E_t(0/-)$ . При цьому розташування стрибка ( $T_h$ ) дозволяє визначити розташування рівня



**Рис. 3.3.** Схематичні температурні залежності рівня Фермі (а), амплітуди компоненти спектра PAS (б), часу життя позитронів в околі вакансії (в) та середнього часу життя позитронів (г). В температурній області  $I$  вакансія переважно перебуває у однократно від'ємно зарядженому стані, в області  $II$  — в нейтральному.

дефекту

$$E_t = E_F(T_h). \quad (3.23)$$

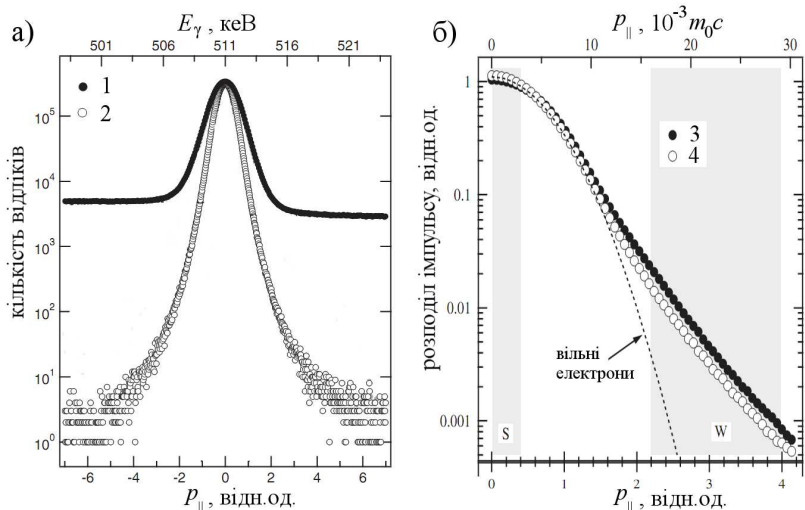
Таким чином, позитронна спектроскопія часу життя дозволяє визначити наявність вакансій, їхній зарядовий стан, концентрацію, розмір кластерів та, при вимірюваннях у певному температурному діапазоні, положення енергетичного рівня. Змінюючи енергію позитронів, можна проводити аналіз дефектів по глибині зразка. Інформацію про негативнозаряджені іони, зокрема їхню концентрацію, можна отримати у випадку, коли вони конкурують з вакансіями у захоплення позитронів і таким чином впливають на середній час життя позитронів.

## 3.2. Спектроскопія доплерівського уширення

В цьому випадку вимірюється енергетична ширина лінії фотону, який виник при анігіляції — див. рис. 3.4,а. Уширення лінії пов'язане з наявністю у анігілюючого електрону імпульсу, а отже в результаті взаємодії позитрону з квазі-вільним електроном, енергія якого відповідає зоні провідності, та зі зв'язаним електроном у валентній зоні з'являються  $\gamma$ -кванти з суттєво різним відхиленням енергії від  $m_0c^2$  — див. вираз (3.2).

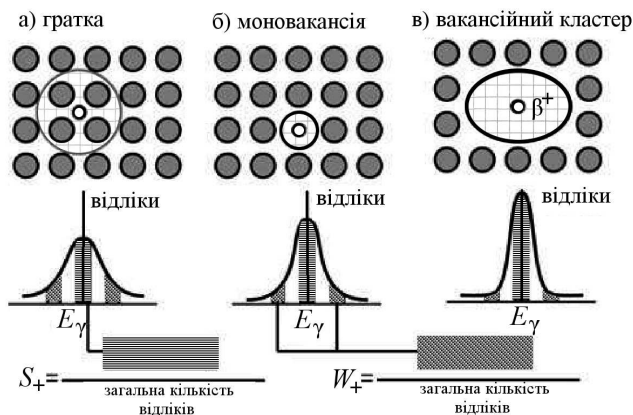
Позитрони мають бути сповільнені, зазвичай до енергій 0, 1 ÷ 50 кеВ. Для підвищення відношення сигнал-шум, тобто для того щоб реєструвати лише фотони, пов'язані з анігіляцією, найчастіше використовуються два колінеарно розташовані детектори. В цьому випадку, подією, яка береться до уваги, є поява двох  $\gamma$ -квантів, які а) рухаються у приблизно протилежних напрямках; б) з'явилися одночасно; в) мають загальну енергію близько 1,022 МеВ. Загальна кількість подій, що реєструються у одному експерименті, зазвичай перевищує  $10^6$ .

За отриманою залежністю визначають так звані низько-імпульсний параметр форми (low-momentum shape parameter)  $S_+$  (як відношення кількості подій в центральній частині анігіляційної лінії до загальної кількості подій та та високо-імпульсний параметр (high-momentum shape parameter)  $W_+$  (як частка подій у бічній області). Інша назва  $S_+$  та  $W_+$  — valence and core annihilation parameters, відповідно. На рис. 3.4,б та 3.5 показано типові області, які вибираються для обчислення  $S_+$  та  $W_+$ . На практиці, ці регіони вибираються таким чином, що  $S_+ \approx 0,5$ , а нижні границі симетричних відносно піку областей для визначення  $W_+$  знаходяться достатньо далеко від максимуму, щоб мінімізувати вплив енергетичного розподілу вільних електронів.



**Рис. 3.4.** (а) Спектр доплерівського уширення, отриманий за допомогою одного (крива 1) та двох (2) детекторів. (б) Нормований розподіл імпульсу електронів по модулю його значення для ґратки GaN (3) та вакансії галію (4). Пунктиром показано розподіл для вільних електронів. Рисунок адаптовано з [9].

При анігіляції у бездефектній області кристалу та в околі вакансійного дефекту величини вказаних параметрів відрізняються внаслідок відмінностей у відносних кількостях електронів внутрішніх та зовнішніх оболонок — див. рис. 3.4,б та 3.5. Тому, наприклад для простого



**Рис. 3.5.** Схема доплерівського спектра при анігіляції позитронів у делокалізованому стані (а) та захоплених вакансією (б) чи вакансійним кластером (в). Рисунок адаптовано з [23].

випадку, який розглядався у попередньому параграфі, має виконуватися:

$$S_+ = \eta_{+,b} + \eta_{+,v} S_{+,v}; \quad W_+ = \eta_{+,b} W_{+,b} + \eta_{+,v} W_{+,v},$$

або для більш загального

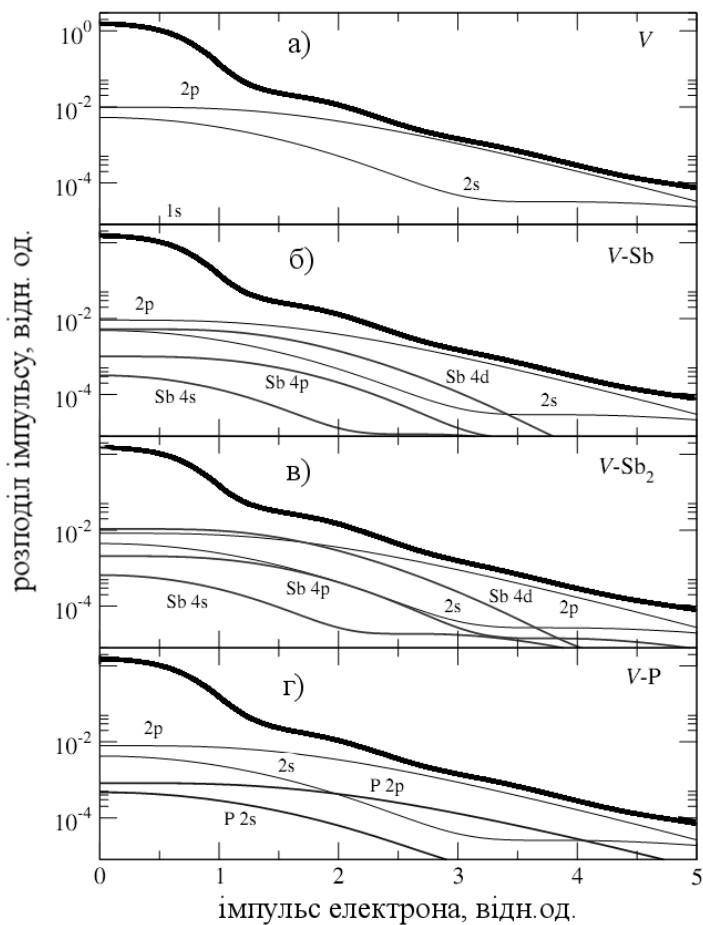
$$S_+ = \eta_{+,b} + \sum_j \eta_{+,tj} S_{+,tj}; \quad W_+ = \eta_{+,b} W_{+,b} + \sum_j \eta_{+,tj} W_{+,tj}.$$

Як наслідок, знаючи низько-імпульсний параметр форми ідеального кристалу  $S_{+,b}$  та низько-імпульсний параметр форми вакансії  $S_{+,v}$  спираючись на визначене значення  $S_+$  можна було б оцінити концентрацію дефектів. Проте реально абсолютні значення  $S_+$  та  $W_+$  суттєво залежать від геометрії детекторів, їхньої роздільної здатності, калібрування вимірювальної системи, коефіцієнта підсилення підсилювача, напрямку вимірів тощо і тому фактично не мають змісту. Для оцінки концентрацій використовуються зазвичай значення  $S_+$  та  $W_+$ , нормовані до  $S_{+,b}$  та  $W_{+,b}$ , отримані в цій же самій експериментальній конфігурації для опорного бездефектного зразка. Також можна оцінювати еволюцію дефектного складу одного й того ж зразка внаслідок певних зовнішніх впливів. Перезарядка дефекту викликає зміни, насамперед, у величині параметра  $S_+$ . Тому за розташуванням стрибка на температурній залежності цієї величина можна зробити висновок про енергетичне розташування відповідного рівня, подібно до того як це описано раніше.

Важливим у цьому методі є те, що  $W_+$  містить інформацію про хімічні елементи (атоми), які знаходяться біля місця анігіляції. Теоретично можливо розрахувати форму анігіляційної лінії для різних комплексів — див. приклади на рис. 3.6. Порівнюючи розрахунки з експериментально отриманими значеннями (насамперед беруть до уваги величини  $S_+/W_+$ ) проводять визначення типів дефектів.

Аналіз  $(W_+ - S_+)$  залежностей для різних зразків дозволяє отримати інформацію про процеси перебудова дефектної підсистеми. Наприклад, в  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  процес декорування катіонної вакансії вакансією азоту супроводжується зсувом вказаної залежності в бік менших значень  $W_+$  та більших  $S_+$ .

Додаткову інформацію щодо розподілу дефектів у, наприклад, шаруватих структурах можна отримати з аналізу залежностей параметрів форми від енергії монохроматичних позитронів [23].



**Рис. 3.6.** Розраховані доплерівські спектри анігіляції позитронів, захоплених вакансією (а), комплексами вакансія-сурма (б),  $V-Sb_2$  (в), Товста лінія показує повний спектр, тонкі — на окремих оболонках як атому кремнію, так і домішок. Рисунок адаптовано з [9].

## 4. Метод термостимульованих струмів

Метод термостимульованих струмів (thermally stimulated current, TSC) спирається на вивчення температурної залежності струму для зразка, у якому попередньо створено нерівноважних (надлишковий) розподіл зарядів, захоплених на дефектах. Найчастіше подібне збудження зразка реалізується внаслідок освітлення у видимому діапазоні чи завдяки інжекції носіїв з контактів, за допомогою яких потім вимірюється струм. Проте використовується також збудження завдяки опроміненню рентгенівськими чи гамма-квантами, електронними чи позитронними пучками,  $\alpha$ -частинками, нейтронами.

Як правило, щоб сповільнити процеси емітування дефектами захоплених носіїв, дослідження проводяться у температурному діапазоні, нижня границя якого  $T_0$  досягає азотних або й гелієвих температур. При цьому збудження може відбуватися як під час всього процесу попереднього охолодження, так і лише при знижених температурах. Якщо збудження інжекційне, то в першому випадку застосовують термін TSC дополяризації, а в другому — TSC поляризації.

Режим нагрівання схожий на той, що використовується при ізохронному відпалі, тобто відбувається з постійною швидкістю:

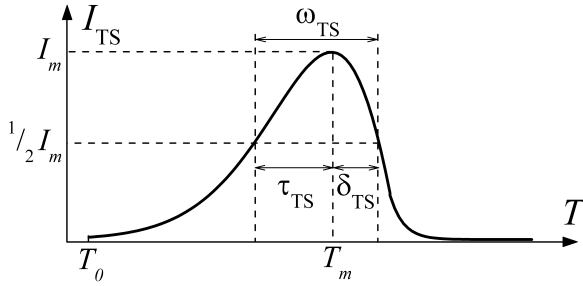
$$T(t) = T_0 + a_T t. \quad (4.1)$$

Величина коефіцієнта  $a_T$  зазвичай невелика, декілька кельвінів на секунду, щоб можна було знехтувати градієнтом температури у зразку. Нагрівання відбувається при постійній електричній напрузі (або напруженості електричного поля).

Загалом, електричний струм має дві складові: пов'язану з власною провідністю та викликану релаксацію захоплених зарядів. Друга і є власне термостимульованим струмом  $I_{TS}$ , який потрібно виокремити з експериментальних результатів, використовуючи відому температурну залежність першої компоненти. Її, наприклад, можна отримати проводячи попередні вимірювання незбудженого зразка.

У випадку наявності одного типу пасток залежність  $I_{TS}(T)$  має вигляд несиметричного дзвону (див. рис. 4.1), причому для температури максимуму цієї залежності виконується співвідношення

$$\frac{E_C - E_t}{kT_m^2} = \frac{e_n}{a_T} = \frac{\sigma_n v_{th,n} \gamma_g N_C}{a_T} \exp \left( -\frac{E_C - E_t}{kT_m} \right). \quad (4.2)$$



**Рис. 4.1.** Типовий сигнал термостимульованого струму за наявності пасток одного типу.

Вираз (4.2) записано у припущенні, що наявна пастка захоплює переважно електрони; при цьому використано формулу (1.11).

Для визначення енергетичного положення рівня, пов'язаного з дефектом застосовують декілька підходів. А саме.

У методі зсуву максимуму проводять вимірювання при декількох швидкостях нагріву. При цьому положення  $T_m$  також буде зміщуватися по температурній шкалі, що дозволяє отримати декілька рівнянь на кшталт (4.2) — підхід, схожий на той, що використовується у традиційній DLTS.

Метод напівширин передбачає, що має бути відомою температурна залежність множника, розташованого перед експонентою у виразі (4.2):  $(\sigma_n v_{th,n} \gamma_g N_C) \sim T^{\alpha_{TS}}$ . Фактично, в цьому випадку йде мова про необхідність знати температурну залежність поперечного перерізу захоплення носіїв, використовуючи вирази (1.5) та (1.16) можна записати  $\alpha_{TS} = 2 - \alpha_\sigma$ . Глибина залягання дефектного рівня визначається за допомогою однієї з рівностей наступної системи:

$$\begin{cases} (E_C - E_t) = 1,575 k T_m^2 / \tau_{TS} - (3,16 + \alpha_{TS}) k T_m, \\ (E_C - E_t) = 2,52 k T_m^2 / \omega_{TS} - (2 + \alpha_{TS}) k T_m, \\ (E_C - E_t) = 0,978 k T_m^2 / \delta_{TS} - \alpha_{TS} k T_m. \end{cases} \quad (4.3)$$

Зміст величин  $\tau_{TS}$ ,  $\omega_{TS}$  та  $\delta_{TS}$  зрозумілий з рис. 4.1.

Метод нагріву з запізненням передбачає, що нагрів зразка починається не безпосередньо після закінчення процедури збудження, а через проміжок часу  $\Delta t_{TS}$ . Тобто відбувається ізотермічний відпал при температурі  $T_0$ , що спричинює часткову емісію захоплених електронів і впливає на амплітуду піку термостимульованого струму  $I_m$ . Вимірювання проводять для різних значень часу затримки та різних початкових температур. Нахил залежності  $\ln(I_m)$  від  $\Delta t_{TS}$  дозволяє визначити



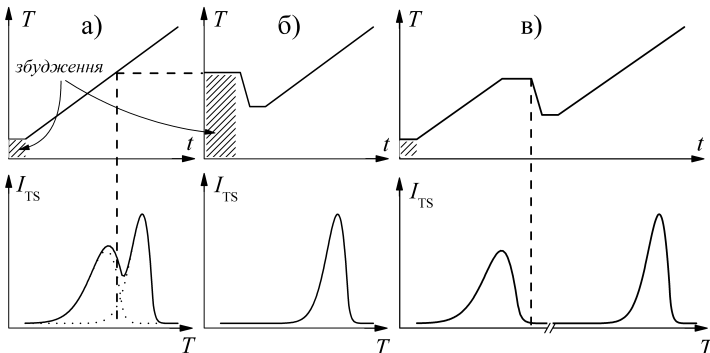
значення  $e_n$  при певній величині  $T_0$ . Після чого будується крива Ареніуса (залежність  $\ln(e_n T^{-2})$  від  $(kT)^{-1}$ ) і енергетичне положення рівня, пов'язаного з дефектом, визначається за її кутовим коефіцієнтом.

Визначивши  $E_t$ , розраховують величину поперечного перерізу захоплення за допомогою виразу (4.2). Концентрацію пасток  $N_t$  можна визначити за величиною площі під кривою  $I_{TS}(T)$

$$\int_{T_0}^{\infty} I_{TS}(T) dt = q \mu_n \tau_n N_t a_T \xi, \quad (4.4)$$

де  $\mu_n$  та  $\tau_n$  — рухливість та час життя електронів у зоні провідності,  $\xi$  — напруженість електричного поля.

Якщо у зразку присутні декілька типів дефектів, або одному дефекту відповідають декілька рівнів у забороненій зоні, то результуючий сигнал буде визначатися суперпозицією декількох «дзвонів» — див. рис. 4.2,а. Для їхнього розрізнення можуть бути використані спеціальні процедури нагрівання охолодження та збудження. Наприклад, збудження може відбуватися при такій температурі, коли пастки з низькою енергією активації не заповнюються внаслідок швидкої емісії. Як наслідок, на спектрі TSC низькотемпературний максимум буде відсутній — див. рис. 4.2,б. Інший варіант полягає у тимчасовій зупинці нагріву при температурі, коли ефективно звільнюються лише пастки, які відповідають низькотемпературному максимуму. Це дозволяє розділити реєстрацію сигналів від різних дефектів у часі — рис. 4.2,в.



**Рис. 4.2.** Температурний режим (верхні залежності) та відповідні сигнали термостимульованого струму (нижні) за наявності двох рівнів.

## 5. Магніто–резонансні методи

Для дослідження дефектів широко використовують методи електронного парамагнітного резонансу (electron paramagnetic resonance, EPR) та подвійного електронно–ядерного резонансу (electron nuclear double resonance, ENDOR).

EPR полягає у дослідженні резонансного поглинання електромагнітного випромінювання неспареними електронами або системою неспарених електронів у магнітному полі. При внесенні атома у зовнішнє магнітне поле буде останнє буде взаємодіяти з орбітальним та спіновими магнітними моментами неспарених електронів, а також впливати на спін–орбітальну взаємодію. У спрощеному випадку оператор збурень, який описує ці ефекти виглядатиме наступним чином

$$\hat{H}_B = -(\hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S) \cdot \vec{B} + A_{LS} \hat{L} \cdot \hat{S}, \quad (5.1)$$

де  $\vec{B}$  — вектор індукції зовнішнього магнітного поля,  $\hat{\mu}_L = -\frac{q}{2m_0} \hat{L}$  та  $\hat{\mu}_S = -\frac{gq_0}{2m_0} \hat{S}$  — оператори повних магнітних моментів, пов'язаних з орбітальним рухом та спіном, відповідно;  $\hat{L}$  та  $\hat{S}$  — оператори повних орбітального та спінового моментів атому, відповідно;  $A_{LS}$  — стала спін–орбітальної взаємодії,  $g_0 \approx 2$  — гіромагнітний фактор. Знехтувавши діамагнітну та спін–спіновою взаємодіями оператор можна записати у вигляді [1]

$$\hat{H}_B = \frac{q}{2m_0} \vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S}, \quad (5.2)$$

де компоненти  $g$ -тензора (або тензора Ланде) залежать від стану атома та в  $n$ -му з них визначаються наступним чином

$$\tilde{g}_{ij} = g_0 \delta_{ij} - 2A_{LS} \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n | \hat{L}_i | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{L}_j | \psi_n \rangle}{E_m - E_n}, \quad (5.3)$$

де  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера, а  $\psi_n$  та  $E_n$  — власні функції та власні значення незбуреного гамільтоніана. Тобто, у кристалічній ґратці звичайний  $g_0$  стає тензором другого рангу. Відхилення його діагональних компонент від  $g_0$  пов'язане з впливом збуджених станів на основний внаслідок спін–орбітальної взаємодії. Власні значення та напрямки тензора  $\tilde{g}$

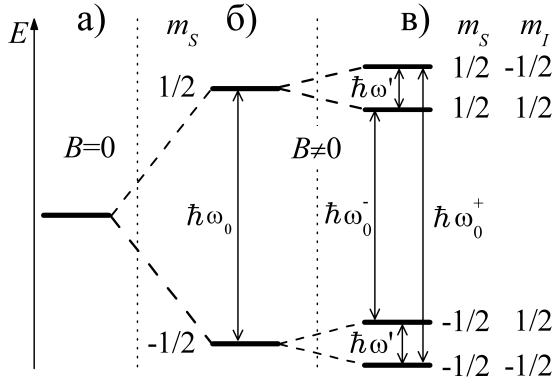
віддзеркалюють властивості локальної симетрії парамагнітного дефекту і дозволяють отримати важливу інформацію щодо розташування оточуючих атомів.

Отже, для системи (дефекту) з наявністю неспарених електронів, тобто з парамагнітними властивостями, в зовнішньому магнітному полі буде спостерігатися розщеплення енергетичного рівня на декілька, кожному з яких відповідатиме свій стан (орієнтація) магнітного моменту. Якщо традиційно спрямувати вісь  $Z$  за напрямком магнітного поля і врахувати, що власні значення  $z$ -ої компоненти оператора повного спіну мають вигляд  $S_z = \hbar m_S$  (де  $m_S$  — спінове магнітне число), то величина зсуву енергії кожного з підрівнів може бути записана у вигляді

$$\Delta E_B = \tilde{g} m_s \mu_B B, \quad (5.4)$$

де  $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_0}$  — магнетон Бора. Внаслідок тензорних властивостей  $\tilde{g}$  розщеплення енергетичних рівнів стає анізотропним.

На рис. 5.1,б показана схема зняття виродження у найпростішому випадку. Між розщепленими рівнями можуть відбуватися переходи, ініційовані електромагнітним випромінюванням, причому поглинатися будуть лише хвилі з частотою  $\omega_0$ , яка відповідає різниці енергій між станами. Тобто, між станами, утвореними за рахунок прикладання магнітного поля можуть проходити резонансні переходи. Враховуючи, що правило відбору у дипольному наближенні виглядає  $\Delta m_S = \pm 1$ , то для частоти, на якій спостерігається поглинання, справедливим буде



**Рис. 5.1.** Розщеплення рівнів парамагнітного дефекту зі спіном  $S = \frac{1}{2}$  без (б) та з (в) врахуванням надтонкої взаємодії з ядром, для якого  $I = \frac{1}{2}$ . Для частини (а) вважається, що зовнішнє магнітне поле відсутнє. Стрілки вказують дозволені переходи.

наступне співвідношення

$$\hbar\omega_0 = \tilde{g}\mu_B B, \quad (5.5)$$

тобто вона залежить як від величини магнітного моменту, так і від індукції магнітного поля. В лабораторних умовах найчастіше використовують поля в околі  $(0,1 \div 1)$  Тл  $((10^3 \div 10^4)$  Гс), яким відповідає мікрохвильовий або далекий інфрачервоний діапазон.

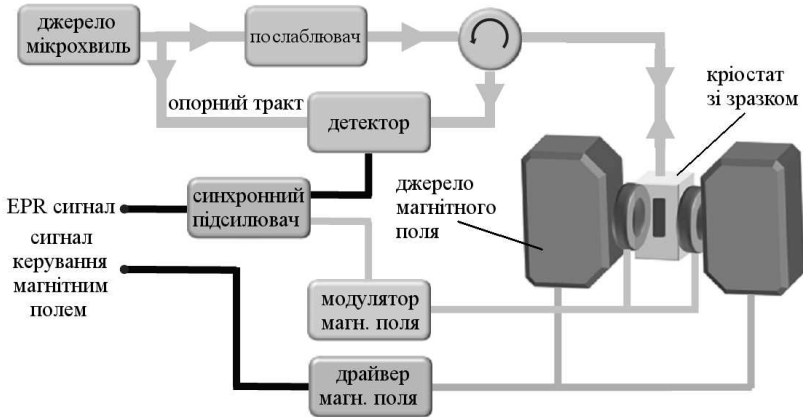
Експериментально проводиться вимірювання поглинутої потужності  $P_{abs}$  електромагнітної хвилі. Схема типової установки наведена на рис. 5.2. Поглинання енергії пов'язано зі зміною магнітного моменту атому, яка, в свою чергу, спричинює зміну магнітної сприйнятливості  $\chi$ . Загалом  $\chi = \chi' + i\chi''$ , де  $\chi'$  визначає розсіяння, а  $\chi''$  — поглинання:

$$P_{abs}(\omega) = \omega B_1^2 \chi'' = \frac{\omega B_1^2}{2} \cdot \frac{\gamma_i J_0 \tau_{r,2}}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau_{r,2}^2 + \gamma^2 B_1^2 \tau_{r,1} \tau_{r,2}}, \quad (5.6)$$

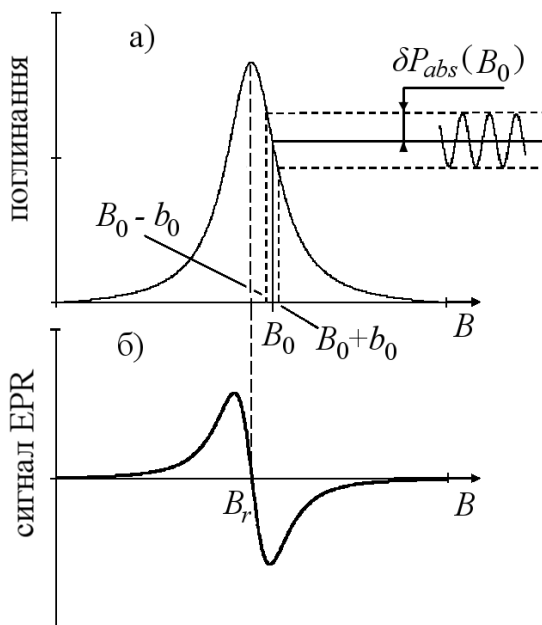
де  $B_1$  — індукція радіочастотного поля;  $\gamma_i$  — гіромагнітне співвідношення;  $J_0$  — намагніченість; якщо вона пов'язана з парамагнітними дефектами, то

$$J_0 = \frac{\tilde{g}^2 \mu_B^2 N_t S(S+1)}{3kT} B, \quad (5.7)$$

$\tau_{r,1}$  — спін-ґратковий або повздовжній час релаксації, характеризує обмін енергії між парамагнітними спінами та тепловими коливаннями оточуючих атомів (характерний час зникнення намагніченості після



**Рис. 5.2.** Схема типової установки для EPR вимірювань. Рисунок адаптовано з [1].



**Рис. 5.3.** Форма лінії поглинання (а) та сигналу EPR (б).

вимкнення зовнішнього магнітного поля);  $\tau_{r,2}$  — спін-спіновий або поперечний час релаксації, пов'язаний зі взаємодією спінів при зміні зовнішнього поля (характерний час зникнення упорядкованості прецесії різних магнітних моментів під дією  $B_1$  після його вимкнення). При  $\gamma^2 B_1^2 \tau_{r,1} \tau_{r,2} \ll 1$  частотна залежність поглинутої потужності описується функцією Лоренця — див. рис. 5.3,а.

Загалом, існує два способи отримання резонансного поглинання при EPR: а) зміна частоти мікрохвильового випромінювання при постійному полі; б) зміна величини індукції поля (а отже і  $\omega_0$ ) при фіксованому значенні  $\omega$ . Проте через те, що потужність джерел мікрохвильового випромінювання суттєво залежить від частоти та через інші технічні причини на практиці використовується саме другий підхід. Типові частоти мікрохвильового випромінювання та назви відповідних ліній наведено у Таблиці 2.

Крім того, з метою підвищення чутливості, на постійне зовнішнє поле накладається змінне гармонічне з амплітудою  $b_0$  та частотою близько 100 кГц. Частота такої модуляції має бути повільною порівняно з часом релаксації, так як система повинна залишатися в тепловій рівновазі при проходженні через резонанс. Тобто, для заданого статичного значення  $B_0$  зовнішнє поле у зразку змінюється від  $(B_0 - b_0)$

**Таблиця 2.** Типові частоти мікрохвильового випромінювання, що використовуються в EPR.

| Назва смуги | Частота, ГГц | Довжина хвилі, см | Резонансне магнітне поле*, мТл |
|-------------|--------------|-------------------|--------------------------------|
| L           | 1,2          | 30                | 43                             |
| S           | 3,6          | 8,3               | 128                            |
| X           | 9,5          | 3,2               | 339                            |
| K           | 24           | 1,25              | 856                            |
| Q           | 35           | 0,85              | 1250                           |
| W           | 94           | 0,32              | 3354                           |
| G           | 180          | 0,17              | 6423                           |

\* при  $\tilde{g} = 2$

до  $(B_0 + b_0)$ , а поглинання осцилює з амплітудою  $\delta P_{abs}(B_0)$ , яка пропорційна нахилу лінії поглинання при даній величині індукції — див рис. 5.3,а. Синхронний підсилювач у схемі реєстрації фільтрує коливання та дозволяє отримати сигнал, який є першою похідною лінії поглинання за магнітним полем. Відповідна форма сигналу EPR показана на рис. 5.3,б. При резонансі  $\delta P_{abs}(B_r) = 0$ , а отже і сигнал EPR проходить через нуль. Відповідно, форма лінії резонансу EPR описується похідною від функції Лоренця. Якщо присутнє неоднорідне розширення, то лінія має профіль Фойгта: згортка ліній Гауса та Лоренця.

З виразів (5.7) та (5.6), амплітуда поглинання обернено пропорційна температурі. Як наслідок — вимірювання найчастіше проводять при зниженій температурі. Якщо основний стан дефекту, на відміну від збудженого, не парамагнітний, то для реалізації можливості спостереження сигналу EPR нерідко використовується оптичне збудження.

EPR вимірювання дозволяють отримати наступну інформацію:

- сам факт спостереження спектру свідчить про те, що центр парамагнітний; зворотній висновок не завжди справедливий, так як може реалізовуватися ситуація, коли концентрація дефектів просто недостатня для реєстрації сигналу;
- площа під спектром поглинання пов'язана з числом магнітних моментів, а отже базуючись на цю величину можна визначити концентрацію дефектів;
- положення резонансу у спектрі поглинання однозначно пов'язане з частотою та індукцією магнітного поля і це дозволяє визначити ефективний магнітний момент і величину  $\tilde{g}$ -фактора;

г) залежність резонансної частоти ( $\tilde{g}$ -фактора) від кута між зовнішнім полем та віссю симетрії кристалу віддзеркалює локальну симетрію дефекту; загалом, EPR є чи не найчутливішим методом дослідження відхилення від загальної симетрії та дозволяє розрізнити навіть такі відхилення, що не можуть бути виявлені за допомогою рентгено-структурного аналізу;

д) можна досліджувати зворотні та незворотні динамічні процеси збудження, перетворення, виникнення та дифузії дефектів; зокрема аналіз температурних залежностей спектрів дозволяє визначити енергію активації цих процесів;

е) кількість ліній у надтонкій структурі спектрів дозволяє оцінити кількість і тип ядер, пов'язаних з дефектом; величина розщеплення у надтонкій структурі пов'язана з електронною густиною в околі дефекту, а її анізотропія віддзеркалює анізотропію цієї густини та локальну симетрію дефекту.

Зупинимось на останньому детальніше. Надтонка структура виникає внаслідок взаємодії електронів з магнітним (або електричним квадрупольним) моментом ядра (або ядер) самого дефекту чи й оточуючих його ядер ґратки. В останньому випадку нерідко використовується термін супернадтонка структура. Взаємодія описується оператором

$$\hat{H}_{SI} = \sum_j \hat{\vec{S}} \cdot \tilde{\vec{A}}_j \cdot \hat{\vec{I}}_j, \quad (5.8)$$

де сумування відбувається по ядрам, що приймають участь у взаємодії,  $\hat{\vec{I}}_j$  — оператор спіну  $n$ -го ядра,  $\tilde{\vec{A}}_j$  — симетричний тензор надтонкої взаємодії. Взаємодія викликає додаткове розщеплення енергетичних рівнів у магнітному полі (див. рис. 5.1,в). При його розгляді необхідно врахувати, що спектр оператора  $\hat{\vec{I}}$  схожий до спектрів інших операторів моментів, зокрема проекція на вісь  $Z$  дорівнює  $\hbar m_I$ , де  $m_I$  — ядерне магнітне число. При переходах має виконуватися правило відбору  $\Delta m_I = 0$ .

Надтонка взаємодія дає інформацію про хімічну природу дефекту, так як величина ядерного спіну є специфічною характеристикою атому. Зокрема, вміст взаємодіючих ядер може бути визначений зі співвідношення інтенсивностей надтонких ліній та центральним резонансом. Супернадтонка взаємодія віддзеркалює локальну симетрію хвильової функції поблизу взаємодіючих ядер, а отже визначення власних значень та власних напрямків тензору  $\tilde{\vec{A}}$  ядер найближчого оточення дає додаткову інформацію про його симетрію, що дозволяє більш точно визначити мікроструктуру парамагнітного дефекту.

Лінії надтонкої структури, що виникає внаслідок взаємодії з власним ядром, розрізняються у звичайному EPR, тоді як супернадтонка структура у більшості випадків проявляється лише у неоднорідному уширенні ліній. Більш детальну інформація про супернадтонку структуру зокрема можна отримати у методі подвійного електронно-ядерного резонансу, де саме і досліджуються переходи між енергетичними рівнями, які виникли внаслідок взаємодії з ядром.

У ENDOR для виявлення ядерних резонансних переходів використовується сигнал EPR. А саме, спостерігається часткове відновлення попередньо насиченого EPR переходу. Для цього зовнішнє магнітне поле фіксують на величині, яка відповідає резонансу, і збільшують інтенсивність мікрохвильового випромінювання з енергією  $\hbar\omega_0^+$  (рис. 5.1,в). Якщо відповідний перехід здійснить переважна кількість електронів, то EPR сигнал послабиться. Після цього накладають додаткове випромінювання зі змінною частотою. Коли енергія цього радіочастотного електромагнітного поля стає рівною  $\hbar\omega'$ , заселеність рівнів змінюється — наприклад зменшується заселеність рівня з  $m_S = +1/2$  та  $m_I = +1/2$  внаслідок резонансного випромінювання. При цьому EPR-перехід перестає бути насиченим і поглинання зростає. Спектр ENDOR — це залежність інтенсивності EPR сигналу від частоти додаткового опромінювання.

На відміну від EPR, ENDOR не є кількісним методом, так як інтенсивність його спектральних ліній залежить від багатьох механізмів релаксації в системі електронів та ядер. Як наслідок — ні кількість ядер, які беруть участь у надтонкій взаємодії, ні величина їхнього спіну не можуть бути визначено безпосередньо. Проте вони можуть бути однозначно ідентифіковані за величиною ядерного  $\tilde{g}$ -фактора, який вимірюється в ENDOR. Чутливість ENDOR складає декілька відсотків відносно чутливості EPR. Збільшення концентрації дефектів, з одного боку, ніби є бажаним з точки зору збільшення інтенсивності сигналу, проте, з іншого, може викликати появу дипольної взаємодії та (або) механізмів обміну, що зменшують час релаксації  $\tau_{r,2}$  та призводять до розширення резонансної лінії; як наслідок, насичення стає неможливим і сигнал не виявляється взагалі.



## 6. Метод диференціальних коефіцієнтів ВАХ

Цей метод, запропонований в [24], має на меті визначити, насамперед, енергетичне положення рівнів, пов'язаних з дефектам, розташованими в ОПЗ структур з  $p$ - $n$  переходом. Він ґрунтується на аналізі прямих гілок вольт-амперних характеристик (ВАХ) таких структур, зокрема передбачає вивчення польової залежності або похідної диференційного показника нахилу, або приведеної швидкості рекомбінації.

Метод передбачає, що при низькому рівні інжекції в ОПЗ  $p$ - $n$  переходу струми рекомбінації переважають дифузійні і ВАХ наближено може бути описана виразом

$$I = I_0 \exp \left( \frac{qV}{\zeta kT} \right), \quad (6.1)$$

де  $I$  — струм у системі,  $I_0 = I_0(V)$  — струм насичення, який залежить, зокрема і від параметрів глибоких рівнів, а диференціальний показника нахилу ВАХ  $\zeta$  можна визначити за допомогою виразу:

$$\zeta = \frac{qI}{kT} \left( \frac{\partial I}{\partial V} \right)^{-1}. \quad (6.2)$$

З іншого боку, за наявності декількох глибоких рівнів, струм рекомбінації описується виразом

$$I = A \sum_j \frac{q W c_{n,j} c_{p,j} n_i^2 (e^{qV/kT} - 1) N_{t,i}}{2n_i \sqrt{c_{n,j} c_{p,j} e^{qV/2kT}} + c_{n,j} n_{1,j} + c_{p,j} p_{1,j}} \cdot \frac{2kT}{q(V_{bi} - V)}, \quad (6.3)$$

де  $A$  — площа структури,  $n_i$  — концентрація власних носіїв заряду, а сумування здійснюється по типам дефектів. Для багатозарядних центрів темпи захоплення носіїв  $c_{n,j}$  та  $c_{p,j}$  мають бути усереднені по всім станам дефекту. З попереднього виразу випливає, що  $\zeta$  залежить від енергій термічної активації дефектів (через  $n_{1,j}$  та  $p_{1,j}$ ), які можуть бути знайдені. А саме, кількість максимумів на залежності  $\partial\zeta/\partial V = f(V)$  має відповідати кількості різних типів глибоких рівнів у забороненій зоні напівпровідника, які ефективно приймають участь у рекомбінації носіїв заряду. При цьому енергія термічної активації  $j$ -го рівня ( $E_c - E_{t,j}$ ) визначається абсцисою відповідного максимуму  $V_{0,j}$ :

$$E_c - E_{t,j} \approx \frac{E_g - qV_{0,j}}{2}. \quad (6.4)$$

Формула (6.4) справедлива з точністю до систематичної похибки  $\delta_{Et}$ , що залежить від матеріалу і властивостей дефектів. Наприклад, для рівнів, розташованих у верхній половині забороненої зони вона визначається виразом  $\delta_{Et} = \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{c_n N_c}{c_p N_v} \right)$ . Оцінки показали, що для кремнію при  $c_n/c_p = 10$  та кімнатній температурі  $\delta_{Et} \approx 0,02$  еВ. Амплітуда кожного з максимумів визначається внеском у рекомбінацію відповідного центру [24].

На рис. 6.1 наведено залежності  $\partial\zeta/\partial V = f(V)$ , отримані в роботі [25] для кремнієвих сонячних елементів при відсутності та наявності ультразвукового навантаження (УЗН) структур. Отримана залежність апроксимована сумою гаусових кривих, кількість яких визначалась числом максимумів і також проводилась оцінка відносного внеску  $\eta_i$  кожного з максимумів у загальну площу

$$\eta_i = \frac{S_i}{S_\Sigma}, \quad (6.5)$$

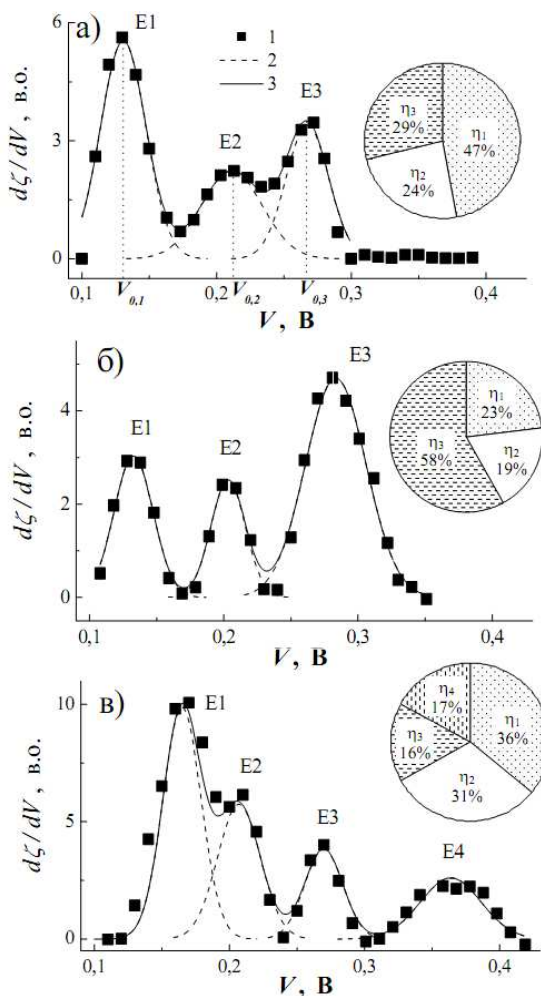
де  $S_i$  — площа під гаусіаною, яка описує  $i$ -ий максимум,  $S_\Sigma$  — загальна площа під всією апроксимуючою кривою. Відповідні дані теж наведено на рисунку. Величини  $\eta_i$  розглядались як показних питомого внеску у загальну рекомбінацію кожного з глибоких рівнів. Визначені енергії активації приведені у Таблиці 3.

Одним з недоліків такого підходу є необхідність обчислення других похідних від експериментальних даних. Тому існує також варіант методу, який передбачає визначення лише перших похідних. При цьому увага приділяється приведеній швидкості рекомбінації  $R_{np}$ , яка, з одного боку, пов'язана з параметрами глибоких рівнів:

$$R_{np} = \frac{c_n c_p n_i N_t \left[ \exp \left( \frac{qV}{2kT} \right) - 1 \right]}{2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp \left( \frac{qV}{2kT} \right) + n_1 c_n + p_1 c_p}, \quad (6.6)$$

**Таблиця 3.** Величини термічної енергії активації рівнів, отримані за допомогою методу диференційних коефіцієнтів ВАХ в кремнієвих сонячних кремнієвих елементах .

| Рівень  | $(E_C - E_t), \pm 0,01$ еВ |       |       |       |
|---------|----------------------------|-------|-------|-------|
|         | $E_1$                      | $E_2$ | $E_3$ | $E_4$ |
| Без УЗН | 0,48                       | 0,44  | 0,40  | -     |
| При УЗН | 0,47                       | 0,42  | 0,40  | 0,37  |



**Рис. 6.1.** Польова залежність похідної диференційного показника нахилу ВАХ у відсутності (а) та за наявності (б,в) ультразвукового навантаження для кремнієвого сонячного елемента. 1 — точки, отримані після диференціювання експериментальних ВАХ, 2 — гаусіани, якими апроксимувалися максимуми, 3 — сума всіх гаусіан. Справа біля кривих наведено діаграми відносних внесків  $\eta_i$  кожного з максимумів у загальну криву. Потужність введенного ультразвуку, Вт/см<sup>2</sup>: 0,1 (б), 0,25 (в). Рисунок взято з роботи [25] з дозволу авторів.

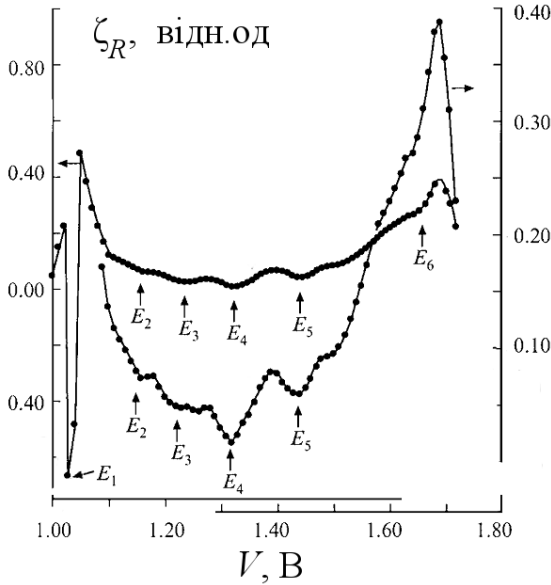
а з іншого — може бути визначена з експериментальних даних

$$R_{np} = \frac{I}{qWA \left[ \exp \left( \frac{qV}{2kT} \right) - 1 \right]} \cdot \frac{q(V_{bi} - V)}{2kT}. \quad (6.7)$$

Береться до уваги диференційний коефіцієнт

$$\zeta_R = \left( \frac{\partial R_{np}}{\partial V} \right) \cdot \frac{2kT}{q} \cdot \frac{1}{R_{np}}. \quad (6.8)$$

Напрруга, при якій цей коефіцієнт стає мінімальним, дозволяє визначити енергію активації за формулою (6.4) з тією ж систематичною похибкою. На рис. 6.2 показано приклад подібної залежності.



**Рис. 6.2.** Польова залежність диференційного коефіцієнта приведеної швидкості рекомбінації для GaP світлодіодів (два зразки). Стрілками вказано мінімуми, розташування яких дозволили визначити наступні енергії термічної активації  $E_C - E_t$ , еВ: 0,61 (рівень  $E_1$ ), 0,54 ( $E_2$ ), 0,46 ( $E_3$ ), 0,41 ( $E_4$ ), 0,37 ( $E_5$ ) та 0,30 ( $E_6$ ). Рисунок адаптовано з роботи [24].

## 7. Короткий огляд інших методів

Звичайно, п'ятьма методами, більш-менш детально описаними у попередніх частинах, перелік експериментальних методик, спрямованих на визначення параметрів дефектів, не обмежується. Кількість різних підходів до вирішення такого важливого завдання, як характеристика дефектів, достатньо велика і постійно зростає. Описати, та й навіть згадати, їх всі в одному виданні розумного обсягу практично не можливо. Тому надалі буде наведений короткий перелік найпоширеніших з них.

Психологічно чи не найцікавішими методами є ті, які дозволяють побачити чи отримати зображення дефектів. Проте аж до початку 80-х років минулого століття переконалися на власні очі можна було, фактично, лише в існуванні дислокацій. Наприклад, серед оптичних методів спостереження одномірних порушень періодичності найширше використовувалися

- *вибіркове травлення*, пов'язане з утворенням під дією хімічних реагентів на поверхні кристалу у місці виходу дислокаційних ліній характерних фігур та *проекційне травлення*, що дозволяло отримувати інформацію про особливості мікрорельєфу шару товщиною аж до декількох сотень мікрометрів;
- *декорування*, яке передбачало створення навколо дислокаційних ліній значних за розмірами скупчень домішкових атомів (Cu, Au, Li тощо);
- *поляризаційно-оптичний метод* (або *метод фотопружності*), який ґрунтується на ефекті виникнення подвійного променезаломлення під дією пружних напруг дислокацій з краєвою компонентою. Для спостереження дислокацій також використовується просвічуюча *електронна мікроскопія* та ряд рентгенопографічних методів. Зокрема виділяють *метод Берга-Баррета*, де аналізується відбитий пучок; *метод Ленга*, в якому монохроматичний промінь має проходити через кристал та є можливість отримувати стереопару використавши відбивання  $(h, k, l)$  та  $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$ ; і *метод Бормана*, пов'язаний зі спостереженням аномального проходження рентгенівських хвиль. Цікавим підходом також є *метод каналювання* (іонів чи нейтронів), в якому аналізується рух частинок у кристалі, який супроводжується лише ковзними зіткненнями.

Протягом довгого періоду часу практично єдиним способом без-

посереднього спостереження точкових дефектів був *метод автоіонної мікроскопії*. При цьому зображення формувалося за допомогою іонів газу (найчастіше гелію), утворених у сильному електричному полі поблизу поверхні зразка; особливості розподілу напруженості поля віддзеркалювали рельєф кристалу. Все змінилося з появою зондових методів досліджень: *скануюча тунельна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, електросилова мікроскопія, магніто-силова мікроскопія, оптична мікроскопія ближнього поля* характеризуються мають роздільну здатність, що дозволяє вирізняти окремі вакансії чи міжвузольні атоми.

Ще одним прямим способом дослідження точкових дефектів є *метод прецизійного вимірювання густини*, існування якого пов'язане з впливом на вказаний параметр наявності значної кількості власних дефектів.

Проте найчастіше дефекти вивчаються за їхнім впливом на різноманітні властивості кристалів. Наприклад, у *методі релаксації фотопровідності* передбачається відбувається аналіз спадної ділянки залежності провідності напівпровідника від часу після генерації надлишкових носіїв заряду внаслідок лазерного опромінення. Сама величина провідності нерідко визначається за допомогою ефекту Холла. До речі, окремим методом вважається дослідження *температурних залежностей сталої Холла*, яка безпосередньо пов'язана з концентрацією носіїв заряду. При цьому можна визначити як концентрацію дефектів, так і енергетичне положення рівнів дефектів у забороненій зоні: для характеристики глибоких рівнів необхідно проводити дослідження починаючи з азотних температур, а для вивчення мілких — з гелієвих. Зокрема, запропоновано графічний метод аналізу температурної залежності концентрації основних носіїв, який називається *спектроскопія концентрації вільних носіїв* (free carrier concentration Spectroscopy, FCCS)).

Ряд методик використовують для характеристики нульвимірних порушень періодичності акустичні хвилі. Наприклад, у *методі акустоелектричної нестационарної спектроскопії* проводиться аналіз релаксації поперечної акустоелектричної напруги (ПАН), що виникла внаслідок захоплення носіїв дефектами у приповерхневому шарі напівпровідникового кристалу. Інший варіант цього методу полягає у вивченні залежності величина ПАН від довжини хвилі додаткового оптичного освітлення. *Метод акустофотопровідності* ґрунтується на порівнянні залежностей провідності напівпровідникового зразка від частоти падаючого світла при відсутності та за наявності акустичних хвиль.

До речі, збурення системи можна проводити не лише за допомогою

пружних полів, і це лежить в основі цілого сімейства *методик диференційної спектроскопії*, в яких проводиться дослідження різницевих спектрів відбивання, пропускання чи поглинання світла. Не відходячи далеко від процесів поглинання фотонів, згадаємо *оптичну абсорбційну спектроскопію* (порівнюються спектральні залежності коефіцієнтів поглинання досліджуваного та опорного зразків) та *інфрачервону спектроскопію* (базується на тому, що власні частоти коливань дефектів у ґратці відповідають саме такому спектральному діапазону, а отже можливі фотонно–стимульовані переходи, частоти яких однозначно пов’язані з типом порушення періодичності).

*Люмінесцентні методи* дозволяють досліджувати структурні дефекти, з якими пов’язані випромінювальні переходи. Методи відрізняються, насамперед, шляхом збудження світіння. Наприклад, воно може виникати внаслідок дії електричного поля (завдяки інжекції носіїв через омичні контакти, їхнього лавинного розмноження чи тунелювання), зовнішнього світла (фотолюмінесценція), електронного променя (катодолюмінесценція), тепла (термолюмінесценція), механічного навантаження (триболюмінесценція) тощо. На практиці найчастіше використовується фото–, катодо– та інжекційна люмінесценції. Шонайперше, об’єктом дослідження є спектральна залежність інтенсивності випромінювання. Проте додаткову інформацію можна отримати шляхом вивчення кінетики згасання люмінесценції та особливостей її гасіння. Симетрійні властивості центрів можна отримати за допомогою так званих поляризаційних діаграм — залежностей ступеню поляризації випромінювання від кута між вектором напруженості електричного поля у збуджуючому промені та віссю кристалу. До люмінесцентних теж відноситься *метод оптичної реєстрації магнітного резонансу*, який ґрунтується на явищі впливу переходів між зееманівськими підрівнями, які відповідають збудженому стану дефекту, на інтенсивність та поляризацію випромінювання.

Наявність надзвичайно великої кількості методів дослідження дефектів свідчить як про невгамовність пошуку дослідників, так і про важливість задачі характеристики дефектів.

## Рекомендована та використана література

- [1] Characterisation and Control of Defects in Semiconductors / Ed. by F. Tuomisto. — Institution of Engineering & Technology, 2019. — Vol. 45 of *Materials, Circuits and Devices*. — P. 596.
- [2] Identification of Defects in Semiconductors / Ed. by Michael Stavola. — Academic Press, 1998. — Vol. 51B of *Semiconductors and Semimetals*. — P. 434.
- [3] Структурная релаксация в полупроводниковых кристаллах и приборных структурах (механизмы релаксации, методы исследования, роль в деградации приборов) / Е. Ф. Венгер, М. Грендель, В. Данишка и др.; Под ред. Ю.А Тхорика. — Київ: Видавництво «Фенікс», 1994. — 246 с.
- [4] Ланно, М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты / М. Ланно, Ж. Бургуэн. — М.: Мир, 1985. — С. 304.
- [5] *Schroder, D. K.* Semiconductor Material and Device Characterization / D. K. Schroder. — Third edition. — New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. — 781 pp.
- [6] *Peaker, A. R.* Tutorial: Junction spectroscopy techniques and deep-level defects in semiconductors / A. R. Peaker, V. P. Markevich, J. Coutinho // *Journal of Applied Physics*. — 2018. — Apr. — Vol. 123, no. 16. — P. 161559.
- [7] *Миронов, В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. — Нижний Новгород: Ин-т физики микроструктур, 2004. — С. 114.
- [8] *Rein, Stefan.* Lifetime Spectroscopy / Stefan Rein. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 205. — Vol. 85 of *Springer Series in Materials Science*. — P. 492.
- [9] *Tuomisto, Filip.* Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory / Filip Tuomisto, Ilja Makkonen // *Rev. Mod. Phys.* — 2013. — Nov. — Vol. 85. — Pp. 1583–1631.



- [10] *Breitenstein, Otwin*. Lock-in Thermography / Otwin Breitenstein, Wilhelm Warta, Martin Langenkamp. — 2nd edition. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. — Vol. 10 of *Springer Series in Advanced Microelectronics*. — P. 258.
- [11] *Advances in Condensed Matter and Materials Research* / Ed. by Hans Geelvinck, Sjaak Reynst. — Nova Science Publishers Inc, 2011. — Vol. 10. — P. 424.
- [12] *Елисеев, А.А.* Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. — М.: Физматлит, 2010. — С. 456.
- [13] *Krause-Rehberg, Reinhard*. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies / Reinhard Krause-Rehberg, Hartmut S. Leipner. — Springe, 2003. — Vol. 127 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. — P. 383.
- [14] *Rougieux, Fiacre E.* Determining the charge states and capture mechanisms of defects in silicon through accurate recombination analyses: A review / Fiacre E. Rougieux, Chang Sun, Daniel Macdonald // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. — 2018. — Dec. — Vol. 187. — Pp. 263 – 272.
- [15] Influence of non-radiative exciton recombination in silicon on photoconversion efficiency. 2. Short Shockley–Read–Hall lifetimes / A.V. Sachenko, V.P. Kostilyov, V.M. Vlasiuk et al. // *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* — 2017. — Vol. 20, no. 1. — Pp. 34–40.
- [16] *Шишьяну, Ф.С.* Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах / Ф.С. Шишьяну. — Кишинев: Штиинца, 1978. — 230 с.
- [17] *Bourgoin, J. C.* The defect responsible for non-radiative recombination in GaAs materials / J. C. Bourgoin, N. De Angelis // *Semicond. Sci. Technol.* — 2001. — Jun. — Vol. 16, no. 6. — Pp. 497–501.
- [18] *Pässler, Roland*. Photoionization cross-section analysis for a deep trap contributing to current collapse in GaN field-effect transistors / Roland Pässler // *J. Appl. Phys.* — 2004. — Jul. — Vol. 96, no. 1. — Pp. 715–722.
- [19] *Chantre, A.* Deep-level optical spectroscopy in GaAs / A. Chantre, G. Vincent, D. Bois // *Phys. Rev. B*. — 1981. — May. — Vol. 23. — Pp. 5335–5359.

- [20] *Lang, D. V.* Deep level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D. V. Lang // *Journal of Applied Physics*. — 1974. — Jul. — Vol. 45, no. 7. — Pp. 3023–3032.
- [21] *Dobaczewski, L.* Laplace-transform deep-level spectroscopy: The technique and its applications to the study of point defects in semiconductors / L. Dobaczewski, A. R. Peaker, K. Bonde Nielsen // *J. Appl. Phys.* — 2004. — Nov. — Vol. 96, no. 9. — Pp. 4689–4728.
- [22] Laplace-transform deep-level transient spectroscopy studies of the G4 gold-hydrogen complex in silicon / P. Deixler, J. Terry, I. D. Hawkins et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — Nov. — Vol. 73, no. 21. — Pp. 3126–3128.
- [23] (Invited) Point Defect Characterization of Group-III Nitrides by Using Monoenergetic Positron Beams / A. Uedono, S. Ishibashi, N. Oshima et al. // *ECS Transactions*. — 2014. — Mar. — Vol. 61, no. 5. — Pp. 19–30.
- [24] Определение параметров глубоких уровней по дифференциальным коэффициентам вольт-амперных характеристик / С.В. Булярский, М.О. Воробьев, Н.С. Грушко, А.В. Лакалин // *Письма в журнал технической физики*. — 1999. — Т. 25, № 5. — С. 22–27.
- [25] *Олих, О. Я.* Изменение активности рекомбинационных центров в кремниевых р-п-структурах в условиях акустического нагружения / О. Я. Олих // *Физика и техника полупроводников*. — 2009. — Т. 43, № 6. — С. 774–779.