

УДК 538.97:544.022.342.3

Дудин Андрей Николаевич

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: andrew.n.dudin@gmail.com**Юрина Виктория Юрьевна**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: viktoriay-09@mail.ru**Dudin Andrew Nikolaevich**

Amur State University

Blagoveschensk, Russia

E-mail: andrew.n.dudin@gmail.com**Yurina Victoria Yurievna**

Amur State University

Blagoveschensk, Russia

E-mail: viktoriay-09@mail.ru**ОБРАЗОВАНИЕ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В ZnO, SiO₂ И Al₂O₃
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ****FORMATION OF FRENKEL PAIRS IN ZnO, SiO₂, AND Al₂O₃
UNDER THE ACTION OF ELECTRON AND PROTON IRRADIATION**

Аннотация. Работа посвящена исследованию процессов электронного и протонного столкновения с мишенями вида оксид цинка, диоксид кремния и оксид алюминия. Рассчитаны сечения образования радиационных дефектов. Исследована зависимость темпа генерации пар Френкеля от энергии бомбардирующих электронов/протонов.

Abstract. This work is devoted to the study of the processes of electron and proton collisions with targets of the form: zinc oxide, silicon dioxide and aluminum oxide. Cross sections of formations of radiation defects are calculated. The dependence of the Frenkel vapor generation rate on the energy of incident electron and protons is studied.

Ключевые слова: дефекты, протоны, электроны, пары Френкеля, оксид цинка, диоксид кремния, оксид алюминия.

Key words: defects, protons, electrons, Frenkel pairs, zinc oxide, silicon dioxide, aluminum oxide.

DOI: 10.22250/20730268_2022_97_47

Введение

Облучение материалов, как правило, приводит к дефектообразованию, сопровождаемому появлением в запрещенной зоне полупроводников локальных энергетических уровней. Возникающие радиационные дефекты принимают вид центров компенсации или рекомбинации неравновесных носителей заряда, вследствие чего в проводниках возникают различного рода изменения, влияющие на его характеристики и свойства.

В процессе радиационного дефектообразования выделяют две фазы: генерация первичных точечных дефектов, представляющих собой пару Френкеля (т.е. совокупность вакансии и междоузель-

ного атома) и формирование вторичных дефектов [1]. На первом этапе в результате взаимодействия атомов кристаллической решетки с бомбардирующими частицами происходит образование ПВА (первично выбитые атомы). При получении остаточной энергии ПВА порождают каскад смещений в полупроводнике. На втором этапе происходит взаимодействие первичных дефектов с изначальными дефектами и примесями, связанными с неидеальной структурой кристаллических тел. Результат данных взаимодействий приводит к формированию стабильных радиационных дефектов.

В настоящей работе изучалось воздействие космического излучения, в частности от радиационных поясов Земли, на материалы, используемые в качестве пигментов терморегулирующих покрытий космических аппаратов.

Генерация первичных радиационных дефектов

Электронное облучение. В процессе столкновения электронов с мишенью происходит рассеяние, связанное главным образом с кулоновским взаимодействием. Для электрона с энергией в 1 МэВ выполняется условие необходимости применения релятивистского описания рассеяния, имеющее следующий вид:

$$\frac{E_k}{E_0} = \frac{1.602 \times 10^{-13}}{0.82 \times 10^{-13}} = 1.96 > 1. \quad (1)$$

В данном случае очевидно, что нерелятивистские законы рассеяния Резерфорда неприменимы, так как рассматриваемые частицы с энергией в 1 МэВ имеют скорость, близкую к скорости света (0.941 с). Аналитическое рассмотрение релятивистского кулоновского рассеяния было проведено Моттом [2], а также Мак-Кинли и Фешбахом [3]. Авторами были получены общие формулы для энергетической зависимости сечения образования смещений, которые демонстрируют рост сечения процесса по мере увеличения энергии бомбардирующих частиц от нуля до значений граничной энергии и становится постоянным. Сечения рассеяния оцениваются по упрощенной формуле Мак-Кинли – Фешбаха:

$$\sigma_d = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{2\pi Z^2 e^4}{E_d M c^2} \right) = \frac{140 Z^2}{A E_d}, \quad (2)$$

где E_d – пороговая энергия смещения атомов из узла решетки; M – масса; Z – заряд атома; A – массовое число.

Значение пороговой энергии смещения E_d , помимо различий, связанных с структурным характером, зависит от кристаллографического направления, вдоль которого происходит бомбардировка исходной кристаллографической структуры, и имеет следующие значения: ZnO для атома цинка составляет 40-70 эВ, для кислорода – 47-57 эВ [4-6]; Al₂O₃ для атома алюминия составляет 60-90 эВ, для кислорода – 42-160 эВ [7]; SiO₂ для атома кремния составляет 25-75 эВ, для кислорода – 25-50 эВ [7, 8]. Для расчетов сечения образования радиационных дефектов (табл. 1) мы применили наиболее часто используемые в литературе значения пороговой энергии: ZnO – для атома цинка 52 эВ, для кислорода – 57 эВ [4]; Al₂O₃ – для атома алюминия 50 эВ, для кислорода 100 эВ [9]; SiO₂ – для атома кремния – 33 эВ, для кислорода – 16.5 эВ [9, 10].

Таблица 1

Сечения образования радиационных дефектов при электронном облучении

Сечения рас- сея- ния	ZnO		Al ₂ O ₃		SiO ₂	
	Zn	O	Al	O	Si	O
σ_d , б	37.1	10.8	17.5	5.6	29.6	33.9

Оценим значения средней энергии $\langle E_{ПВА} \rangle$, которую бомбардирующие частицы передают ПВА мишени. Распределение количества первично выбитых из равновесных состояний атомов осуществляется по обратноквадратичному закону. В соответствии с этим для вычисления средней энергии применима формула для упругого резерфордовского рассеяния [11]:

$$\langle E_{ПВА} \rangle = \left[\frac{E_d E_{\max}}{E_{\max} - E_d} \right] \times \ln \left(\frac{E_{\max}}{E_d} \right), \quad (3)$$

где E_{\max} – максимальная энергия, передаваемая атомам проводника;

$$E_{\max} = \frac{2E_e (E_e + 2m_e c^2)}{Mc^2} = \frac{E_e (E_e + 1.022)}{469A}. \quad (4)$$

При равенстве энергий $E_{\max} = E_d$ соотношение (4) определяет граничную энергию электрона E_{ep} , выше которой происходит генерация пар Френкеля.

В табл. 2 представлены значения максимальной и средней энергии ПВА в зависимости от энергии бомбардирующих электронов. Можно заметить, что при облучении электронами, начиная с энергий в 1 МэВ, средняя энергия ПВА превосходит пороговую энергию смещения, что сопоставимо с энергетическим порогом образования дефектов. Следовательно, можно заключить, что энергетический порог в 1 МэВ достаточен для образования одиночных пар Френкеля. Исключение составляет только атомы кислорода в соединении Al_2O_3 . Рост энергии бомбардирующих электронов демонстрирует увеличение среднего числа смещенных атомов ν , приходящихся на каждый первично выбитый атом. В табл. 2 представлены значения ν , оцененные по модифицированной Зигмундом [12] формуле Кинчина – Пиза [13]:

$$\nu = \frac{\langle E_{ПВА} \rangle}{2.5E_d}. \quad (5)$$

Исходя из представленных табличных данных и формул (2) и (3), можно сделать вывод о прямой зависимости величины $\langle E_{ПВА} \rangle$ и ν , которые растут по мере увеличения энергии электронов, что не скажешь о сечении образования дефектов не зависящей от нее.

Таблица 2

Зависимость темпа генерации пар Френкеля от энергии бомбардирующих электронов

ZnO									
Zn					O				
E_e , МэВ	E_{\max} , эВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, эВ	ν	η_{FR} , см ⁻¹	E_e , МэВ	E_{\max} , эВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, эВ	ν	η_{FR} , см ⁻¹
0.5	24.8	35.1	0.27	0.66	0.5	101.5	75.0	0.53	0.24
1	65.9	58.4	0.45	1.09	1	269.6	112.3	0.79	0.36
1.5	123.3	77.6	0.59	1.45	1.5	504.4	140.1	0.98	0.45
2	197.1	94.1	0.72	1.76	2	805.9	162.5	1.14	0.53
2.5	287.1	108.5	0.83	2.03	2.5	1174.1	181.2	1.27	0.59
3	393.5	121.3	0.93	2.26	3	1608.9	197.4	1.38	0.64
4	655.1	143.1	1.10	2.67	4	2678.6	224.2	1.57	0.73
Al ₂ O ₃									

Продолжение табл. 2

Al ₂ O ₃									
Al					O				
E_e , МэВ	E_{max} , эВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, эВ	ν	η_{FR} , см ⁻¹	E_e , МэВ	E_{max} , эВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, эВ	ν	η_{FR} , см ⁻¹
0.5	60.1	54.7	0.44	0.46	0.5	101.5	100.7	0.40	0.10
1	159.8	84.5	0.68	0.71	1	269.6	157.6	0.63	0.15
1.5	298.9	107.4	0.86	0.90	1.5	504.4	201.8	0.81	0.19
2	477.6	126.0	1.01	1.06	2	805.9	238.2	0.95	0.23
2.5	695.8	141.8	1.13	1.19	2.5	1174.1	269.2	1.08	0.26
3	953.6	155.6	1.24	1.31	3	1608.9	296.2	1.18	0.28
4	1587.5	178.5	1.43	1.50	4	2678.6	341.5	1.37	0.33
SiO ₂									
Si					O				
E_e , МэВ	E_{max} , эВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, эВ	ν	η_{FR} , см ⁻¹	E_e , МэВ	E_{max} , эВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, эВ	ν	η_{FR} , см ⁻¹
0.5	60.1	43.9	0.53	0.81	0.5	101.5	35.8	0.87	1.26
1	159.8	65.6	0.79	1.22	1	269.6	49.1	1.19	1.73
1.5	298.9	81.7	0.99	1.52	1.5	504.4	58.3	1.41	2.05
2	477.6	94.7	1.15	1.76	2	805.9	65.5	1.59	2.30
2.5	695.8	105.6	1.28	1.96	2.5	1174.1	71.4	1.73	2.51
3	953.6	114.9	1.39	2.14	3	1608.9	76.3	1.85	2.69
4	1587.5	130.5	1.58	2.43	4	2678.6	84.5	2.05	2.97

Концентрация смещенных атомов при облучении дозой Φ рассчитываются по формуле:

$$N_d = N_0 \sigma_d \nu \Phi, \quad (6)$$

где N_0 – концентрация атомов. Отношения концентрации смещенных атомов N_d к дозе облучения Φ является величиной темпа генерации пар Френкеля и имеет вид:

$$\eta_{FR} = N_0 \sigma_d \nu. \quad (7)$$

Исходя из формулы (7), темп генерации пар Френкеля при бомбардировке электронами с энергией в 1 МэВ будет составлять: для ZnO 1.45 см⁻¹; для Al₂O₃ 0.86 см⁻¹; для SiO₂ 2.95 см⁻¹. Не стоит забывать, что при движении в проводнике электрон теряет изначальную энергию под действием тормозного излучения, при этом происходит уменьшение темпа генерации пар Френкеля. Поэтому среднее количество дефектов в слое полного поглощения будет несколько ниже полученных значений. Но для полупроводников, имеющих малые значения толщины, потери электроном будут незначительны и количество дефектов будет определяться как произведение темпа генерации пар Френкеля η_{FR} на толщину образца d .

Протонное облучение. По аналогии с электронным облучением рассмотрим аналитические оценки для протонного. Для протона с энергией в 1 МэВ условие необходимости применения релятивистского описания рассеяния не выполняется:

$$\frac{E_k}{E_0} = \frac{1.602 \times 10^{-13}}{1.5 \times 10^{-10}} = 0.001 < 1. \quad (8)$$

Исходя из этого, можно считать в первом приближении протоны нерелятивистскими, поскольку имеют скорость на порядок меньше скорости света (0.05 с). Рассеяние протонов на ядрах атомов для нерелятивистского случая подробно рассматривалось Резерфордом [16]. Полученное им дифференциальное сечение столкновений, сопровождающихся передачей покоящемуся атому энергии в интервале от T до $T + dT$, имеет вид:

$$d\sigma_d = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left[\frac{\pi Z^2 e^4 m_p dT}{E_p M T^2} \right]. \tag{9}$$

Полное сечение рассеяния для столкновений с образованием пар Френкеля получим путем интегрирования (9) в интервале от E_d до E_{\max} :

$$\sigma_d = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \int_{E_d}^{E_{\max}} \left[\frac{\pi Z^2 e^4 m_p dT}{E_p M T^2} \right] = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \pi \left[\frac{Ze^2 (m_p + M)}{2ME_p} \right]^2 \times \left[\frac{E_{\max}}{E_d} - 1 \right], \tag{10}$$

где в нерелятивистском случае E_{\max} из формулы (3) упрощается:

$$E_{\max} = \frac{4m_p M E_p}{(m_p + M)^2} = \frac{4A E_p}{(1 + A)^2}. \tag{11}$$

В случае, когда $E_{\max} \gg E_d$, соотношение (10) значительно упрощается:

$$\sigma_d = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \pi \left[\frac{Z^2 e^4 m_p}{M E_p E_d} \right] = \frac{2.6 \times 10^{11} Z^2}{4A E_p E_d}. \tag{12}$$

Отношение резерфордовского сечения рассеяния (12) к сечению Мак-Кинли – Фешбаха (2) дает следующий результат:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_e} = \frac{m_p c^2}{2E_p} = 469 \text{ МэВ}. \tag{13}$$

Данная оценка показывает, что при одинаковых энергиях в 1 МэВ сечения дефектообразования на протонах в 469 раз больше, чем на электронах.

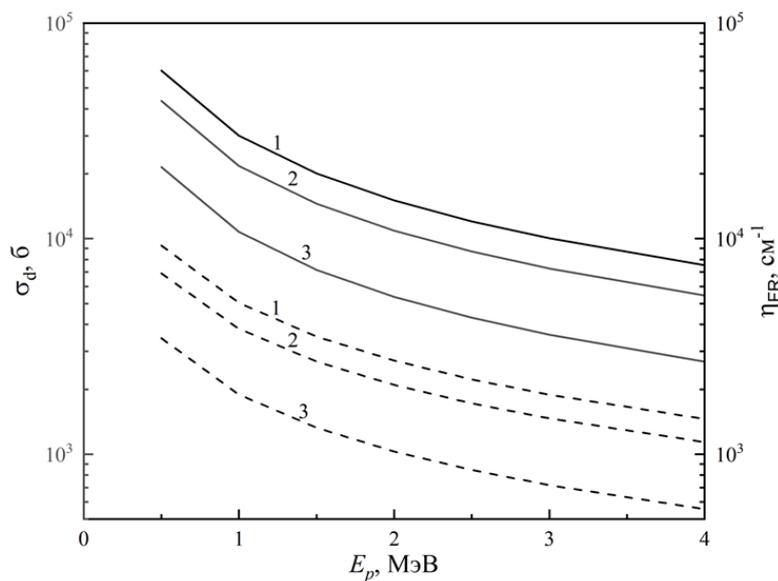


Рис. 1. Зависимость сечения образования (сплошная линия) и темпа генерации (пунктирная линия) пар Френкеля от энергии бомбардирующих протонов: (1) SiO₂, (2) ZnO, (3) Al₂O₃.

Средняя энергия ПВА, которую получают атомы проводника при протонном облучении, оценивается по аналогии, как и при электронном облучении (3). Однако поскольку мы имеем $E_{max} \gg E_d$, выражение (3) можно значительно упростить:

$$\langle E_{ПВА} \rangle = E_d \times \ln \left(\frac{E_{max}}{E_d} \right). \quad (14)$$

В табл. 3 приведены значения максимальной и средней энергии ПВА в зависимости от энергии бомбардирующих протонов. Помимо этого, в табл. 3 и на рис. 1 представлены сечения образования и темпы генерации радиационных дефектов для ZnO, Al₂O₃ и SiO₂.

Таблица 3

Зависимость темпа генерации пар Френкеля от энергии бомбардирующих протонов

ZnO											
Zn						O					
E_p , МэВ	E_{max} , кэВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, кэВ	σ_d , кб	ν	η_{FR} , см ⁻¹	E_p , МэВ	E_{max} , кэВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, кэВ	σ_d , кб	ν	η_{FR} , см ⁻¹
0.5	29.7	0.330	34.4	2.54	5719	0.5	110.8	0.432	9.1	3.03	1184
1	59.3	0.366	17.2	2.81	3172	1	221.6	0.471	4.6	3.31	646
1.5	89.0	0.387	11.5	2.98	2236	1.5	332.4	0.494	3.0	3.47	452
2	118.7	0.402	8.6	3.09	1742	2	443.1	0.511	2.3	3.58	350
2.5	148.4	0.414	6.9	3.18	1434	2.5	553.9	0.523	1.8	3.67	287
3	178.0	0.423	5.7	3.25	1222	3	664.7	0.534	1.5	3.74	244
4	237.4	0.438	4.3	3.37	949	4	886.3	0.550	1.1	3.86	189
Al ₂ O ₃											
Al						O					
E_p , МэВ	E_{max} , кэВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, кэВ	σ_d , кб	ν	η_{FR} , см ⁻¹	E_p , МэВ	E_{max} , кэВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, кэВ	σ_d , кб	ν	η_{FR} , см ⁻¹
0.5	68.9	0.361	16.3	2.89	2826	0.5	110.8	0.701	5.2	2.80	625
1	137.8	0.396	8.1	3.17	1549	1	221.6	0.770	2.6	3.08	343
1.5	206.8	0.416	5.4	3.33	1085	1.5	332.4	0.811	1.7	3.24	241
2	275.7	0.431	4.1	3.45	842	2	443.1	0.840	1.3	3.36	187
2.5	344.6	0.442	3.3	3.53	691	2.5	553.9	0.862	1.0	3.45	154
3	413.5	0.451	2.7	3.61	588	3	664.7	0.880	0.9	3.52	131
4	551.4	0.465	2.0	3.72	455	4	886.3	0.909	0.6	3.63	101
SiO ₂											
Si						O					
E_p , МэВ	E_{max} , кэВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, кэВ	σ_d , кб	ν	η_{FR} , см ⁻¹	E_p , МэВ	E_{max} , кэВ	$\langle E_{ПВА} \rangle$, кэВ	σ_d , кб	ν	η_{FR} , см ⁻¹
0.5	68.9	0.252	28.6	3.06	4534	0.5	110.8	0.145	31.5	3.52	4759
1	137.8	0.275	14.3	3.33	2473	1	221.6	0.157	15.8	3.80	2567
1.5	206.8	0.288	9.5	3.50	1729	1.5	332.3	0.163	10.5	3.96	1784

Продолжение табл. 2

Si						O					
2	275.7	0.298	7.1	3.61	1339	2	443.1	0.168	7.9	4.08	1377
2.5	344.6	0.305	5.7	3.70	1098	2.5	553.9	0.172	6.3	4.17	1126
3	413.5	0.311	4.8	3.77	933	3	664.7	0.175	5.2	4.24	954
4	551.4	0.321	3.6	3.89	721	4	886.3	0.180	3.9	4.36	735

Как видно из представленных в табл. 3 данных, зависимость сечения образования σ_d и темпа генерации пар Френкеля η_{FR} обратно пропорциональны энергии бомбардирующих протонов, поскольку значение ν , являющееся в каком-то смысле коэффициентом размножения, имеет весьма незначительный рост с увеличением энергии протонов E_p . Соответственно при замедлении движения протонов в рассматриваемых проводниках темп генерации пар Френкеля будет увеличиваться.

Выводы

Проведенные расчеты демонстрируют, что темп генерации пар Френкеля при бомбардировке электронами с энергией в 1 МэВ будет составлять: для ZnO 1.45 см^{-1} ; для Al_2O_3 0.86 см^{-1} ; для SiO_2 2.95 см^{-1} . Бомбардировка протонами, с аналогичной энергией замедления движения протонов в рассматриваемых проводниках, дает больший вклад в темп генерации пар Френкеля и составляет для ZnO 2092 см^{-1} ; для Al_2O_3 1892 см^{-1} ; для SiO_2 5040 см^{-1} . Исходя из группового сравнения рассматриваемых проводников, можно сделать вывод о наилучшей стойкости к первичным радиационным дефектам у соединения Al_2O_3 . Более подверженным к первичным радиационным дефектам, исходя из расчетов, является соединение SiO_2 .

1. Углов, В.В. Радиационные эффекты в твердых телах. – Минск: Вышэйшая школа, 2016. –188 с.
2. Mott, N.F. The scattering of fast electrons by atomic nuclei / N.F. Mott // Proceedings of the Royal Society of London. –1929. –V.124. –P.425-442.
3. McKinley, W.A. The Coulomb Scattering of Relativistic Electrons by Nuclei / W.A. McKinley, H. Feshbach // Phys. Rev. –1948. –V.74. –P.1759-1766.
4. Lorenz, K. Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO / K. Lorenz, E. Alves, E. Wendler, O. Bilani, W. Wesch, M. Hayes // Applied physics letters. –2005. –V.87. –P.191904-191907.
5. Meese, J.M. Oxygen displacement energy in ZnO / J.M. Meese, D.R. Locker // Sol. St. Comm. –1972. –V.11, No.11. –P.1547-1550.
6. Locker, D.R. Displacement thresholds in ZnO / D.R. Locker, J.M. Meese // IEEE Trans. Nucl. Sci. –1972. –V.19, No.6. –P.238-242.
7. Cowen, B. J., El-Genk, M. S. Directional dependence of the threshold displacement energies in metal oxides / Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. –2017. –V.25. –P. 085009-085019.
8. Holmström, E., Kuronen, A., Nordlund, K. Threshold defect production in silicon determined by density functional theory molecular dynamics simulations // Phys. Rev. B. –2008. –V.78. –P. 045202-045208.
9. Рау, Э.И. Электронно-лучевая зарядка диэлектриков, предварительно облученных ионами и электронами средних энергий / Э.И. Рау, А.А. Татаринцев, Е.Ю. Зыкова, И.П. Иваненко, С.Ю. Купреенко, К.Ф. Миннебаев, А.А. Хайдаров // Физика твердого тела. – М., 2017. – Т. 59, вып. 8. – С. 1504-1513.
10. Levy, P. Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al_2O_3 // Phys. Rev. –1961. –V.123. –P. 1226-1233.
11. Dienes, G.J. Radiation Effects in Solids / G.J. Dienes, G.H. Vineyard. – New York: Interscience Publishers, 1957. – 226 p.
12. Ziegler, J.F. The stopping and range of ions in solid / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. – New York: Pergamon, 1985. – 256 p.
13. Kinchin, G.H. The displacement of atoms in solids by radiation / G.H. Kinchin, R.S. Pease // Rep. Prog. Phys. – 1955. – Vol. 18. – P. 1-14.
14. Rutherford, E. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom // Philos. Mag. – 1911. – V.21. – P.669-688.