

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Радіoeлектроніки і телекомунікацій

(повне найменування інституту, факультету)

Мікро- та нанoeлектроніка

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка
до дипломної роботи

бакалавр

(ступінь вищої освіти)

на тему Стимулювання дифузійних процесів в кремнії і германії

Виконав: студент(ка) IV курсу, групи РТ-318сп
Спеціальності 153 – «Мікро та наносистемна
техніка»

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

«Мікро та нанoeлектронні прилади і пристрої»

Левченко А.В.

(прізвище та ініціали)

Керівник Матюшин В.М.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Манукян О.А.

(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»
 (повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет Радіoeлектроніки та телекомунікації
 Кафедра Мікро та нанoeлектроніка
 Ступінь вищої освіти бакалавр
 Спеціальність 153 «Мікро та наносистемна техніка»
 (код і найменування)
 Освітня програма (спеціалізація) «Мікро та нанoeлектронні прилади і пристрої»
 (назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри мікро- та нанoeлектроніки
Г. В. Сніжної
 « » 2021 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТА

Левченко Аліна Валеріївна
 (прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Стимулювання дифузійних процесів в кремнії і германії
 керівник роботи Матюшин Володимир Михайлович, д-р. фіз.мат., проф. каф. МіНЕ
 (прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом закладу вищої освіти № 187 від «17» травня 2021 року
2. Строк подання студентом проекту (роботи) 25 травня 2021 року.
3. Вихідні дані до проекту (роботи): кристали кремнію і германію, обладнання для вивчення процесів стимулювання дифузії, під дією атомарного водню. Експериментальні установки. Методи контролю.
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки: методи стимулювання дифузії, фізичні процеси при впливі атомарного водню на поверхні твердих тіл, установка для отримання атомарного водню.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Прийняв виконання завдання
1-3	Матюшин Володимир Михайлович, д-р. фіз.мат., проф. каф. МІНЕ		
Нормо-контроль	Коротун А.В., к.ф.-м.н., доцент каф. МІНЕ		

7. Дата видачі завдання «26» квітня 2021 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Збір і аналіз інформації о прискоренні дифузійних процесів в кремнії і германії	26.04.21-30.04.21	виконано
2	Аналіз фізичних механізмів, які приводять до прискорення масопереносу	30.04.21-05.05.21	виконано
3	Аналіз фізичних механізмів по прискоренню дифузії германії, під дією атомарного водню	05.05.21-10.05.21	виконано
4	Аналіз технологічного обладнання, для обробки зразків атомарного водню	10.05.21-16.05.21	виконано
5	Розробка рекомендацій, для проведення стимулювання дифузії, під дією атомарного водню	16.05.21-21.05.21	виконано
9	Оформлення роботи	21.05.21-24.05.21	виконано

Студент

(підпис)

Левченко А. В.

(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)

(підпис)

Матюшин В.М.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

ПЗ: 69 стор., 15 рисунків, 34 джерел

Об'єкт дослідження – кристали кремнія і германію

Метод дослідження – аналітичний.

В роботі розглянуто процеси прискорення дифузії в кремнії та германії. Проведено аналіз фізичних механізмів, які приводять до прискорення масопереносу. Проведено аналіз фізичних механізмів по прискоренню дифузії германії, під дією атомарного водню. Розглянуто технологічне обладнання, для обробки зразків атомарного водню. Розроблено рекомендацій, для проведення стимулювання дифузії, під дією атомарного водню.

ДИФУЗИЯ, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, АТОМАРНИЙ ВОДЕНЬ.

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1. Методи стимулювання дифузії.....	10
1.1. РСД при рентгенівському опроміненні.....	11
1.2. Фотостимульована дифузія.....	12
1.2.1. Вплив некогерентним випромінюванням.....	13
1.3. Стимулювання дифузії домішок при опроміненні електронами.....	17
1.4. Стимулювання дифузії під дією α –частинок.....	20
1.5. Протонно-стимульована дифузія.....	21
1.5.1.Перерозподіл легуючих домішок в кристаллах при високотемпературному протонному опроміненні.....	21
1.5.2. Дифузія домішок в попередньо опромінений кристал.....	23
1.6. Перерозподіл домішок під впливом H_2^+	24
1.7. Прискорення дифузії під впливом плазми.....	25
1.8. Прискорення дифузії під впливом атомарного водню.....	28
1.9.Висновок.....	32
2. Фізичні процеси при впливі атомарного водню на поверхні твердих тіл.....	36
2.1. Рекомбінація радикалів на поверхні твердих тіл.....	36
2.2. Механізми рекомбінації.....	36
2.3. Виділення енергії на поверхні твердого тіла.....	38
2.4. Фононні й дифузійні процеси в «активній» при поверхневій зоні.....	39
2.5. Вплив процесу дефектоутворення.....	43
2.6. Висновок.....	46
3. Установка для отримання атомарного водню.....	49

3.1. Отримання молекулярного водню.....	49
3.2 Отримання атомарного водню.....	50
3.3. Конструкції робочих камер.....	52
3.3.1. Г-подібна камера.....	52
3.3.2. Т-подібна камера.....	54
3.3.3. Робоча камера ковпачного типу.....	56
3.3.4. Робоча камера циліндричного типу.....	57
3.3.5. Робоча камера проточного типу.....	58
3.4 Висновок.....	61
Загальні висновки.....	62
Перелік посилань.....	67

ВСТУП

Розвиток сучасної техніки передбачає створення тонких металевих плівок на поверхні твердих тіл з метою поліпшення їх властивостей, зміни їх фізичних, електричних та електрофізичних параметрів, що безпосередньо пов'язано з процесами масопереносу і легування. Тонкі металеві плівки при цьому можуть застосовуватися як захисні, активують або пасивуючі поверхні.

Тонкі металеві плівки можуть бути також ефективно використані як джерело для легування приповерхневих і об'ємних шарів кристалу, в тому числі шляхом дифузії атомів металів з плівок.

Дифузійне легування в даний час є найбільш поширеним і перспективним технологічним методом створення шарів з заданими властивостями, проте має істотний недолік - високу температуру процесу ($1350\div 1550$ К для кремнію, $1050\div 1150$ К для германію) [1-3].

При проведенні високотемпературних процесів дифузії в кристалах, необхідних для введення електрично активних і рекомбінаційних домішок з розрахованою концентрацією на задану глибину, виникає велика кількість негативних явищ, таких як перерозподіл вже введеної домішки, дифузія фонових домішок на велику глибину, виникнення і зростання паразитних плівок, виникнення значних механічних напружень на гетерограніцях і багато інших. Крім того, при високих температурах різко ускладнюється контроль процесу введення домішок в локальні області кристала. Все це призводить до великого розкиду електрофізичних параметрів кристалів і структур на їх основі, зменшує їх стабільність і надійність, знижує відсоток виходу придатних приладів [4,5]. Тому завдання зменшення температури гетеродифузії представляє великий науковий і практичний інтерес.

З іншого боку, досить актуальною є проблема (особливо в мікроелектроніці, точному приладобудуванні, машинобудуванні) поліпшення

адгезії металевих плівок до різних поверхонь, що безпосередньо пов'язано з протіканням процесів масопереносу в системі плівка-підкладка. Ця проблема активно вирішується шляхом застосування різного виду впливів як на переносну поверхню, так і на саму металеву плівку (в процесі її осадження або після осадження). Відомі способи поліпшення адгезії плівок шляхом обробки високоенергетичними іонами аргону і азоту при їх осадженні [6] або після осадження, зокрема мідних плівок [7]. Розроблено спосіб поліпшення адгезії обложених мідних плівок до нижніх шарів шляхом іонного бомбардування з плазми зародкового шару міді [8]. Для поліпшення адгезії тонких плівок ефективно використовується плазмохімічна технологія і плазмова обробка. Наприклад в роботі [9] показано, що плазмохімічне стимулювання (з пара-ксиліт) покращує адгезію металевих плівок (Cu, Ta, Ti) в процесі їх нанесення до полімероподобної плівці, а в роботі [10] показано, що адгезія плівок нітриду кремнію поліпшується після їх обробки в плазмі O₂. Для поліпшення адгезії захисних плівок проводиться обробка в водневій плазмі [11] а також отжиг (при температурах близько 400 ° C) структур з металевими плівками в атмосфері молекулярного водню.

Для різкого зменшення загальної температури в технологічній системі може бути використано локальне стимулювання дифузії домішки в приповерхневих шарах твердого тіла. Для цієї мети ефективним представляється прискорення гетеродифузії під впливом атомарного водню (H). При рекомбінації атомів водню в молекули на поверхні твердих тіл виділяється порівняно велика енергія (4,5 еВ на один акт рекомбінації) [12], яка, в разі її передачі поверхневим домішковим атомам, може стимулювати дифузійні процеси в приповерхневих і об'ємних областях як металевих плівок, так і твердого тіла, на яке ці плівки нанесені.

Крім того, в останні роки зріс інтерес до взаємодії водню з металами і металевими плівками в зв'язку з завданнями водневої енергетики [13-16] і розробкою конструкційних і функціональних матеріалів [17-20].

Таким чином, дослідження процесів масопереносу в гетеросистемі металева плівка - тверде тіло, стимульованих впливом Н, представляє великий науковий інтерес і вимагає всебічного дослідження.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вивчення процесів масопереносу, що протікають в структурах кристалів германію і кремнію, легуваних різними домішками.

Практичне значення отриманих результатів визначається можливістю їх використання для оптимізації існуючих та розробки нових технологічних процесів створення гетероструктур метал-метал, метал-напівпровідник і напівпровідникових структур з р-п-переходами із застосуванням низькотемпературної обробки їх в атомарному водні.

1 МЕТОДИ СТИМУЛЮВАННЯ ДИФУЗІЇ.

1.1. РСД при рентгенівському опроміненні

Прискоренню дифузійних процесів в твердих тілах присвячена велика кількість робіт, що пов'язано з необхідністю зменшення температури введення домішок в кристали. Це дозволяє точно регулювати і контролювати режим розподілу домішок, вводити домішки в локальні області із заданою концентрацією, створювати енергозберігаючі технології, що є досить актуальним в даний час.

Для стимулювання дифузії домішок використовується вплив на тверде тіло як електромагнітного випромінювання (рентгенівського і оптичного), так і різного виду частинок (електронів, протонів, α -частинок, іонів, нейтральних радикалів). Механізми прискорення дифузії домішок при різних впливах можуть бути різними, в залежності від конкретної системи домішка - кристал, енергії і щільності потоку мікрочастинок, часу впливу.

До теперішнього часу проведено велику кількість експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню стимулювання дифузійних процесів в твердих тілах.

Дослідження, проведені в роботах [11,12], показали, що рентгенівське випромінювання може значно прискорювати дифузію домішок в твердих тілах.

Радіаційно-прискорене введення літію в кремній р-типу досліджувався в роботі [11]. Радіаційний дрейф відбувався при напружених між протилежними гранями зразків 500 і 200 В і температурах 200 і 300 К. Швидкість дрейфу літію і глибина його проникнення досліджувалася шляхом вимірювання вольт-ємнісних характеристик, величини струму короткого замикання при локальному висвітленні світловим зондом, а також шляхом фарбування кордону рп-переходу. Дрейф прискорювався м'яким рентгенівським

випромінюванням (установка УРС-70). Доза опромінення становила $2 \cdot 10^8$ Р. Значення рухливості для температур 300 і 200 К, отримані з вольтамперних вимірювань, дорівнювали $10\text{--}12$ і $2 \cdot 10\text{--}13$ $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$, з даних по фотозондовим характеристикам - $2 \cdot 10\text{--}11$ $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ і $4 \cdot 10\text{--}12$ $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$, що відповідає рухливості в неопромінених зразках при температурі 1100 К і 700 К. Таким чином показано, що рентгенівське випромінювання істотно збільшує рухливість літію в кремнії.

В роботі [12] вивчалася дифузія золота в кремнії під впливом рентгенівського випромінювання, максимальна доза якого не перевищувала $5 \cdot 10^8$ Р. Температура опромінення становила 300 К. Досліджувалися пластини кремнію n-типу, леговані фосфором ($X = 150 \div 200$ Ом $\cdot$ см), на поверхню яких Напилювана золото. Створювалися також золотокремнієві поверхнево-бар'єрних діоди на основі цього кремнію. Профіль розподілу золота в монокристалах і діодах визначався за допомогою нейтронноактиваційного аналізу шарів, знятих хімічним травленням. У дослідях з поверхнево-активними діодами контроль за дифузією домішки здійснювався шляхом вимірювання вольт-ємнісний і прямої гілки ВАХ, а також шляхом прояви р-п-переходу методом фарбування і відколу. В процесі напилення проникнення золота в обсяг складало $1/2$ мкм. У зразках, підданих рентгенівського опромінення, золото проникло на глибину 150/200 мкм. Розрахований коефіцієнт РСД при 300 К склав $D = 10\text{--}12$ $\text{см}^2 / \text{с}$, що відповідає термічної дифузії при 600 К.

1.2 Фотостимульовані дифузії

Фотостимульовані дифузії (ФСД) як метод прискорення термічної дифузії розглянута в роботах [13-19]. Суть методу полягає в тому, що при впливі випромінювання з довжиною хвилі, для якої напівпровідник є прозорим, поглинання світлової енергії відбувається, в основному, в плівці дифузанта, нанесеної на поверхню напівпровідника. У процесі опромінення плівка розігрівається і відбувається твердофазна дифузії лігатури в підкладку.

Обґрунтовується, що крім термічно збуджених фононів при опроміненні в результаті фотон-фононних процесів (через проміжні електронні стану) можуть виникати додаткові порушені фонони, які призводять до збільшення амплітуди коливань атомів. У цих умовах збільшується ймовірність їх міграції в кристал, що буде відбуватися або за вакансійних, або по міжвузольні механізми.

Можливе використання некогерентного [13-16] або когерентного (лазерного) випромінювання [17-20].

1.2.1. Вплив некогерентним випромінюванням.

Прискорення дифузії бору і фосфору в кремнії під дією імпульсного некогерентного випромінювання з інтенсивністю більше 100 Вт / см^2 і тривалістю імпульсу $0,16 \text{ с}$, що генерується ксеноновими лампами, досліджувався в роботі [13]. Температура зразків при опроміненні становила близько 1030 К . У результаті такого впливу помічено прискорення дифузії фосфору і бору в кремній.

В роботі [14] досліджувалася дифузія золота в кремній при імпульсній фотонній обробці. Зразки піддавалися імпульсній обробці некогерентним світлом ксенонових ламп потужністю випромінювання 300 Вт / см^2 і тривалістю $0,1 \text{ с}$. Золото дифундувати з шару завтовшки $0,2 \text{ мкм}$, напиляного на поверхню пластин. Профілі концентрації визначалися методом нестандартної ємнісний спектрометрії глибоких рівнів і мали аномальний характер (рис.2.1). На думку авторів, найбільш ймовірними механізмами є: а) механізм, заснований на розгляді Θ -спалахів в твердому тілі (короткочасне виділення в малому обсязі речовини надлишкової енергії атомів, отриманої ними від проникаючого випромінювання); б) електрон-фононних механізм розсіювання енергії на домішкових атомах.

Можливість фотостимульованої дифузії золота в кремнії під впливом лампи розжарювання досліджувалася в роботі [15]. Потужність випромінювання становила 340 Вт . На зразки кремнію р-типу, легованого бором з питомим опором $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, напилювана плівки золота ($0,1/0,3 \text{ мкм}$). Опромінення зразків проводилося з протилежного боку для виключення великих втрат світлового потоку в результаті відображення. Під час опромінення зразки охолоджувалися рідким азотом. Температура освітлюваної поверхні не перевищувала 120 К . Час обробки склало 30 і 50 годин. Контрольні зразки містилися при кімнатній температурі без освітлення. Після проведення дифузії проводилося послідовне зняття шарів в хімічних

травителях. Товщина знятого шару визначалася шляхом зважування до і після чергового сеансу травлення. Концентрація золота в знятому шарі визначалася шляхом вимірювання залишкової активності зразка після травлення. Для запобігання адсорбції золота поверхнею кремнію зразок промивали в «царській горілці». У контрольних зразках золото проникало в кремній не глибше, ніж на 1/1,5 мкм. У опромінених зразках наявність золота виявлено на глибині до 10 мкм. Ефективний коефіцієнт фотостимульованої дифузії склав 10-12 см² / с. Прискорення дифузії золота в кремнії в цьому випадку пов'язується авторами з порушенням хімічних зв'язків в околиці атома золота, що призводить до зниження потенційного бар'єру дифузії.

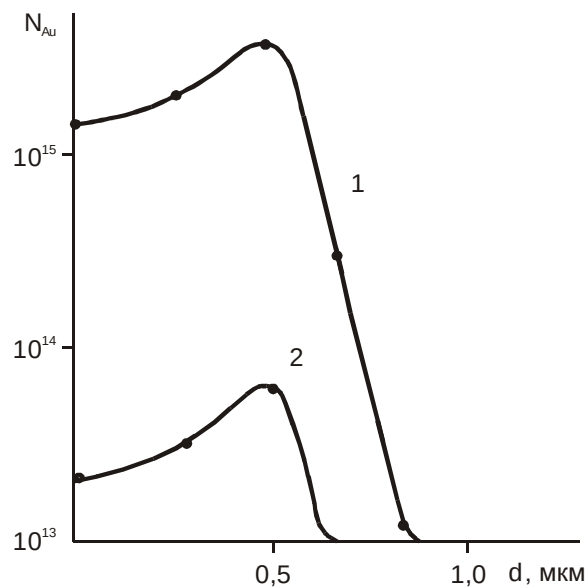


Рисунок 1.1 – Профілі концентрації центрів золота в n-Si (1)
і p-Si (2) після імпульсної фотонної обробки

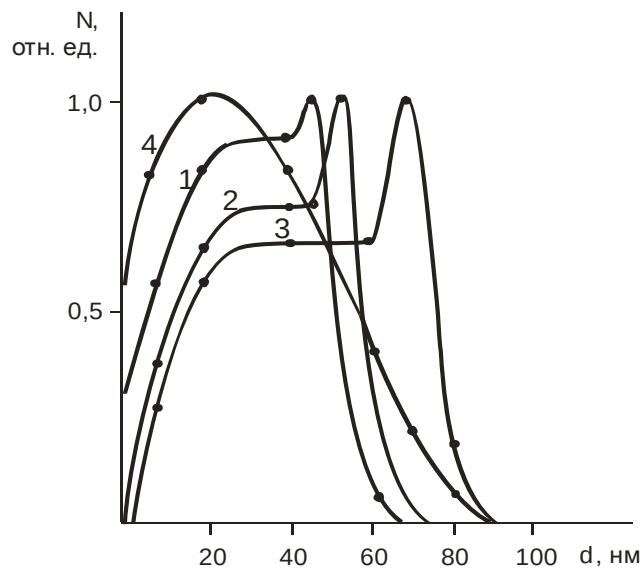


Рисунок 1.2 – Концентраційні профілі розподілу бору в кремнії під дією лазерної обробки.

Швидкість сканування лазерного променя, см / с: 1 - 0,167; 2 - 0,098; 3 - 0,066; 4 - однорідне опромінення всієї поверхні з щільністю потоку 400 Вт/см² хімічно) пластини n-InP с концентрацією носіїв $10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³, орієнтованих в площині (34), товщиною 0,5 мм, на поверхню яких методом вакуумного напилення наносилися плівки Zn товщиною 0,1 мкм. Опромінення структур проводили у вакуумній камері безперервним CO₂-лазером ($\lambda = 10,6$ мкм) потужністю 1 кВт рівномірно по всій поверхні зразків з часом впливу 1 с. Розподіл концентрації носіїв заряду в легуючих шарах визначалося методом вольт-ємнісних вимірювань. Отримані концентраційні профілі мали максимум не на поверхні, а на деякій глибині, яка залежить від часу впливу. Це пов'язується авторами з випаровуванням домішок в процесі легування. Максимальна концентрація носіїв заряду в легованих шарах ($2 \cdot 10^{18}$ см⁻³) відповідає значенню, характерному для низькотемпературних процесів дифузії Zn в InP.

Експериментальні результати лазерно-стимульованого дифузії («імплантації») атомів магнію в кремнії представлені в [21]. В якості вихідного

матеріалу використовувалися пластини p-Si (III) товщиною 1 мм з питомим опором $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ кОм} / \text{см}$. На поверхню попередньо хімічно оброблених і очищених пластин у вакуумі термічно напилюють плівки магнію товщиною близько 0,2 мкм. Після цього зразки з напилень боку піддавалися опроміненню сфокусованим променем неодимового лазера ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$), що працює в режимі вільної генерації (тривалість імпульсу порядку 0,4 с). Щільність енергії випромінювання вибиралася виходячи з оцінки температури нагріву поверхні зразка в залежності від енергії і часу впливу імпульсу лазера. Відтворюваність результатів, однорідність і ступінь легування сильно залежали від вибору джерела дифузії, температури дифузійного відпалу і швидкості охолодження після відпалу. Контроль типу провідності здійснювався з боку напилення плівки, який показав, що по всій площі пластин тип провідності змінився з p- на n-тип. Для виявлення характерних особливостей і переваг використовуваної тут лазерної технології були досліджені вольт-амперні (ВАХ) та вольт-фарадні характеристики (ВФХ), а також спектри термостимулювання струмів (ТСТ) кристалів кремнію з напилень магнієвої плівкою ($\text{Si} + \text{Mg}$), опромінених лазерним випромінюванням з різною щільністю енергії.

Розглянуті роботи [17-21] показали, що лазерне випромінювання може бути ефективно використано для формування легованих шарів на великій площі методом нерівноважної твердофазної дифузії домішок. Відносна простота методу, сумісність з вакуумними технологічними процесами, можливість уникнення тривалого високотемпературного нагріву матеріалу, а також висока відтворюваність параметрів легованих шарів зумовлюють перспективність застосування цього методу для виготовлення напівпровідникових структур.

1.3. Стимулювання дифузії домішок при опроміненні електронами

Опромінення твердого тіла електронами з високими енергіями може призводити до значного прискорення дифузії легуючих домішок.

В роботі [18] спостерігалось прискорення дифузії золота в кремнії. Використовувалися електрони з енергією 100 кеВ щільністю потоку $1,4 \cdot 10^3$ ат/см $\cdot$ с. Зразки опромінювалися при температурах 150 і 350 К. При впливі електронів з такою енергією спостерігалось значне проникнення золота в товщину зразків (до 15 мкм при інтегральному потоці $5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$). У контрольних зразках золото не проникало глибше, ніж на $1 \div 1,5$ мкм. Результати вимірювання профілю розподілу концентрації золота в кремнії привели до ефективних коефіцієнтів, рівним 10^{-10} см ^{2} /с (при 350 К) і 10^{-11} см ^{2} /с (при 150 К). З такою швидкістю звичайна теплова дифузія протікає при температурах 830 і 700 К, відповідно.

Перерозподіл бору в кремнії при опроміненні швидкими електронами досліджено в роботі [31]. Опромінення кристала проводилося електронами з енергією вище порога дефектоутворення. У пластинах кремнію дифузією бору (1300÷1500 К) створювався р-п-перехід з глибиною залягання від 0,3 до 110 мкм. Опромінення здійснювалося електронами з енергією 3,2 МеВ (мікротрон) і електронами з енергією 1,8 МеВ (ван-де-Грааф). В обох випадках щільність струму склала близько 1 мкА / см ^{2} , а інтегральна доза - 10^{17} см $^{-2}$. Відмінності в дії імпульсного і постійного пучків не було. Одночасно опромінювалися два зразка, розташованих так, що пучок електронів одного з них був спрямований по градієнту до концентрації, а для іншого - проти градієнта. Опромінення проводилося при температурах, близьких до кімнатних. Опромінені зразки відпалювали при 973 К протягом 30 хвилин. Автори припускають, що прискорення дифузії, можливо, йде за рахунок утворення пар Френкеля. Реакції за участю вакансій і міжвузлових атомів призводять до зростання концентрації міжвузольні бору, який захоплюється в

напрямку пучка «фононою вітром» до тих пір, поки не зустрине вакансію і не займе вузол, де його положення більш стабільно, і де він активний.

Дослідженню дифузії бору в кремнії при опроміненні електронами з енергією до 950 кеВ присвячена робота [29]. Щільність струму електронів становила 1 мкА/см², доза - 10¹⁷ см⁻². Після опромінення проводився відпал зразків при 973 К протягом 30 хв. Вимірювання розподілу концентрації бору в кремнії проводилося методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВИМС) з похибкою не більше 2÷3%, що, за оцінкою авторів, значно менше похибки електричних методів вимірювання концентрації. Механізм прискорення дифузії зв'язується з генерацією великої кількості надлишкових вакансій в процесі електронного опромінення.

Перерозподіл дефектів в кремнії при опроміненні електронами в присутності електричного поля досліджувався в роботі[30]. Опромінювалися зразки кремнію, леговані бором ($\rho = 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) і фосфором ($\rho = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) з різних сторін. Опромінення електронами з енергією 335 і 350 кеВ проводилося з боку області р-типу на імпульсному прискорювачі з параметрами: інтенсивністю в імпульсі $I = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ з періодом імпульсів $t = 2 \text{ мкс}$, тривалістю імпульсів $At = 330$, температурою 330 К. В р-п-структурі при опроміненні створювалися зворотні напруги $U = 0,5, 20, 290 \text{ В}$. Методом подвійний ізотермічної релаксації досліджувалися профілі розподілу А-центрів (комплекс вакансія - кисень). Помічено вплив електричного поля на швидкість введення А-центрів, яке пояснюється зміною часу життя і дрейфовою довжини вакансій при різній напруженості електричного поля.

В роботі [31] досліджувався вплив електронного опромінення на дифузію срібла в кремнії. Срібло наносилось на поверхню зразків кремнію (марки КДБ-10 з орієнтацією / 111 /) методом електрохімічного осадження з розчину азотнокислого срібла. Опромінення зразків проводилося на повітрі. Енергія електронів при опроміненні склала 900 кеВ, щільність струму пучка -

5 мкА / см². Розподіл концентрації домішки по глибині визначалося методом мічених атомів шляхом вимірювання залишкової активності зразків при послідовному знятті шарів (рис.2.3). Характерною особливістю отриманих результатів є наявність в приповерхневої області зразків домішки з концентрацією, що значно перевищує межу її розчинності в кремнії при температурах експерименту. Це пояснюється авторами або збільшенням розчинності домішки за рахунок генерації надлишкових вакансій, або утворенням сполук домішки з кремнієм. На думку авторів, отримані експериментальні дані свідчать на користь вакансионного механізму прискорення дифузії при опроміненні.

Прискорення дифузії срібла в селеніді свинцю досліджено в роботі [32]. Використовувалися кристали PbSe n-типу з концентрацією носіїв заряду близько $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Опромінення зразків електронами проводилося на прискорювачі ДТЦ-1В. Пучок електронів виводився на повітря. Енергія електронів становила 250÷950 кєВ, щільність потоку - $3 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, час опромінення - $3 \cdot 10^2 \div 3 \cdot 10^4 \text{ с}$. Опромінення проводилося при температурах в діапазоні 283÷773 К, температура контролювалася в процесі опромінення термопарою. Розподіл срібла досліджувався на спектрометрі з Ge-детектор з аналізом спектра на багатоканальному аналізаторі. Чутливість методу становила $3 \cdot 10^{11}$ атомів срібла. Встановлено, що прискорення дифузії опроміненням швидкими електронами з енергією 900 кєВ максимально при низьких температурах - порядку кімнатної.

При температурах вище 473К дифузія стає чисто теплової. Інтенсивність прискорення дифузії визначається тільки дозою і температурою зразків при опроміненні. Механізм прискорення зв'язується з генерацією вакансій при електронному опроміненні.

До переваг РСД слід віднести:

а) низькі температури проведення процесу (573÷773 К);

- б) відсутність порушень кристалічної структури;
- в) параметри одержуваних напівпровідникових структур слабо залежать від температури і визначаються характеристиками радіаційного випромінювання;
- г) висока контрольованість і відтворюваність; д) сумісність з вакуумними технологічними процесами .

Основний недолік РСД - необхідність високотемпературного відпалу радіаційних дефектів, що генеруються в підкладці налітає частинками [35-38].

1.4. Стимулювання дифузії під дією α -частинок

Дослідження самодифузії кадмію при опроміненні α -частинок CdS приведено в роботі [12,13]. Опромінення проводилось α -частинками з енергією 5,15 МэВ, інтенсивність пучка становила $3 \cdot 10^6$ см⁻²/с. Доведено дози при α -опроміненні до 10^7 Р не приводило до радіаційним змін поверхні кристалу.

При одночасному з α - опроміненням впливі рентгенівських або γ -променів на облученому ділянці спостерігалися інтенсивні радіаційні зміни. На поверхню з обсягу виділявся Cd. Таким чином, в даних умовах має місце активізована випромінюванням самодифузія Cd в CdS. Процес дифузії, на думку авторів, можна уявити що складається з двох етапів: активізована дифузія до дислокацій і далі дифузія уздовж дислокацій. З експериментальних даних визначено значення самодифузії Cd в CdS, рівне $10^{-12} \div 10^{-11}$ см⁻²/с, що відповідає тепловій дифузії в кристалах при температурі 780÷880 К.

1.5. Протонно-стимульована дифузія

1.5.1. Перерозподіл легуючих домішок в кристалах при високотемпературному протонному опроміненні.

Шляхом термодифузії бору, фосфору і галію створювалися р-п-переходи в кремнії. Потім зразки опромінювалися високоенергетичними протонами з енергією 300÷1000 кЕВ при різних температурах від 873 до 1473 К. Це призводило до збільшення глибини залягання рп-переходу, яке не могло бути пояснено механізмом термічної дифузії.

В роботі [16] досліджено перерозподіл бору в зразках кремнію, підданих опроміненню протонами з енергією 40 кеВ. Щільність струму становила 0,25 мкА/см², температура зразків - 920 К, час опромінення - 40 хв. Досліджувалися пластини кремнію КЕФ-5, попередньо леговані бором шляхом термічної дифузії. Зміни профілю бору, ініційовані радіаційно-стимульованої дифузії, визначалися шляхом порівняння з

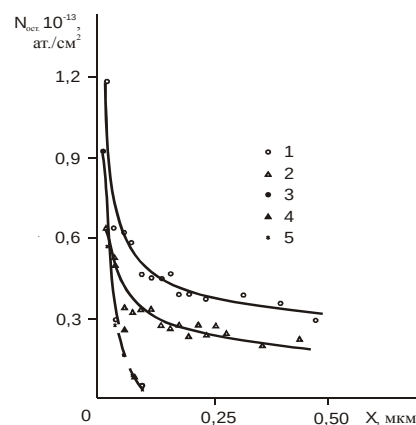


Рисунок. 1.3 – Залежність величини залишкової активності опромінених (1,2) і контрольних (3-5) зразків від сумарної товщини знятих шарів. Час опромінення при температурі 350 ° С: 1 - 180 хв; 2 - 90 хв.

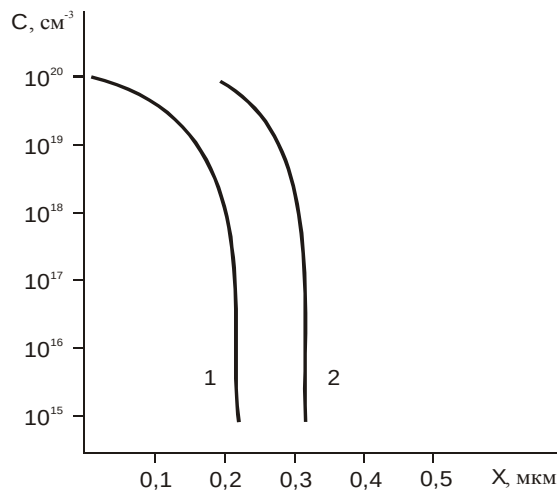


Рисунок . 1.4 – Концентраційні профілі бору в кремнії після бомбардування протонами з енергією 10 кеВ:
 1 - час бомбардування 30 хв;
 2 - - " - 60 хв.

Виявлено, що протонна бомбардування при температурі $973 \div 1273 \text{ K}$ кремнієвих р-п-переходів, створених теплової дифузією домішок III і V груп, призводить до зміщення р-п-переходу [26]. Для пояснення отриманих даних використовувалася вакансійних модель протонно-стимульованої дифузії (ПКД) [27], яка передбачає, що генерація радіаційних вакансій протонним пучком здатна посилити дифузію домішок заміщення, оскільки в кремнії при температурах $873 \div 1273 \text{ K}$ фактором, що обмежує швидкість дифузії, є саме швидкість генерації дефектів, а не відносно швидке переміщення радіаційних вакансій.

В роботі [28] було показано, що після ПКД профілі розподілу домішок, виміряні методом ВІМС, мають один або кілька екстремумів. Це пояснює модель, що враховує висхідну дифузію домішки, і двухпотокова модель ПКД. Дослідження, виконані в роботі [29], показали, що аномалії в розподілі домішок можна пояснити аномальною концентрацією вакансій, які генеруються в результаті впливу протонів.

Для формування яскраво виражених максимумів на концентраційних профілях розподілу домішки (КПРП) в рамках цієї моделі необхідно, щоб рівноважна концентрація радіаційних вакансій перевищувала 10^{17} см^{-3} . Ця величина є аномально великий, оскільки навіть при температурах теплової дифузії $1000 \div 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрація вакансій в кремнії не перевищує 10^{15} см^{-3} . Проведений теоретичний аналіз дозволив оцінити внесок кожного з механізмів протонно-стимульованої дифузії (ПКД) і адекватно інтерпретувати експериментальні дані.

Встановлення природи ПКД дозволило розробити методи її ефективного використання. Головне достоїнство ПКД - можливість створення складних профілів розподілу домішок, які неможливо формувати іншими методами.

1.5.2. Дифузія домішок в попередньо опромінений кристал.

Характерна особливість даного виду протонно-стимульованої дифузії полягає в тому, що процеси генерації радіаційних дефектів, відповідальних за ПКД, і процеси переміщення домішки рознесені в часі. При проведенні такого виду ПКД монокристали напівпровідника опромінюються при температурах, близьких до кімнатних, після чого проводиться теплова дифузія в опромінений матеріал. В роботі [13] показано, що наявні експериментальні дані можуть бути описані в наближенні вакансионного механізму дифузії, відповідно до якого домішка, нанесена на поверхню кристала після його опромінення, переміщається по вакансіях, що генерується в ході відпалу складних радіаційних дефектів. Поверхня в цьому розрахунку вважалася стоком для вакансій.

Уявлення про дифузії домішок в попередньо опромінений кристал виявилися вельми ефективними і для пояснення експериментальних даних по початкового етапу низькотемпературного відпалу іонно-імплантованих шарів кристалів [14]. Відхилення форми профілів розподілу домішки від

гаусом можна пояснити, припустивши, що в початковий момент відпалу на дифузію домішок заміщення сильно впливає генерація вакансій, що утворюються при розпаді вакансійних комплексів.

1.6. Перерозподіл домішок під впливом H_2^+

Перерозподіл дифузії фосфору в германій під впливом H_2^+ досліджено в роботі [15]. Використовувалися кристали германію, попередньо леговані іонами фосфору з енергією 100 кеВ і дозою $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при кімнатній температурі. Опромінення іонами H_2^+ з енергією 600 кеВ проводилось при температурі 673, 773 і 873 К, і з енергією 1000 кеВ при 873 К. У всіх експериментах щільність струму H_2^+ становила 1 мкА/см^2 . Час опромінення - 2 години. Розрахований коефіцієнт РСД при 873 К дорівнював $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, що еквівалентно коефіцієнту дифузії при температурі 1220 К.

В роботі [16] експериментально виявлено перерозподіл іонно-впровадженого в кремній фосфору. Зразки кремнію р-типу КДБ-10 легованих іонами фосфору з енергією 1000 кеВ, дозою $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Напрямок опромінення - / 111 /. Опромінення іонами водню проводилося на прискорювачі ван-де-Грааф при температурі зразків 1173 К. Щільність струму - 4 мкА/см^2 , час опромінення - 1 час. Отримані результати наведені на рис.2.6.

Перерозподіл домішок в обох роботах зв'язується з взаємодією домішки з радіаційними дефектами типу пар Френкеля, що вводяться в кристал опроміненням. Результати цих робіт вказують на можливість керування формою концентраційного профілю домішки. При цьому леговані шари з р-п-переходами на глибині в кілька мікрометрів утворюються при більш низькій температурі в порівнянні з звичайно застосовується при дифузійних процесах.

1.7. Прискорення дифузії під впливом плазми

Вивченню стимулювання дифузії домішок в процесі впливу плазми на тверде тіло.

Дифузія фосфору в кремній, стимульована іонно-плазмовою обробкою, досліджувалася в роботі [16]. Обробка проводилася при тиску аргону $2,4 \cdot 10^{-2}$ Па і температурі пластин 773 К. У процесі обробки до пластин кремнію прикладався прискорює потенціал 200÷300 В. Щільність іонного струму на пластинах становила 2 мА/см², час обробки - 10 хв. Коефіцієнт дифузії фосфору в кремній при іонно-плазмовій обробки склав величину порядку $1,2 \cdot 10^{-10}$ см²/с, набагато перевищує значення рівноважного коефіцієнта дифузії при 773 К, що становить 10^{-24} см²/с.

В роботі [18] отримані результати щодо прискорення дифузії бору в кремній після бомбардування низькоенергетичними іонами аргону. Тиск аргону в вакуумній камері було близько 10^{-2} Па. Енергія іонів аргону, одержуваних в такій плазмі, була близько 200 еВ. Прискорює потенціал подавався безпосередньо на оброблювану кристал. Обробка здійснювалася в ізотермічному режимі при температурі кремнієвих пластин 673, 773 і 873 К. Щільність іонного струму на пластину становила 2 мА/см². Обробка тривала від 10 до 30 хв. Після іонно-плазмової обробки на досліджуваних пластинах методом вимірювання опору розтікання на косому шлифе контролювався концентраційний профіль електрично активного бору. Розрахований за експериментальними даними коефіцієнт дифузії, прискореної іонно-плазмовою обробкою, знаходився в межах $2 \cdot 10^{-11} \div 3 \cdot 10^{-13}$ см²/с. Коефіцієнт термічної дифузії в кремній для 733 К дає величину порядку 10^{-23} см²/с.

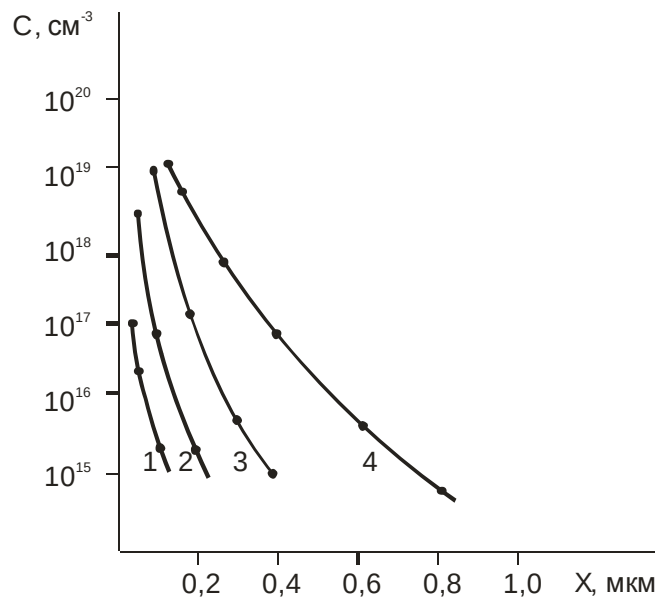


Рисунок. 1.5 – Концентраційні профілі бору після бомбардування протонами 20 кеВ. Час обробки:
1 – 15 хв; 2 – 30 хв; 3 – 60 хв; 4 – 120 хв.

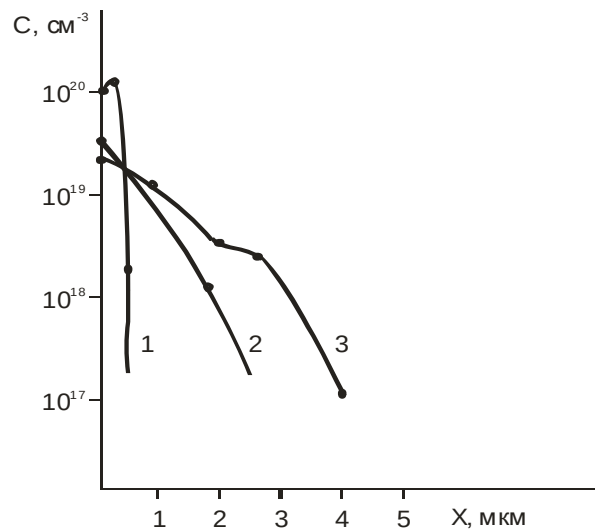


Рисунок. 1.6 – Концентраційні профілі фосфору в кремнії після бомбардування H_2^+ :
1 – не оброблений зразок;
2 – оброблений з енергією 1 МэВ;
3 – “- 500 кэВ.

На думку авторів цих робіт, переважаючим процесом при іонно-плазмової обробки напівпровідника в даних умовах є бомбардування кристала низькоенергетичними іонами аргону. Іонне бомбардування супроводжується генерацією вакансій і атомів в междоузлиях в шарі товщиною близько 5 нм. Концентрація цих дефектів є надмірною по відношенню до термічно рівноважної. Оскільки вакансії в кремнії мають енергію активації меншу, ніж межузельні атоми, то вони інтенсивно мігрують в обсяг кристала при збільшенні температури до 670-870 К. Збагачення приповерхневого шару кремнію вакансіями значно прискорює дифузію бору в обсяг, так як атоми бору дифундують в кремній і германій по вакансійних механізмі.

1.8. Прискорення дифузії під впливом атомарного водню

У розглянутих вище методах прискорення дифузії домішок в твердих тілах використовуються електромагнітне випромінювання з великою щільністю енергії або високоенергетичні частинки з енергією від одиниць MeV (при опроміненні α -частинками) до сотень eV (при впливі плазми). При цьому, поряд зі стимулюванням дифузії домішок, інтенсивно протікає процес дефектоутворення, аж до повної аморфизації опромінених шарів. Тому після такої обробки, як правило, необхідний отжиг при температурах порядку $700 \div 800$ K.

У роботах помічена гетеродиффузія при температурах, близьких до кімнатної, стимульована дією атомарного водню теплових енергій. В результаті реакції рекомбінації атомів водню в молекули, що протікає на поверхні твердого тіла (каталізатора), виділяється енергія близько 4,5 eV. Це може призводити до прискорення дифузійних процесів в приповерхневих шарах кристала.

Ефект стимулювання дифузії під впливом атомарного водню виявлено в системі мідь-германій. Досліджувався вплив впливу атомарного водню на кристали германію n-типу з об'ємним опором $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ і $15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ з щільністю дислокацій 10^2 см^{-2} і орієнтацією поверхні / 111 /; p-типу з об'ємним опором $0,2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ з щільністю дислокацій 10 см^{-2} і орієнтацією поверхні / 111 /. На полірованій поверхні пластин наносилися тонкі плівки Si товщиною $0,1 \div 0,5$ мкм. Нанесення плівок проводилося методом термічного випаровування у вакуумі на установці ВУП-2КУ4.2, в вакуумі не гірше 10^{-2} Па. Таким чином підготовлені кристали піддавалися впливу атомарного водню.

Атомарний водень отримували шляхом дисоціації молекулярного водню під дією високочастотного розряду, створюваного генератором високої частоти УВЧ-66 потужністю 70 Вт і частотою 40,68 МГц. При цьому в

реакторі запалювалася плазма, в якій молекулярний водень частково розкладався на атомарний водень. Таким чином, в робочу камеру установки надходила атомарно-молекулярна суміш. Температура зразків вимірювалася хромель-копелеві термопарою, яка закріплювалася на їх поверхні. У процесі впливу атомарним воднем температура кристалів не перевищувала 330 К.

Робоча камера представляла собою Т-образну трубку, на двох симетричних кінцях якої розташовувалися дві однакові реакційні камери: одна для розміщення зразків, інша - для вимірювання концентрації

Н-атомів. Обсяг реакційної камери, де розташовувався зразок, дозволяв обробляти одночасно тільки один кристал з максимальною площею 10x10 мм. Через малі розміри реакційної камери неможливо було домогтися однорідності концентрації в робочому обсязі, тому що атоми водню рекомбінували на стінках камери.

Кристали германію з плівками міді піддавалися впливу атомарного водню протягом різного часу: від декількох хвилин до декількох годин. Зразки контролювалися тільки шляхом вимірювання поверхневого опору R_s 4-х зондовим методом (рис.1.7). При цьому на першому етапі було помічено збільшення R_s оброблюваних зразків (до R_s , відповідного зразка германію, на який плівка Cu НЕ Напилювана), що зв'язується з розпиленням плівок міді під впливом атомарного водню. Подальше збільшення поверхневого опору пояснюється впровадженням атомів міді в германій і перекомпенсацією приповерхневих областей n-типу, тому що мідь в германії є при кімнатних температурах акцепторною домішкою. Зменшення R_s на наступному етапі пов'язується з розпиленням шарів германію, легованих міддю.

Дослідження розподілу міді в зразках проводилося тільки шляхом вимірювання об'ємної опору однозондовим методом (опору розтікання). Отримано три кривих розподілу міді в приповерхневих шарах германію при загальному часу обробки зразків в Н 20, 25 і 30 хв (рис.1.8). Знайдено

усереднене значення коефіцієнта дифузії, яке досягає значення $2,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, що відповідає термічній дифузії міді в германії при температурі близько 920 К. Припущено, що таке помітне прискорення дифузії під впливом атомарного водню пов'язане зі зміною механізму дифузії міді з вакансионного (який протікає при температурах експерименту в процесі термічної дифузії) на междоузельний, який реалізується в звичайних умовах тільки при температурах понад 1000 К, а також з механізмами прискорення гетеродифузії, пов'язаними з впливом електричного поля й потоку фононів з поверхні в об'єм кристала ("фононного вітру"). Висловлено припущення про можливість протікання низькотемпературної гетеродифузії в інших системах.

Однак, виконані дослідження не дозволили мати повну картину що протікають при цьому процесів внаслідок недостатнього обсягу експериментів, тому що вони обмежувалися рамками тільки електричних вимірювань (4-х зондовий метод, метод вимірювання опору розтікання), які дозволяють досліджувати тільки електрично активну домішку. Крім того, для підтвердження ефекту прискорення домішок в кристалах під впливом енергії, що виділяється в результаті екзотермічної хімічної реакції, що протікає на поверхні твердого тіла, необхідні дослідження цього явища в інших системах.

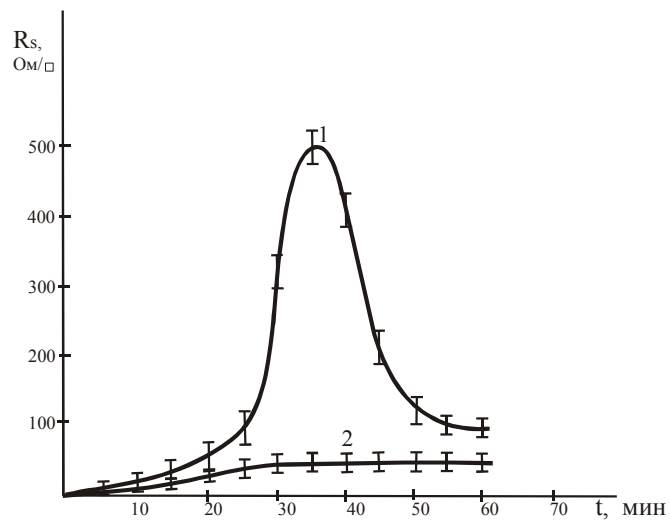


Рисунок 1.7– Зміна поверхневого опору кристалів Ge з плівками міді в процесі обробки в атомарному водні:
1 - кристали n-Ge; 2 - кристали p-Ge.

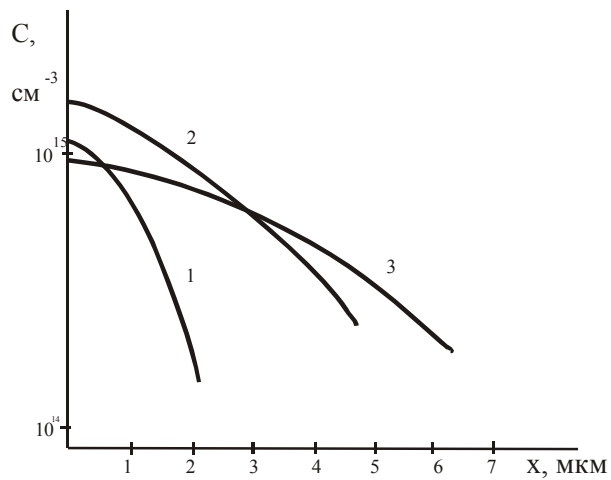


Рисунок 1.8 – Розподіл електрично активної міді в кристалах Ge, оброблених в атомарному водні різного часу:
1 – 20 хв;
2 – 25 хв;
3 – 30 хв.

1.9. Висновки

До теперішнього часу проведено велику кількість експериментальних і теоретичних робіт по стимулюванню дифузійних процесів в твердих тілах. Для стимулювання дифузії домішок використовується вплив на тверде тіло як електромагнітного випромінювання (рентгенівського і оптичного), так і різного виду частинок (електронів, протонів, α -частинок, іонів, нейтральних радикалів). Ефективність стимулювання при цьому сильно залежить від параметрів і режимів відповідного впливу. Механізми прискорення дифузії домішок при різних впливах можуть бути різними, в залежності від конкретної системи домішка - кристал, енергії і щільності потоку мікрочастинок, часу впливу.

Для експериментального дослідження профілів розподілу дифундируючих домішок і контролю дифузії використовуються різноманітні методи:

- вимір вольт-ємнісних характеристик діодних структур;
- вимір вольтамперних характеристик діодних структур;
- прояв р-п-переходу методом фарбування;
- пошарове зняття приповерхневих шарів і вимір питомої опору;
- вимірювання опору розтікання на косому і сферичному шлифах;
- спектроскопія вторинних іонів;
- вторинна іонна мас-спектрометрія;
- спектрометрія термостимульованная струмів;
- метод мічених атомів
- оптична спектрометрія;
- метод подвійний ізотермічної релаксації.

Ефекти стимулювання дифузії різного виду впливами виявлені, в основному, в напівпровідникових кристалах, тому що останні можна досліджувати електричним, електрофізичними і оптичними методами.

Отримані профілі розподілу домішки в кристалах в результаті стимульованої дифузії можуть являти собою звичайне розподіл і описуватися erfc -функцією (наприклад, профілі золота в кремнії, отримані в результаті лазерного впливу) або мати помітне відхилення від нормального розподілу: максимум не на поверхні, а на деякій глибині, яка залежить від часу впливу (зв'язується з випаровуванням домішок в процесі легування, наприклад, випадок впливу лазерної обробки на дифузію цинку в фосфід індію); наявність в приповерхневої області зразків домішки з концентрацією, що значно перевищує межу її розчинності в монокристалі при температурах експерименту (зв'язується зі збільшенням розчинності домішки за рахунок генерації надлишкових вакансій або утворенням з'єднань домішки з кремнієм, наприклад, випадок впливу електронного опромінення на дифузію срібла в кремнії).

Коефіцієнти стимульованої дифузії (розраховані з експериментально отриманих профілів розподілу) мали, як правило, значення, значно перевищують значення при термічній дифузії при температурі експериментів (наприклад: розрахований коефіцієнт стимульованої дифузії золота в кремнії за допомогою рентгенівського опромінення при 300 K дорівнює $D \sim 10^{-12}$ см²/с, що відповідає термічній дифузії при 600 K; в умовах лазерної обробки коефіцієнт дифузії золота для n-кремнію склав $(1,2 \div 1,4) \cdot 10^{-6}$ см²/с, а для p-кремнію - $(2,4 \div 2,8) \cdot 10^{-6}$ см²/с, що перевищує коефіцієнт дифузії Au в Si, отриманий при термічній дифузії (1453 K) на два порядки; розрахований за експериментальними даними коефіцієнт дифузії бору в кремнії, прискореної іонно-плазмовою обробкою, знаходився в межах $2 \cdot 10^{-11} \div 3 \cdot 10^{-13}$ см²/с, а коефіцієнт термічної дифузії бору в кремній (при температурі обробки 733 K) дає величину порядку 10^{-2} см²/с; з експериментальних даних визначено значення самодифузії Cd в CdS при впливі α -частинок, що дорівнює 10^{-

$12 \div 10^{-11} \text{ см}^{-2}/\text{с}$, що відповідає теплової дифузії в кристалах при температурі $T=780 \div 880 \text{ K}$).

У деяких випадках встановлено, що прискорення дифузії максимально при низьких температурах - порядку кімнатної (наприклад, при стимулюванні дифузії срібла в селеніді свинцю опроміненням швидкими електронами з енергією 900 кеВ при температурах вище 473 К, дифузія стає чисто теплової).

Механізми прискорення дифузії домішок при різних впливах можуть бути різними, в залежності від конкретної системи домішка - кристал, енергії і щільності потоку мікрочастинок, часу впливу. Не виключається протікання декількох механізмів одночасно. При цьому можуть протікати механізми, пов'язані з:

- процесами дефектоутворення: генерації надлишкових вакансій (наприклад, в процесі електронного та протонного опромінення, іонно-плазмової обробки); освіти пар вакансія - междоузельний атом (в процесі електронного та протонного опромінення, іонно-плазмової обробки); генерації дислокацій (вплив α -частин);
- наведенням великих механічних напружень (наприклад, при лазерному впливі);
- виникненням великого градієнта температури (лазерний вплив);
- впливом електричного поля (електронне опромінення);
- уявленням про Θ -спалаху в твердому тілі (короткочасне виділення в малому обсязі речовини надлишкової енергії атомів, отриманої ними від проникаючого випромінювання (лазерне, некогерентного і оптичне опромінення));
- генерацією фононів і захопленням домішки "фононою вітром" (лазерне і електронне опромінення);
- протіканням фотон-фононних процесів (через проміжні електронні стану), коли можуть виникати додаткові порушені фонони, що

призводять до збільшення амплітуди коливань атомів (лазерне опромінення);

- порушенням хімічних зв'язків в околиці атома золота, що призводить до зниження потенційного бар'єру дифузії.

У розглянутих вище методах прискорення дифузії домішок в твердих тілах використовуються електромагнітне випромінювання з великою щільністю енергії або високоенергетичні частинки з енергією від одиниць меВ (при опроміненні α -частинками) до сотень еВ (при впливі плазми). При цьому, поряд зі стимулюванням дифузії домішок, інтенсивно протікає процес дефектоутворення аж до повної аморфизації опромінених шарів. Тому після такої обробки, як правило, необхідний отжиг при температурах порядку $700 \div 800$ К.

Ефект стимулювання дифузії під впливом атомарного водню виявлено в системі мідь-германій. Припущено, що помітне прискорення дифузії в цій системі під впливом атомарного водню пов'язане зі зміною механізму дифузії міді з вакансионного (який протікає при температурах експерименту під час термічної дифузії) на межузельний, який реалізується в звичайних умовах тільки при температурах понад 1000 К, а також з механізмами прискорення гетеродифузії, пов'язаними з впливом електричного поля і «фононного вітру».

Однак, виконані в системі Cu-Ge дослідження не дозволили мати повну картину що протікають при цьому процесів внаслідок недостатнього обсягу експериментів, так як вони обмежувалися рамками тільки електричних вимірювань (4-х зондовий метод, метод вимірювання опору розтікання), які дозволяють досліджувати тільки електрично активну домішку. Крім того, для підтвердження факту прискорення домішок в кристалах під впливом енергії, що виділяється в результаті екзотермічної хімічної реакції, що протікає на поверхні твердого тіла, а також для практичного використання даного явища необхідні його дослідження в інших системах.

2 ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ПРОТІКАЮТЬ НА ПОВЕРХНІ І В ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ТВЕРДОГО ТІЛА ПІД ВПЛИВОМ АТОМАРНОГО ВОДНЮ

2.1 Рекомбінація радикалів на поверхні твердих тіл

Явище рекомбінації атомів на поверхні твердих тіл помічене давно [11,12]. Перші роботи з люмінесценції з післясвітінням в атмосфері азоту при малих тисках в електричному розряді були зроблені ще на початку минулого сторіччя [11,12]. При цьому було виявлено, що при внесенні металевої проби в «активний газ», остання нагрівалася. Подібні технічні ефекти спостерігаються також в атмосфері водню й кисню. Пізніше було з'ясовано, що розігрів речовин у присутності «активних газів» обумовлений протіканням на їхній поверхні реакції рекомбінації атомів цих газів у молекули [13–23].

У процесі рекомбінації виділяється значна енергія. Так при утворенні молекул H_2 , O_2 , N_2 виділяється 4,48; 5,12; 9,76 еВ відповідно [24]. Більша її частина йде на розігрів твердого тіла. Інша енергія може передаватися електронній системі, стимулюючи різні ефекти.

2.2 Механізми рекомбінації

Розглянемо процес протікання рекомбінації радикалів за участю поверхні твердого тіла. Першою ланкою тут є хемосорбція. Можливі два різних механізми рекомбінації радикалів [25]:

Радикал R адсорбується на поверхні ґратки L:



у цьому ж місці адсорбується інший радикал, взаємодіючи з першим:



Потім, що утворилася молекула, десорбується:



Тут L^* – символ збудженого стану, що з'явився в результаті передачі енергії рекомбінації гратці кристала. Ця енергія може бути передана кристалічній гратці або електронній підсистемі твердого тіла.

Адсорбовані в різних місцях радикали мігрують по поверхні й при зустрічі рекомбінують:



молекула, що утворюється, десорбується:



Процес рекомбінації по першому механізму (механізму Райдила) іде з деякою енергією активації, різної для різних поверхонь [26]. Енергія активації в більшості випадків мала (0–0,1 еВ). Цей механізм є переважним. Процес рекомбінації по другому механізму (механізм Хіншельвуда) вимагає звичайно більшої енергії активації й протікає звичайно лише при підвищених температурах.

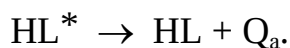
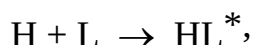
Велике значення в процесах рекомбінації має кристалічна активність поверхні. Ще Бонгеффер [28] відзначав більшу каталітичну активність до рекомбінації атомарного водню поверхонь металів (особливо Cu). У деяких випадках присутність невеликих кількостей металу в каталізаторі сильно збільшує каталітичну активність поверхні. Наприклад, 10^{-8} м срібла легко

виявляється по різкому збільшенню каталітичної активності малоактивної поверхні. Порівняно високою каталітичною активністю до реакції рекомбінації володіє германій [29].

2.3 Виділення енергії на поверхні твердого тіла

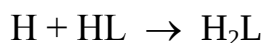
Під впливом атомів водню з газової фази на поверхню твердого тіла протікає екзотермічна реакція. При цьому частина енергії, що виділяється, несеться молекулою, що утворилася, водню, але більша частина передається твердому тілу.

Взаємодія атомарного водню з поверхнею твердого тіла протікає в такий спосіб [29]. На першому етапі атом водню адсорбується на поверхневому атомі L з утворенням збудженого стану HL^* , що релаксує з виділенням енергії



Енергія адсорбції Q_a становить $2 \div 2,5$ еВ залежно від енергетичного стану атома L на поверхні [30].

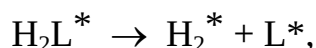
В цьому ж місці адсорбується інший атом водню й взаємодіє з першим (механізм Райдила) [26]



Можливий механізм рекомбінації двох адсорбованих атомів водню, які мігрують по поверхні, і при зустрічі рекомбінують (механізм Хіншельвуда) [26]

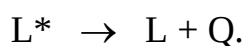


Потім молекула, що утворилась, десорбує, несучи частину енергії, що виділяється:



де L^* – символ збудженого поверхневого стану, що з'явився в результаті передачі енергії рекомбінації гратці кристала.

Збуджений поверхневий стан L^* релаксує з виділенням енергії



Енергія Q , що виділяється на другому етапі, визначається в такий спосіб

$$Q = Q_p - Q_a - Q_{H_2}$$

де Q_p – енергія рекомбінації H у H_2 ; Q_{H_2} – енергія, що виноситься десорбованою молекулою H_2 .

За оцінкою [31, 32] Q становить порядку $1,5 \div 2$ еВ.

Механізми передачі й релаксації енергії адсорбції й рекомбінації атомів водню через електронну підсистему твердого тіла розглянуті в роботах [33–35]. Відзначено, що в зоні виділення енергії взаємодії виникають локальні коливальні стани, які релаксують шляхом випускнення фононів [36–39].

2.4 Фононні й дифузійні процеси в «активній» приповерхневій зоні

Час виділення енергії хімічної взаємодії атомів водню $\tau \sim 10^{-10}$ з (час обмінної взаємодії) [29, 31, 33], тому механізм виділення й дисипації енергії укладається в уявлення про Θ -спалах [32]. Оскільки температура в області Θ -спалаху досить велика (порядку температури плавлення матеріалу), те це приводить до збільшення інтенсивності процесу дефектоутворення.

Підвищена дефектність і висока локальна температура в області рекомбінації утрудняють відвід тепла. При цьому зростає роль багатофононних процесів.

Час релаксації для поздовжніх і поперечних фононів, що генеруються в результаті рекомбінації Н, можна оцінити з виразів :

$$\tau_{II}^{-1} = \frac{\nu_3}{L_C} + J\omega^4 + BT^3\omega^2 \quad - \text{ для поздовжніх фононів,}$$

$$\tau_I^{-i} = \frac{\nu_3}{L_C} + J\omega^4 + yT^4\omega + \frac{z\omega^2}{sh\left(\frac{h\omega}{kT}\right)} \quad - \text{ для поперечних фононів.}$$

Параметри В, J, у, z автори [34] визначили з умови реальної залежності поведінки коефіцієнта теплопровідності для германія в інтервалі температур 5÷1000 К.

У приповерхневих шарах на глибинах, менших l («активна зона»), фонони (переважно поздовжні) інтенсивно розсіюються на дефектах кристалічної ґратки, у тому числі й на атомах домішки], прискорюючи тим самим їхню дифузію вглиб кристала. На відстанях, більші довжини вільного пробігу, фонони розсіюються в основному за рахунок процесів перекидання й «фононний тиск» на домішкові атоми значно слабшає. При цьому в кристалі встановлюється деякий градієнт температури [27], величина якого особливо велика поблизу поверхні [26–29].

Силу «фононного тиску» на відстані порядку довжини вільного пробігу фонона, що діє на атом домішки в результаті розсіювання на ньому фононів, можна записати [28]:

$$F_{\Phi} = 3\nu_{\Gamma}kT\left[\frac{\sigma^*}{\sigma} - \frac{\Omega^*}{\Omega}\right], \quad (2.6)$$

де ν_{Γ} – стала Грюнайзена; ∇T – градієнт температури; σ^*, σ – перетину розсіювання фонона на атомі домішки й атомі кристалічної ґратки, відповідно; Ω^*, Ω – атомний об'єм домішкового атома й атома кристалічної ґратки, відповідно.

У роботі [48] отримано:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{\chi \pi \Theta}{6 \hbar \nu^2 n^*}, \quad (2.7)$$

де χ – коефіцієнт теплопровідності; Θ – температура Дебая; $\hbar$ – стала Планка; ν – швидкість звуку в кристалі; n^* – число атомів в одиниці об'єму.

Сила $\bar{F}_{\phi}$ знижує енергетичний бар'єр при елементарному стрибку атома з одного міжвузілья в інше на величину ΔE

$$\Delta E = \bar{F}_{\phi} a, \quad (2.8)$$

де a – довжина стрибка.

Коефіцієнт стимульованої дифузії в цьому випадку запишеться:

$$D_{ХСД} = D_0 \exp \left[\frac{-(E_a - \Delta E)}{kT} \right]. \quad (2.9)$$

Отже, коефіцієнт дифузії домішки, стимульованої впливом атомарного водню, за рахунок впливу «фононного тиску» зростає в «активній зоні» в $\exp(\Delta E/k)$ раз.

Розрахуємо вплив «фононного тиску» в «активній зоні» системи мідь – германій, приймаючи температуру на поверхні порядку $T_{пл.}$ германію (1209 К), температуру зразка в об'ємі $T = 320$ К, $\nu_{\Gamma} = 2$ [49], $\chi = 0,6$ Вт·см⁻¹ [49], температуру Дебая $\Theta = 371$ К [49], середню швидкість звуку в германії

$v=3,9 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ [49], атомний радіус позитивного іона міді $r^* = 9,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}$ [50], атома германію $r=1,22 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ [49].

Підставляючи ці значення у формули (2.6)–(2.9), отримуємо, що швидкість дифузії міжвузільних атомів міді під дією “фононного тиску” в “активній зоні” підвищується в ~ 45 разів.

В умовах експерименту (концентрація атомарного водню в газовій фазі $n_H \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) на одному поверхневому атомі за 1 с рекомбінує порядку $N_R \sim 10^3$ атомів Н. Тому що концентрація поверхневих атомів n_s становить величину порядку 10^{15} см^{-2} , потік рекомбінацій R ($R=N_R n_s$) у цьому випадку становить $\sim 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

З огляду на те, що енергія самого високоенергетичного фонона (з дебаєвською частотою ω_0) $E=\hbar \cdot \omega_0$ (для германію $\omega_0=4,8 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$) становить 0,037 еВ, у результаті одного акту рекомбінації випускається (з урахуванням процесу акомодатії) з поверхні в об'єм більше $N_F \sim 10^2$ фононів (навіть якщо враховувати, що середня енергія фононів близька $\hbar \omega_0$, тобто потік фононів з поверхні в об'єм P_F ($P_F = R \cdot N_F$) становить величину більше $10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, тобто можна говорити про «фононний вітер», що виникає на поверхні кристала в результаті впливу Н, і поширюється в його об'ємі.

Проведені розрахунки показали, що вплив фононів (особливо поздовжніх), що генеруються у результаті хімічної реакції, поширюється до глибини $\sim 0,01 \text{ мкм}$, до якої діє так званий «фононний вітер». Незважаючи на незначний стерпний імпульс, фонони, розсіюючись на дефектах ґратки, передають енергію й імпульс (спрямований в об'єм кристала) домішковим атомам, сприяючи їхньої міграції в приповерхній області.

З огляду на поверхневу концентрацію домішкових атомів (максимальна для міді $C_0 \approx 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і мінімальна для індію $C_0 \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), можна розрахувати концентрацію атомів на одиницю поверхні в активній зоні C_s ($C_{sCu} \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $C_{sIn} \approx 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$), тобто на одному домішковому атомі

розсіюється за 1 с порядку 10^3 фононів (у випадку системи Cu–Ge) і порядку 10 фононів (у випадку системи In–Ge)

Отже, під впливом атомарного водню виникає ефект істотного «фононного тиску» на домішкові атоми, що спрямований з поверхні в об'єм кристала, тобто можна говорити про фононну «загонку» домішкових атомів з поверхні в тонкі (порядку 0,01 мкм) приповерхні шари кристала.

2.5 Вплив процесу дефектоутворення

Вплив атомарного водню може призводити до генерації вакансій у тонкому шарі поблизу поверхні кристала германію. Вакансії дифундують під дією градієнта концентрації від поверхні в приповерхні шари кристала, насичуючи їх. При цьому концентрація вакансій у приповерхневих шарах може значно перевищувати термодинамічно рівноважну концентрацію при загальній температурі зразків на поверхні 310–320 К (обмірюваного в умовах експерименту). Висока концентрація вакансій у приповерхневих шарах кристала збільшує ймовірність протікання дифузії за вакансійним механізмом.

Проведемо аналіз впливу вакансій на загальний процес дифузії домішок, стимульованої впливом атомарного водню.

Під впливом атомарного водню внаслідок Θ –спалаху на поверхні в локальних місцях (де в цей момент виділяється енергія рекомбінації H) значно підвищується температура, що може приводити до впровадження поверхневих домішкових атомів у найближчі міжвузілья. Внаслідок цього концентрація міжвузільних атомів поблизу поверхні може бути досить значною. Але в даних умовах збільшується й кількість вакансій.

Будь-якому заданому значенню температури відповідає певна по величині рівноважна концентрація вакансій :

$$N_V \approx N_{V0} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

де Q – енергія утворення однієї вакансії (від 1,0 до 1,9 еВ [65]); N_{V0} – передекспоненційний множник ($N_{V0}=1,85 \cdot 10^{23}$).

Енергія утворення однієї вакансії (без урахування енергії деформації найближчої її околиці в кристалі) дорівнює енергії випарювання атома [35]. Отже, енергії, що виділяється при рекомбінації Н у H_2 , цілком достатньо для генерації поверхневих вакансій.

У германії концентрація вакансій становить при 300 К відносно малу величину (розрахунок згідно даним [35] дає значення концентрації $\sim 10^7 \text{ см}^{-3}$, реальні концентрації можуть бути $10^{12} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [31]), що дуже важко виявити експериментально.

Якщо враховувати, що на поверхні (у результаті Θ -спалаху) локальна температура може збільшуватися аж до температури плавлення (для германія $T_{\text{пл}}=1209 \text{ K}$), те, використовуючи співвідношення (2.32), отримуємо значення N_V поблизу поверхні (при впливі Н), що перевищує рівноважне значення N_V (300 К) в $\sim 10^{10}$ разів.

У випадку істотного пересичення кристала вакансіями інтенсивно протікає процес їхнього об'єднання в дівакансії [35].

Вакансії з поверхні дифундують в об'єм з коефіцієнтом дифузії для германію [66]:

$$D_V = 87 \exp\left(-\frac{0,93}{kT}\right)$$

Внаслідок аномально високої концентрації вакансій у приповерхневих областях можна вважати, що довжина вільного пробігу міжвузільних атомів буде незначною, оскільки вони при зустрічі з вакансіями будуть локалізуватися в них [33,34]. Домішкові атоми можуть делокалізуватися в

“активній зоні” і перейти в міжвузілля. Однак процес локалізації на вакансіях все ж буде істотним, і його інтенсивність збільшується в міру видалення атомів від поверхні.

Коефіцієнти дифузії для міжвузільного й вакансійного механізмів залежать від концентрації відповідних дефектів [35]. Тому коефіцієнт дифузії в цьому випадку залежить від глибини [31]:

$$D(x) = D_0 \exp\left(\frac{-x}{L}\right) + D_T, \quad (2.33)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії, екстрапольований до $x=0$; L – дифузійна довжина хемостимульованих вакансій; D_T – термічний коефіцієнт дифузії домішки.

У приповерхневих шарах вплив вакансій на коефіцієнт хемостимульованої дифузії може бути істотним. У міру видалення від поверхні їхній вплив слабшає внаслідок зменшення їхньої концентрації. На більших глибинах вплив хемостимульованих вакансій уже несуттєвий.

Аналіз показав досить гарний збіг розрахункового розподілу з експериментально отриманими розподілами міді в германії (при часі впливу H до 30 хв) при коефіцієнті дифузії $D_{Cu} \sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (знайденому з повного розподілу до глибини 1 мкм, отриманого методом ВІМС) і $D_{Cu} \sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ (знайденого з розподілу електрично активної міді до глибини 8 мкм, отриманого методом опору розтікання).

Розрахунок коефіцієнта термічної дифузії міді в германії (при температурі експерименту 320 К) дав значення: для міжвузільного – $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, для вакансійного – $3,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$. З порівняння коефіцієнтів дифузії, отриманих з експериментальних залежностей, і коефіцієнтів дифузії міді по міжвузільному й вакансійному механізмах для термічної дифузії бачимо, що в нашому випадку переважної є дифузія атомів міді по міжвузіллям з наступною локалізацією на вакансіях. Менше значення коефіцієнтів

водневостимульованої дифузії міді в германії ($\sim 10^{-12}$ см²/с до 1 мкм й $\sim 10^{-10}$ см²/с до 8 мкм) у порівнянні з термічною міжвузільною дифузією ($1,2 \cdot 10^{-8}$ см²/с) пов'язується з підвищеною концентрацією вакансій. Тому процес дифузії по ммівузільням внаслідок локалізації атомів міді у вакансіях сповільнюється. Причому, очевидно більш помітний вплив цього процесу в приповерхневих областях (до 1 мкм), де, відповідно, вище концентрація вакансій.

2.6 Висновки

Рекомбінація атомів водню на поверхні твердих тіл може протікати по двох основних механізмах: механізму Райдила й механізму Хіншельвуда. Механізм Райдила є переважним при температурах, близьких до кімнатної, тому що для його протікання потрібна менша енергія активації ($0 \div 0,1$ еВ). Механізм Хіншельвуда інтенсивно протікає лише при підвищених температурах.

Механізми передачі й релаксації енергії адсорбції й рекомбінації атомів водню протікають через електронну підсистему твердого тіла, при цьому в зоні взаємодії виникають локальні коливальні стани, які релаксують шляхом генерації вільних електронів і випущення фононів. Механізм виділення й дисипації енергії укладається в уявлення про Θ -спалах. Підвищена дефектність і висока локальна температура в області рекомбінації затрудняють відвід тепла. При цьому зростає роль багатофононних процесів.

Час релаксації для поздовжніх і поперечних фононів, що генеруються в результаті рекомбінації Н становить: для поздовжніх фононів – $\tau_{||} \approx 1,6 \cdot 10^{-12}$ с (відповідає довжині $l=0,01$ мкм); для поперечних фононів – $\tau_{\perp} \approx 10^{-15}$ с ($l_{\perp}=0,07 \cdot 10^{-4}$ мкм). У результаті одного акту рекомбінації випускається (з урахуванням процесу акомодатії) з поверхні в об'єм більше $N_F \sim 10^2$ фононів, тобто потік фононів з поверхні в об'єм Рґ становить величину більше 10^{20} см-

2·с-1, тобто можна говорити про «фононний вітер», що виникає на поверхні кристала в результаті впливу Н, що поширюється до глибини порядку 0,01 мкм. Незважаючи на незначний переносимий імпульс, фонони, розсіюючись на дефектах ґратки, передають енергію й імпульс (спрямований в об'єм кристала) домішковим атомам, сприяючи їхньої прискореної міграції в приповерхній області. Розрахунки показують, що швидкість дифузії міжвузільних атомів міді під дією «фононного тиску» в «активній зоні» підвищується в ~45 разів.

Істотним ефектом при впливі атомарного водню є неоднорідне по об'єму й за часом нагрівання кристала. Дифузійні процеси перерозподілу домішок відбуваються в умовах значних температурних градієнтів і термопружних напруг, що супроводжують неоднорідне нагрівання.

Електрони, що генеруються в результаті впливу атомарного водню на поверхні кристала, дифундують у його об'єм. Передаючи свій імпульс іону металу, електрони «зіштовхують» його в напрямку свого руху (ефект «електронного вітру». Це призводить до зниження енергії активації дифузії ΔE домішкових атомів у глиб кристала і її підвищенню при їхній дифузії до поверхні (для міді розрахунок дав $\Delta E = 2,264 \cdot 10^{-2}$ еВ). Під впливом атомарного водню в приповерхневих шарах твердого тіла можуть генеруватися вакансії.

Аналіз показує, що переважним механізмом дифузії (у випадку систем Cu-Ge, Ni-Ge, Ag-Ge, Au-Ge) є міжвузільний механізм. Однак висока концентрація вакансій у приповерхневих шарах кристала зменшує довжину вільного пробігу міжвузільних атомів, тому що атоми при зустрічі з вакансіями будуть локалізуватися в них. Домішкові атоми можуть делокалізуватися в «активній зоні» і перейти в міжвузілья. Процес локалізації на вакансіях буде суттєвим, і його інтенсивність буде збільшуватися в міру видалення атомів від поверхні. Це ефект підтверджується аналізом значень коефіцієнтів дифузії, отриманих з експериментальних розподілів міді в

германії: $D_{\text{Cu}} \sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ (отримано з повного розподілу до глибини 1 мкм методом ВІМС) і $D_{\text{Cu}} \sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ (отримано з розподілу електрично активної міді до глибини 8 мкм методом опору розтікання).

Відзначено вплив на дифузію домішок процесу хімічної взаємодії атомів, що дифундують (на прикладі атомів індію) з атомами водню, що пов'язане з утворенням хімічного зв'язку між домішкою й воднем. При створенні такого хімічного зв'язку відбувається виділення енергії й зниження активаційного бар'єра дифузії для комплексу домішка-водень у порівнянні з дифузією окремого атома.

3 УСТАНОВКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ АТОМАРНОГО ВОДНЮ

3.1 Отримання молекулярного водню

Найбільш оптимальним методом отримання молекулярного водню є електроліз. Молекулярний водень у цьому випадку отримується шляхом електролізу у водяному розчині лугу (KOH або NaOH). Електролізер (рис.4.1) складається зі склянки, в якій міститься розчин KOH, і двох циліндричних електродів – внутрішнього й зовнішнього. При підключенні живлення у внутрішнього електрода збирається молекулярний водень, що по гумовому шлангу подається далі в систему. У зовнішнього електрода збирається кисень, що виводиться з установки в атмосферу.

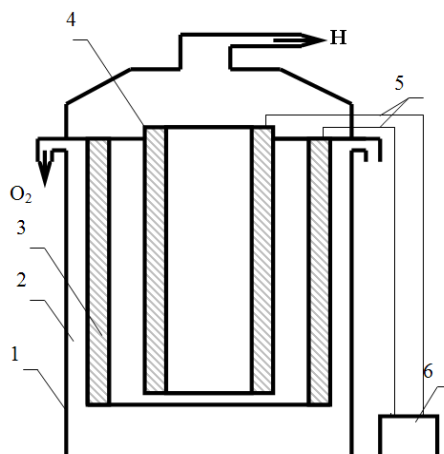


Рисунок 3.1 – Схема електролізера для отримання водню

1 – склянка; 2 – 30% розчин KOH; 3 – зовнішній електрод; 4 – внутрішній електрод; 5 – кабель живлення електролізера; 6 – блок живлення

Електроліт може бути джерелом забруднення водню домішками лужних металів. Істотне зниження концентрації забруднення досягається зниженням концентрації лугу в електроліті й зменшенням щільності струму, що протікає через електроліт, оскільки продуктивність електролізера є свідомо надлишковою (у десятки разів) щодо пропускної здатності системи по водню.

Тому використовується 10–20% водяний розчин КОН. Живлення електролізера здійснюється від блоку живлення, при цьому підтримується постійний режим.

Далі молекулярний водень проходить через форбалон, що використовується для запобігання потрапляння розчину КОН у вакуумну систему. За форбалом розміщується осушувальна камера із силікагелем для поглинання пару води. Потім через натікальний кран молекулярний водень надходить у робочу систему.

3.2 Отримання атомарного водню

Існують кілька методів отримання радикалів, серед яких відзначимо наступні: хімічний, фотохімічний, термічний, електричний (отримання радикалів в електричному розряді).

Хімічний метод. Цей метод пов'язаний з використанням хімічних реакцій, при яких виникають вільні атоми й радикали. Особливо ефективними щодо цього є ланцюгові хімічні реакції, наприклад реакції горіння. Високий вміст вільних атомів і радикалів у плазмі водню, світильного газу й ін. дозволяє використати їх як джерело радикалів.

Фотохімічний метод. Фотоліз одержав досить широке застосування як метод генерації радикалів, що пов'язане з можливістю одержання радикалів при низьких температурах. До фотохімічного методу примикає також спосіб одержання радикалів за допомогою іонізуючих випромінювань (γ -промені, електронне бомбардування й т.д.) Методом імпульсного фотолізу можна одержати відносно високі концентрації вільних радикалів. Однак використання цього й інших фотохімічних способів для одержання радикалів у проточній системі виявляється малоефективним. Так, у роботі Хікса й Мелвілла показано, що при інтенсивності падаючого світла в $9 \cdot 10^{-6}$ ейнштейн/см²сек у проточній системі можна одержати швидкість розкладання

лише близько 0,1% за 1 м/сек. Практично швидкість розкладання в цьому випадку ще в 5–10 разів менше. Гутман і Мясніков оцінюють концентрацію радикалів, одержуваних при освітленні парів ацетону лампою ДРШ–500,

На теперішній час для одержання радикалів використовуються три типи розрядів: 1) низькочастотний, 2) високочастотний, 3) надвисокочастотний. Основною особливістю низькочастотного джерела радикалів є велика довжина розряду (1,5 – 2 м) і відносно великі електроди (площею до 100 см²). Розрядні трубки подібних габаритів звичайно цілком задовільно працюють як на змінному струмі низької частоти, так і на постійному струмі при використанні водню, кисню й парів води. У випадку розряду у водні, як показав Пул, ефективність утворення атомів і радикалів максимальна при тисках, близьких до 0,6 мм рт. ст. При розряді в парах води утворюється головним чином атомарний водень і гідроксил. Сміт показав, що гідроксильні радикали дифундують із розряду на малі відстані (5 – 7 см), рекомбінуючи на стінках трубки, у той час як атомарний водень проникає на відстані, що перевищують 50 см. Це дозволило в роботах використовувати розряд у парах води як джерело атомарного водню (при відстані дифузії в 30 см від розрядної трубки до реакційної посудини з люмінофором).

Останнім часом вудівська розрядна трубка всі частіше замінюється високочастотним або надвисокочастотним безелектродним розрядом. Безелектродний розряд має ряд переваг: більша стабільність розряду, більш високий вихід радикалів при меншому обсязі трубки, більше високий ступінь чистоти продукту розряду. При цьому використання безелектродного розряду дає можливість одержувати не тільки атоми водню, кисню й деякі інші радикали, але також, наприклад, атомарний азот, який отримується у вудівській трубці тільки при імпульсному режимі роботи (молекули азоту мають велику енергію зв'язку).

Створення потужних генераторів дозволило використовувати надвисокочастотний (НВЧ) розряд для дисоціації газів. При цьому типі

розряду може бути досягнуте ще більш ефективне використання потужності, чим при ВЧ-розряді. Однак відносна дорожнеча апаратури і складність конструкції розрядної трубки, яку необхідно пропускати через хвилевід, не дозволили використовувати НВЧ-розряд для одержання вільних радикалів.

У даному випадку атомарний водень отримується під дією високочастотного розряду, створюваного генератором високої частоти. При цьому в реакторі запалюється плазма, у якій молекулярний водень частково розкладається на атомарний водень. Таким чином, у робочу камеру установки надходить атомарно-молекулярна суміш.

3.3 Конструкції робочих камер

3.3.1 Г-подібна камера

Загальна блок-схема установки для обробки зразків в атомарному водні дана на рис.3.2. Джерелом молекулярного водню служить електролізер, де молекулярний водень виходить шляхом електролізу у водному розчині КОН.

Робоча камера являє собою Г-подібну систему, що складається з двох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: тонкою – діаметром $D \approx 20 \div 22$ мм і довжиною $L \approx 300 \div 400$ мм.; і товстою $D \approx 40 \div 45$ мм і $L \approx 200 \div 300$ мм.

У тонкій частині труби запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлюється магнітна пастка для зменшення впливу заряджених іонів H^+ і OH^- , що утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Оптимальну відстань між електродами змінюють від 60 мм до 120 мм залежно від необхідної концентрації атомарного водню. У широкій частині труби розміщуються оброблювані зразки, термopapa для виміру температури в системі і датчик виміру відносної концентрації атомарного водню.

Тиск в камері контролюється вакуумметром (ВІТ-1А). Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $4 \div 20$ Па залежно від необхідної концентрації атомарного водню.

Для захисту від високочастотного випромінювання і узгодження розряду використовується алюмінієвий екран, який розташовується поблизу області розряду.

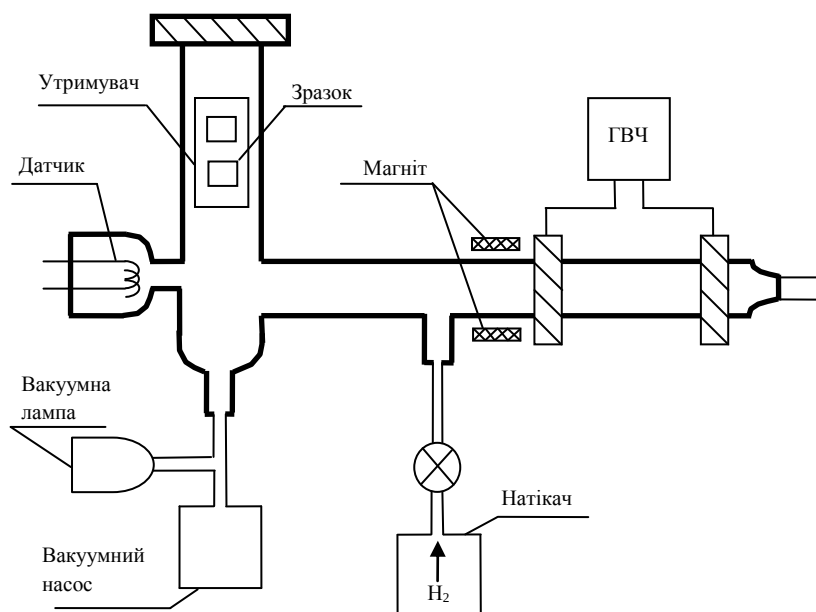


Рисунок 3.2 – Установка з Г-подібною камерою

Переваги:

- знижена концентрація іонів Н біля зразка;
- чисто дифузійна доставка Н до зразка;
- відсутність впливу оптичного випромінювання з області розряду на зразок.

Недоліки:

- мала кількість завантажуваних пластин;
- пластини малого діаметру;
- неможливо використовувати установку у багатосерійному виробництві.

3.3.2 Т-подібна камера

Робоча камера (рис.3.3) являє собою Т-подібну систему, що складається з чотирьох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: двох широких трубок (для розміщення зразків і виміру концентрації) $D \approx 40 \div 45$ мм і $L \approx 150 \div 200$ мм; і двох тонких трубок сплавлених Т-образно (для створення плазми і підведення атомарного водню в робочу зону) $D \approx 20 \div 22$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм. Камери, в яких розташовується зразок і проводиться вимір концентрації водню, розташовуються симетрично щодо один одного що дозволяє точніше вимірювати концентрацію Н і відповідно краще контролювати процес обробки зразка.

У тонкій трубці запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлюється магнітна пастка для зменшення впливу заряджених іонів H^+ і OH^- що утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Оптимальну відстань між електродами змінюють від 60 мм до 100 мм в залежності від необхідної концентрації атомарного водню.

У робочій камері розміщуються оброблювані зразки, а у вимірювальній камері - термopapa для вимірювання температури в системі і датчик вимірювання відносної концентрації атомарного водню.

Тиск в камері контролюється вакуумметром. Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $10 \div 20$ Па залежно від необхідної концентрації атомарного водню.

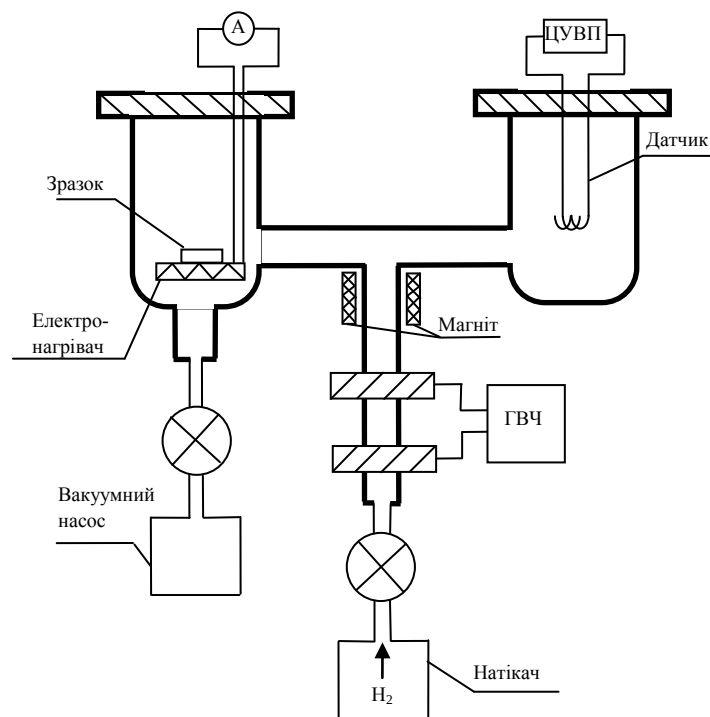


Рисунок 3.3 – Установка з Т-подібною камерою истовувати алюмінієвий екран, який розташовується поблизу області розряду.

Переваги:

- підвищення концентрації атомарного водню на зразку за рахунок створення потоку водневої суміші;
- точніше визначення концентрації H_2 за рахунок симетричного розташування робочої і вимірювальної камер;
- знижена концентрація іонів H біля зразка;
- відсутність впливу оптичного випромінювання з області розряду на зразок.

Недоліки:

- мала кількість завантажуваних пластин;
- пластини малого діаметру.

3.3.3 Робоча камера ковпачного типу

Така конструкція (рис. 3.4) є системою, що складається з робочої камери у вигляді переверненої колби, де розміщуються зразки, і підведеної до неї тонкої труби, де запалюється плазма, сполучених між собою: тонкою – діаметром $D \approx 20 \div 22$ мм і довжиною $L \approx 150 \div 200$ мм; і товстою $D \approx 185 \div 195$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм.

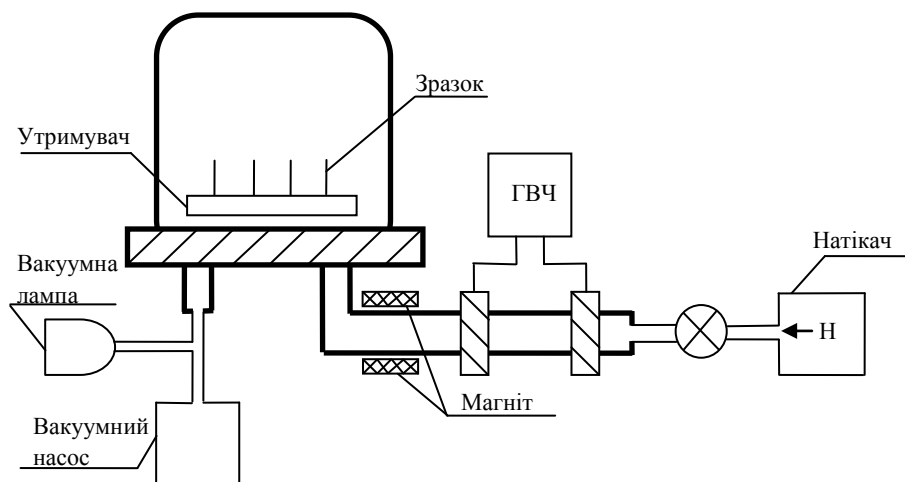


Рисунок. 3.4 – Установка з великим об'ємом робочої камери

У тонкій частині труби запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлюється магнітна пастка. Відстань між електродами складає $60 \div 120$ мм.

У робочій камері розміщуються оброблювані зразки, які можна встановлювати як вертикально, так і горизонтально.

Тиск в камері контролюється вакуумметром ВІТ-1А. Залишковий тиск складає близько $2 \div 3$ Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $4 \div 20$ Па.

Для захисту від високочастотного випромінювання і узгодження розряду використовується алюмінієвий екран, який розташовується поблизу області розряду.

Переваги:

- знижена концентрація іонів Н біля зразка;
- великий робочий об'єм, що дозволяє обробляти велику кількість пластин і варіювати їх розміщення;
- відсутність попадання оптичного випромінювання з плазми на зразки.

Недоліки:

- зменшення концентрації Н за рахунок великого об'єму в робочій камері, який не використовується;
- велика втрата атомів Н на спільній поверхні камери.

3.4.4 Робоча камера циліндричного типу

Робоча камера (рис.3.5) є системою, що складається з широкої кварцової труби ($D \approx 200 \div 250$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм), де запалюється плазма і безпосередньо розміщуються зразки.

Тиск в камері контролюється вакуумметром. Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $4 \div 20$ Па залежно від необхідної концентрації атомарного водню.

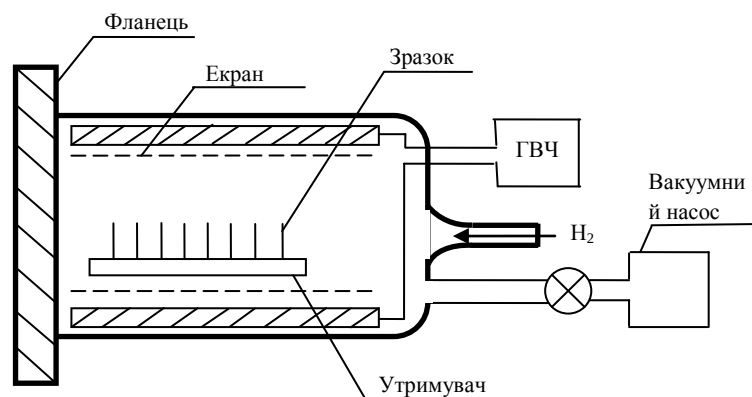


Рисунок. 3.5 – Установка з робочою камерою циліндричного типу

Відділення заряджених частинок, що утворюються в плазмі від реакційної частини камери, здійснюється за допомогою перфорованого алюмінієвого екрану через отвір якого проникає атомарний водень.

Зразки доцільно розміщувати на спеціальній підкладці вертикально, що значно збільшує кількість одночасно оброблюваних пластин.

Переваги:

- великий робочий об'єм;
- можливість завантаження великої кількості пластин великого діаметру;
- зручність завантаження.

Недоліки:

- присутність іонів в реакційній камері.

3.4.5 Робоча камера проточного типу

З метою оптимізації і розширення можливостей дослідження дії атомарного водню на структури метал-напівпровідник була розроблена принципово нова конструкція робочої камери, позбавлена багатьох недоліків, властивих колишнім конструкціям.

Робоча камера (рис.3.6) є проточною системою, що складається з двох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: тонкою – діаметром $D \approx 40 \div 45$ мм і довжиною $L \approx 300 \div 400$ мм; і товстою $D \approx 175 \div 185$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм.

У тонкій частині труби запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлюється магнітна пастка для зменшення впливу заряджених іонів H^+ і OH^- , що утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Відстань між електродами складає $60 \div 120$ мм.

У широкій частині труби розміщуються оброблювані зразки, термопара для виміру температури в системі і датчик виміру відносної концентрації атомарного водню.

В кінці робочої камери розташовується вивід для відкачування відпрацьованої атомно-молекулярної суміші. Для цього використовується форвакуумний насос. При цьому відпрацьовані гази відводяться з насоса за межі робочої кімнати.

Тиск в камері контролюється вакуумметром. Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $4 \div 20$ Па.

Переваги:

- знижена концентрація іонів Н біля зразка;
- великий робочий об'єм;
- дозволяє одночасно обробляти велику кількість пластин великого діаметру;
- зручність завантаження;
- можливість створення високої концентрації атомарного водню і її варіювання в широких межах ($10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

Недоліком є попадання оптичного випромінювання на зразки.

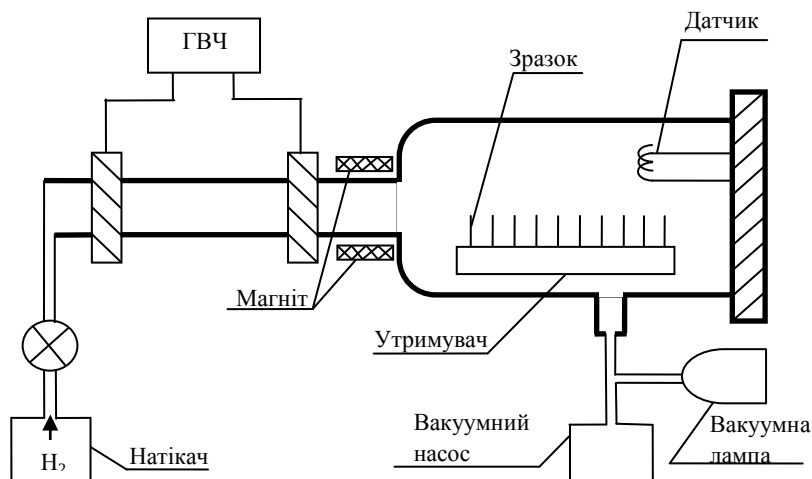


Рисунок 3.6 – Установка для отримання водню з проточною камерою

За таких умов при обробці в атомарному водні зразки можуть сильно нагріватися (до температур близько $500 \div 600$ К) за рахунок енергії реакції

рекомбінації атомів водню, що виділяється в результаті, в молекули. Температура нагріву зразків при їх обробці в Н сильно залежить також від умов тепловідводу. У нашому випадку зразки, що піддавалися дії атомарного водню, поміщаються на масивний тримач з алюмінію, що дозволяє ефективно відводити теплову енергію, що виділяється. Температура зразків вимірюється хромель-копельовою термопарою, закріпленою на їх поверхні. Експериментальні вимір температури зразків в процесі обробки в атомарному водні показали, що $T_{\text{обр.Н}}$ не перевищує $310 \div 320$ К.

Для обробки зразків в атомарному водні використовується наступний режим: $n_{\text{H}} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $P_{\text{H}} \approx 20$ Па, $T_{\text{обр}} = 310$ К.

3.5 Висновки

Оптимальним є отримання атомарного водню під дією високочастотного розряду, що володіє високою ефективністю і простотою реалізації. При цьому в робочу камеру установки поступає атомарно-молекулярна суміш. Для дезактивації іонів, що утворюються в плазмі в області розряду доцільно уловлювати магнітною пасткою, яка розміщується перед входом в робочий об'єм камери. Це дозволяє виключити попадання іонів на зразок в процесі обробки.

Концентрація атомів водню в робочому об'ємі найзручніше вимірювати калориметричним методом досить точним і простим. Датчик концентрації атомів водню (тонка вольфрамова спіраль) володіє порівняно невеликою збуджуючою дією і хорошою чутливістю (завдяки великій площі поверхні).

Розроблені і реалізовані декілька конструкцій реакційної камери установки для отримання Н, які мають різну форму, переваги і недоліки, і призначені для різних цілей, дозволяють обробляти пластини великого діаметру, полегшують дослідження зразків в процесі обробки в Н і контролі параметрів газової фази, варіюють концентрацію атомарного, дозволяють гнучко змінювати режими дії.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Як кристала-матриці були вибрані германій та кремній. Це дозволило комплексно вивчати зміна параметрів кристала при протіканні процесів масопереносу в гетеросістемах в тому числі досліджувати: домішковий склад (методи емісійного спектрального аналізу, ВІМС, лазерної мас-спектрометрії, методики вимірювання питомої об'ємного і поверхневого опору, вимірювання контактної різниці потенціалів методом Кельвіна); енергетичний спектр домішкових атомів і дефектів (методики термоактиваційної струмового спектроскопії, дослідження спектрів пропускання зразків в області ІК спектру); електрофізичні параметри кристалів (вимірювання часу життя нерівноважних носіїв заряду τ , рухливості носіїв заряду μ , ВАХ); структури поверхні та об'єму (оптичні методи контролю, електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз).

Вплив Н на кристали германію з плівками металів призводило до розпорошення плівок з різною швидкістю. Помічено, що швидкість розпилення плівки залежить від температури плавлення матеріалу плівки, розмірів і маси атомів плівки. Механізм розпилення чисто – фізичний (для металів, що не мають летючих сполук – Cu, Ni, Ag, Au) або хімічний (для металів, що мають летючі з'єднання – In). У результаті обробки зразків у атомарному водні відбувається перерозподіл концентрації атомів плівок (поблизу кордону плівка - кристал) - плівки ущільнюються, при цьому поліпшується адгезія плівок.

У результаті впливу Н виявлено, що в приповерхневих шарах (до 1 мкм) створюється висока концентрація атомів металів, на кілька порядків перевищує їх граничну розчинність в германії. Криві розподілу повної концентрації атомів металів в германії мають пік (на глибинах близько 20 ÷ 30 нм), що пов'язано з виникненням «активної зони». Атоми домішки можуть локалізувати або у вузлах кристалічної решітки (де виявляють акцепторні і

рекомбінаційні властивості), або в міжвузля. Дослідження поверхневої концентрації показали високу частку електрично активних атомів міді в приповерхневих шарах, що зв'язується з інтенсивним процесом генерації вакансій під впливом атомарного водню.

Коефіцієнти стимульованої дифузії для атомів значно перевищують коефіцієнти термічної дифузії при температурі експерименту (~ 310 K). Переважним механізмом дифузії для Cu, Ni, Ag, Au (судячи з отриманими коефіцієнтами дифузії) є междоузельний механізм. Таке значне стимулювання дифузії зв'язується з протіканням процесів дефектоутворення, зокрема, впровадженням домішкових атомів у міжвузля, утворенням поверхневих вакансій і зростанням при цьому ролі многофононних процесів в «активній зоні». Розрахунки показали, що стимулювання дифузії відбувається під впливом «фононного» та «електронного» «вітрів» а також градієнтів температури і механічних напруг, що виникають в результаті впливу атомарного водню. У разі індію (що має хімічний зв'язок з воднем в обсязі германію) прискорення дифузії може відбуватися внаслідок зниження потенційного бар'єру для дифузійного перескока при водневої обробці.

Вимірювання τ на зразках показало його значне зменшення в процесі впливу атомарного водню, пов'язане з локалізацією атомів (Cu, Ni, Ag, Au) у вузлах кристалічної решітки германію. Криві залежності τ (t) показали найбільше зменшення τ при часу обробки в Н близько 30 хв. У цілому вигляд кривої підтвердив хід процесу введення домішки в приповерхневі шари кристала: на першому етапі - розпилення плівок (τ практично не змінюється); на другому етапі (при достатній стоншенні плівки) – інтенсивне впровадження домішки в кристал (τ зменшується); на третьому етапі – розпорошення шарів германію, легованих домішкових атомів, аж до їхнього повного видалення (τ збільшується до початкового значення). Це добре корелює зі значенням концентрації акцепторних рівнів, отриманих шляхом

вимірювання об'ємної питомого опору методом опору розтікання.

У зразках, легованих атомами металів, виникають механічні мікронапруження в приповерхневих шарах. На початковому етапі обробки (до 30 хв) відносна деформація в зразках зростає, що зв'язується з введенням домішкових атомів з високою концентрацією (особливо в міжвузля) в приповерхневі шари германію. Подальший вплив атомарного водню (коли плівка з поверхні зразків практично зникає) призводило до зменшення відносної деформації приповерхневих шарів кристалів внаслідок зменшення в них концентрації домішкових атомів за рахунок розпилення шарів германію, легованих атомами металів.

За нахилу кривої залежності провідності від температури були знайдені енергетичні рівні в забороненій зоні германію (0,15, 0,19, 0,35 і 0,42 еВ), що виникають в результаті впливу атомарного водню на кристали германію з плівками міді. Рівень 0,15 еВ відповідає енергетичному рівню вакансії; рівень 0,19 еВ може бути пов'язаний з дівакансією (0,2 еВ), рівні 0,35 і 0,42 еВ відповідають рівням, утворюваних у забороненій зоні атомом міді, що знаходиться у вузлі кристалічної решітки (0,35 і 0,41 еВ). Це говорить про те, що поряд з введенням домішкових атомів, при дії атомарного водню протікає процес генерації вакансій і дівакансій.

Дослідження поверхні кристалів германію на оптичних мікроскопах показало, що дія атомарного водню призводить до збільшення шорсткості (мікрорельєфу) поверхні внаслідок процесу поверхневого дефектоутворення. Його інтенсивність на зразках германію з плівками (у порівнянні з кристалами германію без плівок) значно вище.

Дослідження зміни структури поверхні кристалів германію (з плівками і без плівок) в залежності від часу обробки зразків у атомарному водні методом дифузно розсіяного світла показало, що на першому етапі (за наявності суцільної плівки) шорсткість поверхні повільно зростає, що зв'язується з нерівномірним розпиленням плівки (переважне розпорошення дефектних

областей). На другому етапі (коли плівка розривається – етап активної загонки міді в германій), спостерігається різке збільшення мікрорельєфу поверхні германію. На третьому етапі впливу Н переважаючим є процес розпилення германію. Леговані шари, збагачені вакансіями (а також їх скупченнями), розпорошуються. Переважно видаляються атоми, що знаходяться на вершинах мікронерівності (як більш слабо пов'язані з поверхнею). Мікрорельєф згладжується, тобто на цьому етапі протікає процес хімічної поліровки поверхні під впливом атомарного водню.

ВАХ зразків, оброблених в атомарному водні різний час, має явно нелінійний вигляд і відповідає доданими структурам з р-п-переходом. Найбільш різка діодний залежність спостерігалася при часу обробки в Н близько 30 хв. При подальшій обробці ВАХ зразків пом'якшується внаслідок розпилення шарів германію, легованих домішкових атомів.

Етапи впливу атомарного водню на гетероструктури метал-напівпровідник показані на рис. 10.

Отримані в даній роботі результати можуть бути використані:

- для оптимізації існуючих і розробки нових технологічних процесів створення гетероструктур метал-метал, метал-напівпровідник і напівпровідникових структур з р-п-переходами з застосуванням низькотемпературної обробки їх у атомарному водні;

- для вдосконалення технологічного процесу вжигання плівок металів з метою створення контактів в структурах метал-метал, метал-напівпровідник;

- для створення технологічних процесів підгонки параметрів плівкових елементів (зокрема товщини плівок і їх поверхневого опору) до потрібних значень і видалення залишків плівок з необхідних ділянок;

- для створення технологічного процесу введення дозованої концентрації домішки в тонкі приповерхневі шари металевих і напівпровідникових структур, а також технології низькотемпературної дифузії рекомбінаційних і електрично активних домішок під впливом атомарного

водню при створенні напівпровідникових приладів;

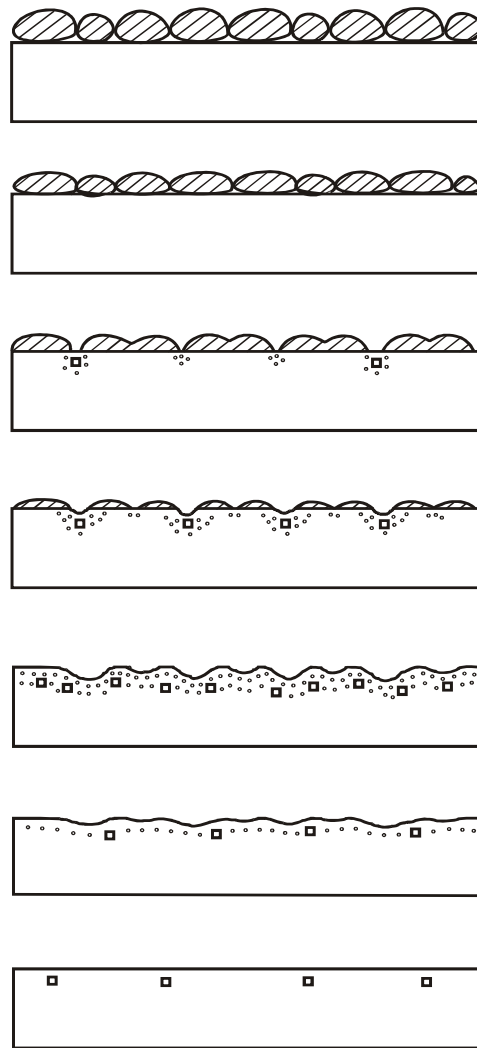


Рисунок 10 – Зміна структури системи металева плівка - кристал в процесі впливу атомарного водню

- для розробки технологічного процесу активації поверхні підкладок при напиленні металевих плівок;
- для створення технологічного процесу підгонки електрофізичних параметрів і вольт-амперних характеристик готових напівпровідникових структур шляхом їх обробки в атомарному водні.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. – М.: Металлургия, 1995. - 287 с.
2. Cario G., Frank I. Uber Zerlegung von Wasserstoffmolekullen durch ungeretzte Quecksiberatome //Zs. Phys.-1922.-V.11.-P. 161-166.
3. Лавренко В.О. Рекомбінація атомів водню на поверхні твердих тіл //Вісник АН УРСР. – 1972. - №4. – С. 29-37.
4. Лавровская Г.К., Воеводский В.В. Рекомбинация атомов водорода на твердых поверхностях //Журнал физической химии. – 1952. - №26. – С. 1164-1166.
5. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах цепных реакций и теории горения //Успехи химии. – 1957. - №26. – С. 273-291.
6. Савченко Н.М., Горбань А.М. Хемомагнитный эффект в германии //Физика и техника полупроводников. – 1976. – Т.10. – В.1. – С. 66-69.
7. Пинчук В.П. Исследование некоторых эффектов, стимулируемых рекомбинацией атомов водорода на поверхности твердых тел: Дис... канд. физ.-мат. наук: - Запорожье, 1975. – 178 с.
8. Титов А.Н., Пинчук В.П., Горбань А.Н. Радикалорекомбинационное распыление и воздействие рекомбинации атомов водорода на структуру поверхности твердых тел //В кн. Хемолюминесценция. Тез. докладов всесоюзного совещания по хемолюминесценции. Запорожье, 1976.-С.174-175..
9. Зайковская М.А., Климкова О.А., Ниязова О.Р. Низкотемпературное легирование полупроводников //Физика и техника полупроводников. - 1970. – Т.5. – В.75 – С.911-914.
10. Берман Л.С., Витовский Н.А., Воронцов В.Б., Ткаченко В.Н. Влияние электрического поля на профили концентрации радиационных дефектов в кремнии, облученном электронами с энергией вблизи порога дефектообразования //Физика и техника полупроводников.-1990.-Т.24.-В.7.-

С.1213-1215.

11. Лабунов В.А., Борисенко В.Е. Диффузия фосфора в кремний, стимулированная низкоэнергетической ионно-плазменной обработкой //Физика и техника полупроводников. – 1979. – Т.13. – В.3.– С. 604-606.

12. Лабунов В.А., Борисенко В.Е., Ухов В.А. Перераспределение бора в диффузионных слоях кремния после бомбардировки низкоэнергетическими ионами аргона //Электронная техника.- 1977.- Сер.6. – В.11.- С.72-78.

13. Горбань А.Н., Матюшин В.М., Пинчук В.П. Гетеродиффузия в германии, стимулированная рекомбинацией на его поверхности атомов водорода //Украинский физический журнал.- 1980. – Т.25.- В.3.- С. 510-511.

14. Горбань А.Н., Матюшин В.М. Низкотемпературная хемотимулированная диффузия меди в германии //Письма в журнал технической физики.- 1980. – Т.6. – В.8.- С.482-485.

15. Матюшин В.М. Низкотемпературная хемотимулированная гетеродиффузия в германии: Дис... канд.физ.мат.наук. / Донецк, 1982. – 148 с.

16. Рохленко А.В., Лавренко В.А. Методика измерения коэффициента рекомбинации атомарного водорода //В кн.: Взаимодействие материалов высокотемпературного назначения со средой.- Киев: Наукова думка.-1968.-68 с.

17. Дзюбенко Г.А., Лавренко В.А., Непочатов А.Н. Методика исследования рекомбинации атомарного водорода калориметрическим методом //Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39. –В. 10. – С 2622-2626.

18. Рытова Н.С., Фистуль В.И., Гринштейн П.М. Новая интерпретация опытов по распаду твердого раствора меди в германии //Физика и техника полупроводников. – 1971. – Т.5. – С. 2023-2026.

19. Справочник металлурга по цветным металлам /Под ред. Н.Н. Мурача. – М.: Металлургия, 1953. – 450 с.

20. Атомная диффузия в полупроводниках /Под ред. Д.Шоу. - М.: Мир, 1975.- 686 с.

21. Старк Д.П. Диффузия в твердых телах. - М.: Энергия, 1980. - 240 с.
22. Колобов Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. - М.: Металлургия, 1975. - 456 с.
23. Абдуллаев Г.Б., Джафаров Т.Д. Атомная диффузия в полупроводниковых структурах. М.: Атомиздат, 1980. - 280 с.
24. Агеев В.Н., Бурмистрова О.П. Взаимодействие водорода с металлами. -М.: Высшая школа, 1987.-105с.
25. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник.- М.: Атомиздат, 1976.- 1006 с.
26. Maesen F., Brenkman J. A. The solid solutivity and the diffusion of Nickel in Germanium //Phil. Res. Rep. – 1954. – V.9. – P. 225-230.
27. Косенко В.Е. Два одновременно действующие механизма диффузии в германии //Физика твердого тела. - 1961. - Т.3. - С. 2102.
28. Косенко В.Е. «Медленная» диффузия серебра в германии //Физика твердого тела. - 1962. - Т.4. - С. 59.
29. Бугай А.А., Косенко В.Е. Диффузия и растворение серебра в германии //Журнал технической физики. - 1957. - Т.27. - В.8. - С. 67.
30. Rosenberg W. Diffusion von Antimon, Arsen und Indium festem Germanium //Zs. F. Naturforsch. – 1955. – V. 10 a. – P. 285-292.
31. Зайдель А.Н. Прокофьев В.К., Райский С.М. Таблицы спектральных линий. – М.: Наука, 1969. - С. 58.
32. Тюрин Ю.И. Возбуждение поверхности твердого тела атомами тепловой энергии //Поверхность.-1986.-№9.-С.115-125.
33. Абакумов В.Н., Пахомов А.А., Ясиевич И.Н. Разогрев локальных колебаний при безизлучательной рекомбинации и рекомбинационно-стимулированные явления в полупроводниках //Физика и техника полупроводников.-1991.-Т.25.-В.9.-С.1489.
34. Лошкарев В.Е., Любченко А.В., Шенкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. - К.: , 1982.-284 с.

