

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
фізичний факультет

О.Я. ОЛІХ

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФЕКТІВ

методичний посібник для студентів фізичного факультету

Київ – 2020

Б

УДК 004.7; 004.057.4.

Рецензенти:

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

О.О. Коротченко, д-р. фіз.-мат. н., проф.

Рекомендовано до друку вченою радою фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (протокол №10 від 18 квітня 2020 року)

Оліх О.Я.

Методи дослідження дефектів. Методичний посібник для студентів фізичного факультету. — К.:2020.

У посібнику розглянуто основні типи точкових дефектів, методи їх опису та термодинамічні підходи оцінки рівноважної концентрації. Докладно викладено питання, які стосуються механізмів дифузії точкових дефектів. Проаналізовано шляхи впливу на дефектну підсистему кристалів радіаційного опромінення і термічної обробки. Наведено приклади найпоширеніших точкових комплексів у кремнії, а також розглянуто особливості метастабільних та бістабільних дефектів і центрів з від'ємною кореляційною енергією. Посібник містить задачі для самостійного розв'язання.

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
Рекомендована та використана література	50

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
ОПЗ	область просторового заряду
α_+	коефіцієнт поглинання позитронів
α_σ	показник ступеня температурної залежності поперечного перерізу захоплення
β^+	позитрон
ΔC	надлишкова ємність безпосередньо після зміни прикладеної напруги
δC	сигнал DLTS
δ_{ij}	символ Кронекера
γ	гамма-квант
γ_g	відношення кратностей виродження станів дефекту до та після захоплення електрону
γ_p	відношення кратностей виродження станів дефекту до та після захоплення дірки
ϵ	діелектрична проникність матеріалу
ϵ_0	діелектрична стала
$\eta_{+,b}$	парціальна частка позитронів, які анігілювали у гратці
$\eta_{+,v}$	парціальна частка позитронів, які анігілювали в околі вакансійних дефектів
ξ	напруженість електричного поля
λ_+	темп анігіляції позитронів
$\lambda_{+,b}$	темп анігіляції позитронів у бездефектній області кристалу
$\lambda_{+,v}$	темп анігіляції позитронів в околі вакансії
λ_d	ширина області заряджених глибоких рівнів у ОПЗ
$\hat{\mu}_L$	оператор повного магнітного орбітального моменту
$\hat{\mu}_S$	оператор повного магнітного спінового моменту

μ_B	магнетон Бора
ν	частота падаючого світла
ν_e	нейтрино
ρ_e	електронна густина
ρ_N	концентрація ядер
ϱ	густина матеріалу
μ_t	коефіцієнт захоплення позитронів дефектом
σ_0	незалежний від температури множник у поперечному перерізі захоплення носіїв
$\sigma_{n(p)}$	поперечний переріз захоплення електронів (дірок) дефектом
τ_+	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)
Φ_b	світловий потік
χ	магнітна сприйнятливність
ψ_+	хвильова функція позитрону
ω	циклічна частота електромагнітної хвилі
ω_0	резонансна частота в EPR
\tilde{A}	тензор надтонкої взаємодії
A_{LS}	стала спін-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 спектру позитронів
E_γ	енергія гамма-кванту
E_σ	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	темпл 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
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	концентрація електронів
n_1	концентрація електронів у зоні провідності, коли рівень Фермі співпадає 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 співпадає з рівнем дефекту

Q^g	узагальнена координати
Q	об'ємний заряд
q	елементарний заряд
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 фактором, 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 (місцезнаходження 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 (σ_n) та дірок (σ_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 внутрішньоцентрової 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. Так, 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 знаходиться на енергетичній шкалі нижче рівня дефекту, то останній переважно знаходиться 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. Так, 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, σ_n та σ_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, суттєво переважають за цим параметром відштовхуючі. Згідно з емпіричним правилом, для притягуючих центрів поперечний переріз захоплення не менший ніж 10^{-14} см², для нейтральних знаходиться в діапазоні $10^{-15} \div 10^{-17}$ см², а для відштовхуючих — не більше

10^{-19} см^2 . 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 багатофоновної емісії, то переріз захоплення є термоактивованим:

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

де σ_0 — незалежна від температури константа; E_σ — 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 σ_n та від'ємно зарядженого для σ_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. Так, 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 невідродженого 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, коли рівень Фермі співпадає 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 β слабо 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 Φ описується виразом

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

де σ_n^o — оптичний переріз захоплення (або переріз фотоіонізації). Ця величина залежить, зокрема, від частоти освітлення ν 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 σ_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, як правило, 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. Як правило, ці процеси значно повільніші, ніж електронний перехід внаслідок поглинання фотона і тому під час фотоіонізації відбуватися не

Рис. 1.2. Схематична конфігураційна діаграма для пастки, розташованій 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.

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, катодолімінесценції, 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 вимірах 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 границі розділу в напівпровіднику знаходиться збіднений шар, тобто область зі зменшеною кількістю вільних носіїв заряду, яка виникла внаслідок присутності електричного поля. Її ширина визначається з умови

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

де ε — діелектрична проникність напівпровідника, ε_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 границя між областями, де дефект знаходиться у різних зарядових станах. Відстань цієї границі від контакту можна оцінити за допомогою співвідношення

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

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 границі 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 (наприклад від V_0 до V_1 , як це показано на рис. 2.1,а та 2.1,б відповідно), повинні зміститися як

границя 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 визначається перерозподілом вільних носіїв заряду і відбувається достатньо швидко (за час порядку максвелівського часу релаксації), то для реалізації 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 зафіксована ємність ΔC 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 званого 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. Режим зміщення бар'єрної структури в метод DLTS. Кружечками 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 δC 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

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

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 σ_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_1 , мс: 1 (1), 2 (2), 4 (3); $E_C - E_t$, еВ: 0,37 (для піку I), 0,6 (II); σ_n , см²: 10^{-15} (I), $5 \cdot 10^{-15}$ (II); N_t , см⁻³: $5 \cdot 10^{12}$ (I), $2 \cdot 10^{12}$ (II); $C_0 = 4,9 \cdot 10^{-12}$ Ф, $N_d = 10^{15}$ см⁻³. Рисунок адаптовано з [5].

Якщо позначити δC_{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

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

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 достатньо суттєво відрізняються, ці піки легко розділяються і DLTS дозволяє отримати параметри кожного з дефектів.

У вищеописаному 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 границі. Зокрема, цього можна досягти при освітленні 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. Для прикладу на рис. 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. Як правило, 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 DLTS дослідження проводять при температурі, коли пастки внаслідок термічної емісії спустошені і оптичним шляхом відбувається їх заповнення; при оптичній DLTS 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 δ -подібних піків; для неперервного енергетичного розподілу очікується широкий спектр.

Laplace-DLTS дозволив суттєво підвищити роздільну здатність по енергії. Так 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. LDLS спектр $\text{Si}:(\text{Au},\text{H})$, виміряний при $T = 260 \text{ K}$. 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

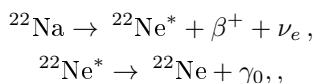
Метод позитронно–анігіляційної спектроскопії (positron annihilation spectroscopy, PAS) широко почав використовуватися на початку 80–х років ХХ ст., хоча перші роботи присвячені цьому питанню з’явилися на десятиліття раніше. Як можна здогадатися з назви, у подібних дослідженнях кристал опромінюється позитронами (β^+ –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}Na , для якого характерні наступні реакції



де ν_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 γ_0 з енергією 1,27 МеВ; період напіврозпаду $T_{1/2}(^{22}\text{Na}) = 2,6$ роки, що дозволяє ефективно використовувати одне джерело на протязі 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}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 γ_0 може слугувати відліком для вимірювання часу життя β^+ -частинки. Під час анігіляції з'являються два гамма кванти γ_{an} , енергія E_γ та розподіл напрямку руху яких залежать від стану електрону. Так відхилення $\Delta\theta$ кута розльоту цих фотонів від 180° 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 ΔE_γ у енергії кожного з фотонів E_γ :

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

де $m_0 c^2 = 511$ 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, так як 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 ϱ — густина речовини, $E_{+,m}$ — максимальна енергія спектру позитронів (для ^{22}Na — 0,54 MeV). Типові глибини проникнення (α_+^{-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 границі матеріалу. Якщо взяти до уваги величини α_+ , 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 λ_+ 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 τ_+ — час життя позитронів, $r_e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \approx 2,8 \cdot 10^{-15}$ м — класичний радіус електрону, ψ_+ — хвильова функція позитрону, ρ_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), λ_+ пропорційна перекриттю позитронних та електронних густин.

Позитрони, як і електрони, можуть локалізуватися біля порушень ґратки — тобто, знаходячись біля дефектів мати енергію, яка є недо-зволеною 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 ρ_N — концентрація ядер, а коефіцієнт μ_t залежить як від типу дефекту, так і від властивостей основної ґратки.

Для додатно заряджених як вакансій, так і дефектів іншого типу, значення μ_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 $\mu_t \approx 10^{14} \div 10^{15} \text{ с}^{-1}$ і практично не залежить від температури; для негативно зарядженої $\mu_t \approx 10^{15} \div 10^{16} \text{ с}^{-1}$ 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 μ_t приблизно така ж сама як для V^- . 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, як правило $m_+^* \approx 1,5m_0$. А отже, для мілких рівнів анігіляція захоплених позитронів може спостерігатися лише при $T < 100$ К, при яких 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'язку 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 τ_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, як правило, 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 γ -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. Так, 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 , τ_1 та τ_2 . У загальному випадку кількість доданків у сумі також 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 μ_V можна оцінити концентрацію вакансій — див. вираз (3.8).

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

дефект	V	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅
$\tau_{+,V}$, пс	254	299	321	330	355

В позитронній спектроскопії часу життя можна також розглядати парціальні анігіляції в різних станах η_+ . 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 також 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 τ_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 спектру 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 γ -кванти з суттєво різним відхиленням енергії від m_0c^2 — див. вираз (3.2).

Позитрони мають бути сповільнені, як правило до енергій $0,1 \div 50$ 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 γ -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 спектру 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, як правило, 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, α -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.), 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 τ_{TS} , ω_{TS} та δ_{TS} зрозумілий з рис..

Метод нагріву з запізненням передбачає, що нагрів зразка починається не безпосередньо після закінчення процедури збудження, а через проміжок часу Δt_{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 Δt_{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 μ_n та τ_n — рухливість та час життя електронів у зоні провідності, ξ — 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 спин–орбітальну взаємодію. У спрощеному випадку оператор збурень, який описує ці ефекти виглядатиме наступним чином

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

де \vec{B} — вектор індукції зовнішнього магнітного поля, $\hat{\mu}_L = -\frac{q}{2m_0} \hat{\vec{L}}$ та $\hat{\mu}_S = -\frac{gg_0}{2m_0} \hat{\vec{S}}$ — оператори повних магнітних моментів, пов'язаних з орбітальним рухом та спіном, відповідно; $\hat{\vec{L}}$ та $\hat{\vec{S}}$ — оператори повних орбітального та спінового моментів атому, відповідно; A_{LS} — стала спин–орбітальної взаємодії, $g_0 \approx 2$ — гіромагнітний фактор. Знехтувавши діамагнітну та спин–спіновою взаємодіями оператор можна записати у вигляді [1]

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

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 δ_{ij} — символ Кронекера, а ψ_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 спин–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. показана схема зняття виродження у найпростішому випадку. Між розщепленими рівнями можуть відбуватися переходи, ініційовані електромагнітним випромінюванням, причому поглинатися будуть лише хвилі з частотою ω_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 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 $(0, 1 \div 1) \text{ Тл}$ ($(10^3 \div 10^4) \text{ Гс}$), яким відповідає мікрохвильовий або далекий інфрачервоний діапазон.

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

Загалом, існує два способи отримання резонансного поглинання при ЕРР: а) зміна частоти мікрохвильового випромінювання при постійному полі; б) зміна величини індукції поля (а отже і ω_0) при фіксованому значенні ω . 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 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 $(B_0 - b_0)$ до $(B_0 + b_0)$

Таблиця 2. Типові частоти мікрохвильового випромінювання, що використовуються в ЕРР.

Назва лінії	Частота, ГГц	Довжина хвилі, см	Індукція магнітного поля*, мТл
L	1	30	36
S	3	10	100
X	10	3	350
K	24	1,25	860
Q	35	0,85	1250
W	94	0,3	3350

* при $\tilde{g} = 2$

— див рис. ,а. Синхронізуючий підсилювач детектора дозволяє детектувати сигнал, який є першою похідною лінії поглинання за магнітним полем. Відповідна форма сигналу EPR показана на рис. ,б. Його амплітуда пропорційна нахилу лінії поглинання при статичному полі, а отже при резонансі 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:

- а) 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;
- б) площа під спектром поглинання пов'язана з числом магнітних моментів, а отже базуючись на цю величину можна визначити концентрацію дефектів;
- в) 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 ква-

друпольним) моментом ядра (або ядер) самого дефекту чи й оточуючих його ядер ґратки. В останньому випадку нерідко використовується термін супернадтонка структура. Взаємодія описується оператором

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

де сумування відбувається по ядрам, що приймають участь у взаємодії, $\hat{\vec{I}}_j$ — оператор спіну n -го ядра, \vec{A}_j — симетричний тензор надтонкої взаємодії. Взаємодія викликає додаткове розщеплення енергетичних рівнів у магнітному полі (див. рис. ,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 \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 інформацію 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 фіксується на величині, яка відповідає резонансу, і збільшується інтенсивність мікрохвильового випромінювання з енергією \hbar (рис. ,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 h , 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.

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. Бургун. — 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] *Шишияну, Ф.С.* Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах / Ф.С. Шишияну. — 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.