

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

На правах рукописи

Куланчиков Юрий Олегович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧ-
КОМ НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР**

Специальность
1.3.11 Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Якимов Евгений Борисович

Москва – 2024

Оглавление

Перечень условных обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Обзор литературных данных.....	13
1.1 Исследования влияния низкоэнергетического излучения на электрические свойства SiO ₂	13
1.2. Исследования динамики движения дислокаций в GaN	18
1.3 Исследование деградации перовскитов под воздействием пучка	21
Выводы к главе 1	24
Глава 2. Методики экспериментов.....	26
2.1 Образцы.....	26
2.1.1 Структуры Al/SiO ₂ /Si.....	26
2.1.2 Пленки GaN	27
2.1.3 Перовскитные структуры	31
2.2 Приборы и методы исследования.....	31
2.2.1 Облучение образцов.....	31
2.2.2 Вольт-фарадные исследования	37
2.2.3 Католюминесценция.....	45
2.2.4 Метод наведённого тока	48
Глава 3. Изучение влияния облучения электронным пучком низкой энергии на электрические и оптические свойства структуры Al/SiO ₂ /Si	50
3.1 Изучение влияния облучения на емкостные свойства структуры Al/SiO ₂ /Si	50
3.2 Изучение влияния облучения на оптические свойства структуры SiO ₂ /Si....	62
Выводы к главе 3	67
Глава 4. Исследование движения дислокаций в GaN	69
Выводы к главе 4	87
Глава 5. Исследование деградации перовскита MAPbBr ₃ под воздействием электронного пучка.....	88
Выводы к главе 5	101
Заключение	102

Список работ, опубликованных по теме диссертации	103
Список цитируемой литературы	105

Перечень условных обозначений

МДП – металл диэлектрик полупроводник

КЛ – катодолюминесценция

ЦЛ – центры люминесценции

НТ – наведенный ток

OHPs – Organic–inorganic hybrid halide perovskites / Гибридные органо–неорганические галогенидные перовскиты

LEEBI – low-energy electron beam irradiation / облучение низкоэнергетическим электронным пучком

REDG – recombination-enhanced dislocation glide / рекомбинационно-ускоренное скольжение дислокаций

MOCVD – metalorganic vapor-phase epitaxy / металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы

ELOG – epitaxial lateral overgrowth / латерально-зарощенная пленка

HVPE – hydride vapor phase epitaxy / хлоргидридная эпитаксия из паровой фазы

РЭМ – растровый электронный микроскоп

DRL – dislocation-related luminescence / люминесценция, связанная с дислокациями

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Бурное развитие современных технологий и микроэлектроники, приводит к уменьшению топологических размеров приборов и структур, а это в свою очередь приводит к тому, что для проведения исследований таких структур необходимо применять методы с высоким пространственным разрешением, например, растровую электронную микроскопию. Но увеличение разрешения приводит к тому, что происходит рост дозы облучения, а при высоких дозах облучения могут происходить изменения в свойствах исследуемого материала, даже при низкой энергии (подпороговой энергии) первичных электронов, которой недостаточно для выбивания элементов из узлов кристаллической решётки. Поэтому вопрос влияния облучения электронами подпороговой энергии является важным направлением исследований для исследовательских и технологических задач. Обычно рассматриваются четыре основных механизма изменения свойств материала под воздействием облучения: смещение атомов, нагрев образца, электростатический заряд, ионизационное повреждение или радиолиз. Однако, в случае исследований в растровом электронном микроскопе, можно исключить первые три механизма, так как энергии первичных электронов недостаточно для смещения атомов из узлов кристаллических решёток, локальный нагрев, как правило, достигает небольших значений, а существенное накопление заряда возможно только в диэлектрических материалах. Следовательно, одним из основных механизмов изменения свойств материала электронами с подпороговой энергией в РЭМ является радиолиз. На данный момент, микроскопические механизмы радиолиза практически не изучены, за исключением случая рекомбинационно стимулированной реакции, когда энергия, выделяемая при рекомбинации, идет на преодоление потенциального барьера, как, например, в случае движения дислокаций. Исходя из этого, для получения дополнительной информации о микроскопических механизмах изменения свойств материала радиолизом, были подобраны структуры, на которых возможны различные проявления данного механизма. Это структура $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$,

плёнки и кристаллы GaN, а также органо-неорганический перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3). Кроме того, полученные данные о влиянии электронного пучка низкой энергии на выбранные структуры, могут быть полезными для понимания механизмов ионизационных потерь для других ионизирующих излучений.

В связи с широкой областью применения приборов на основе систем металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-структур), исследование влияния электрического пучка на их свойства представляет большой интерес. Несмотря на долгую историю изучения влияния ионизирующих излучений на SiO_2 , на данный момент вопросы образования дефектов в SiO_2 остаются до конца невыясненными. Из вышесказанного следует, что исследование механизмов влияния облучения электронным пучком в растровом микроскопе на свойства SiO_2 может помочь в изучении влияния ионизационных потерь на характеристики полупроводниковых приборов и, соответственно, их долговечность и радиационную стойкость.

Для GaN и гетероструктур на его основе исследования влияния ионизирующего излучения являются важными, так как в настоящее время они широко используются при изготовлении радиочастотных, оптоэлектронных, мощных электронных устройств и светодиодов.

Большинство исследований этого соединения было сосредоточено на изучении его электрических и оптоэлектронных характеристик, а исследованиям дефектов, в том числе и дислокациям, уделялось мало внимания, несмотря на тот факт, что дислокации могут быть введены в GaN при комнатной температуре [1-11] в отличие от других широкозонных материалов группы A^3B^5 . Также было показано, что дислокации в GaN могут смещаться под воздействием электронного пучка [7,12,13], но механизмы движения дислокаций остаются недостаточно изученными.

В последнее время органо-неорганические перовскиты становятся всё более востребованными благодаря своим уникальным и перспективным свойствам. Они могут использоваться при создании светодиодов, транзисторов, детекторов ионизирующего излучения и солнечных батарей.

Создание эффективных и долговечных солнечных элементов на основе перовскита MAPbBr_3 привлекло внимание множества исследовательских групп, так как они имеют серьезные преимущества перед классическими кремниевыми солнечными пластинами: проще в изготовлении, дешевле и имеют возможность использования методов печати на различных типах подложек. Но, как и у любого материала есть и недостатки, например, нестабильность при длительном воздействии ионизирующего излучения и влаги. Если учесть, что солнечные элементы на основе перовскитов могут использоваться в космосе для обеспечения энергией спутников и космических станций, вопрос их радиационной стойкости становится особенно важным для прогнозирования работоспособности этих солнечных элементов в экстремальных условиях.

Учитывая все вышеперечисленные факты, проведение комплексных исследований влияния облучения низкоэнергетическим электронным пучком на генерацию дефектов в SiO_2 , динамику дислокаций в GaN и деградацию органо-неорганического перовскита MAPbBr_3 , является важным и актуальным направлением исследований. Также, данные исследования могут помочь в понимании эффектов деградации для других схожих материалов.

Цель диссертационной работы заключалась в получении дополнительных сведений о механизмах дефектообразования в материалах GaN , Si/SiO_2 , MAPbBr_3 при облучении низкоэнергетичным электронным пучком с подпороговыми значениями энергии первичных электронов.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи.

1. Прояснить механизмы образования дефектов в диэлектрическом слое и на границе раздела Si/SiO_2 под воздействием низкоэнергетического электронного пучка, методами измерения вольт-фарадных характеристик и катодолюминесценции;
2. Исследовать влияние низкоэнергетического электронного пучка на введенные дислокации в GaN в широком диапазоне температур;

3. Провести сравнительные исследования движения дислокаций в GaN без возбуждения и под облучением электронным пучком;
4. Исследовать влияние низкоэнергетического электронного пучка на спектры катодолюминесценции MAPbBr_3 .

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Выявлено существенное различие в чувствительности к облучению для образцов $\text{Al/SiO}_2/\text{Si}$ на подложках p и n-типа проводимости;
2. Впервые исследовано влияние приложенного при облучении напряжения, что позволило выявить роль электронов в образовании ловушек на интерфейсе SiO_2/Si ;
3. Впервые показано, что дислокации в GaN под воздействием электронного пучка двигаются при низких температурах, близких к температуре жидкого азота. Оценена энергия активации рекомбинационно-ускоренного движения дислокаций, которая не превышает 10-20 мэВ;
4. Впервые показано, что в GaN динамикой дислокации управляют два механизма, преодоление барьера Пайерлса и преодоление локализованных препятствий, которые работают одновременно;
5. Исследована трансформация спектров катодолюминесценции MAPbBr_3 под воздействием облучения низкоэнергетичным электронным пучком. Разложение спектров позволило выявить зависимость отдельных компонент спектра от дозы облучения;
6. Установлено, что использование больших энергий электронного пучка (> 20 кэВ) предпочтительно для минимизации повреждения MAPbBr_3 при изучении методами растровой электронной микроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Исследование влияния низкоэнергетического электронного пучка на дефектообразование в SiO_2 может быть полезно при создании приборов для

космической отрасли, а также учёта радиационной стойкости материала при создании защитного покрытия;

2. Исследование движения дислокаций в GaN при облучении электронным пучком, может быть полезно для понимания механизмов деградации оптоэлектронных приборов. Механизмы, стимулирующие движение дислокаций, могут быть подобны проявляющимся при работе мощных светоизлучающих приборов;

3. При усовершенствовании методик выращивания плёнок и кристаллов GaN, будет уменьшаться количество локализованных препятствий, следовательно, введённые при корпусировании или шлифовке дислокации будут перемещаться на большее расстояние, что будет приводить к быстрой деградации прибора;

4. Исследование влияния электронного пучка на органо–неорганические галогенидные перовскиты, необходимо для понимания механизмов деградации материала, а также для прогнозирования стойкости к другим ионизирующим излучениям.

Достоверность полученных результатов.

При проведении исследований применялись современные приборы и методики, имеющиеся в ИПТМ РАН. Достоверность и обоснованность результатов, полученных с помощью этого оборудования, подтверждается систематическим характером проведенных исследований. Также полученные результаты согласуются с результатами исследований других авторов, в случае наличия таких результатов, опубликованных в литературе.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Чувствительность структур $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ к ионизирующему излучению зависит от типа проводимости подложки;

2. Вопреки сложившимся представлениям, электроны тоже участвуют в механизме образования дефектов на интерфейсе SiO_2/Si ;

3. В GaN дислокации могут смещаться под воздействием низкоэнергетичного электронного пучка при низкой температуре, близкой к температуре жидкого азота;
4. На динамику дислокаций в GaN влияют два механизма, преодоление барьера Пайерлса и преодоление локализованных препятствий, которые работают одновременно;
5. Радиолиз является наиболее вероятным механизмом повреждения MAPbBr_3 при облучении электронным пучком;
6. Для минимизации повреждения органо–неорганического галогенидного перовскита MAPbBr_3 , необходимо применять электронный пучок с энергией более 20 кэВ;
7. Пик катодолуминесцентного излучения на энергии 2,26 эВ в MAPbBr_3 является излучением, соответствующим переходу зона-зона, а излучения на более высоких энергиях являются результатом изменения материала под воздействием электронного пучка.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на научных конференциях:

1. Постерный доклад. Ю.О. Куланчиков, П.С. Вергелес, Е.Б Якимов. Исследование влияния облучения низкоэнергетичным электронным пучком на вольт-фарадные характеристики SiO_2 . XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии. 7-10 сентября, 2020, г. Черноголовка, Россия.
2. Постерный доклад. Ю.О. Куланчиков, П.С. Вергелес, Е.Б Якимов, В.И. Орлов, А.Я. Поляков. Исследование свойств дислокаций в GaN методом катодолуминесценции в РЭМ. Объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». 13-17 сентября, 2021, г. Черноголовка, Россия.
3. Постерный и устный доклад. Ю.О. Куланчиков, Исследование влияния облучения электронным пучком на электрические свойства SiO_2 . VII

Всероссийский молодежный форум Наука будущего – Наука молодых. 23-26 августа, 2022, Новосибирск, Россия.

4. Постерный доклад. Ю.О. Куланчиков, П.С. Вергелес, Е.Б Якимов. Исследование влияния облучения низкоэнергетическим электронным пучком на люминесцентные характеристики SiO_2 . XXIX Российская конференция по электронной микроскопии(онлайн). 29 – 31 августа, 2022, г. Черноголовка, Россия.

5. Устный доклад. П.С. Вергелес, Ю.О. Куланчиков, Е.Б Якимов. Исследование влияния облучения низкоэнергетичным пучком на свойства свежевведенных дислокаций GaN. III Международная конференция «Физика конденсированных состояний». 29-ое мая - 3-е июня, 2023, г. Черноголовка, Россия.

6. Устный доклад. Ю.О. Куланчиков, П.С. Вергелес, Е.Б Якимов. Исследования влияния облучения электронным пучком на электрические свойства SiO_2 . Вторая объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике». 13 – 16 ноября, 2023, г. Черноголовка, Россия.

Личный вклад автора:

1. Экспериментальная работа по выявлению и облучению дислокаций на образцах GaN.
2. Проведение измерений вольт-фарадных характеристик структур $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$.
3. Облучение образцов $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в растровом электронном микроскопе РЭМ, получение спектров катодolumинесценции, отжиг образцов.
4. Облучение образцов MAPbBr_3 в растровом электронном микроскопе, получение спектров катодolumинесценции.
5. Анализ существующих литературных данных, обобщение и анализ полученных результатов, формулировки основных положений.
6. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Е. Б. Якимовым.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, 5 глав, заключения и списка используемых источников. Работа содержит 43 рисунка и 1 таблицу. Список используемой литературы включает 167 наименований. Общий объём диссертации составляет 118 страниц.

В первой главе содержится обзор и анализ научно-технической литературы в области изучения влияния ионизирующего излучения на исследуемые материалы (GaN, SiO₂, MAPbBr₃) и структуры на их основе, а также приведена информация об основных механизмах дефектообразования в данных материалах.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых структур, используемого оборудования, условий исследования образцов и применяемых методов изучения (C-V характеристики, катодолюминесценция).

В третьей главе представлены результаты исследования дефектообразования в SiO₂, структуры Al/SiO₂/Si, под воздействием низкоэнергетического электронного пучка.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния низкоэнергетического электронного пучка и низкотемпературного отжига на динамику дислокаций, введенных пластической деформацией в GaN.

Пятая глава посвящена изучению изменений оптических свойств монокристаллов MAPbBr₃ под воздействием электронного пучка методом катодолюминесценции.

В заключении приводятся основные выводы по результатам проведенных исследований.

Глава 1. Обзор литературных данных

1.1 Исследования влияния низкоэнергетического излучения на электрические свойства SiO_2

Несмотря на появление и изучение новых материалов современной микроэлектроники, остаются вопросы, на которые ещё нет ответов для уже устоявшихся материалов и структур на их основе. Структура $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ является одной из самых распространённых в современной микроэлектронике, но на данный момент нет полной ясности в вопросе образования дефектов в слое SiO_2 под воздействием ионизирующего излучения. В связи с увеличением областей применения приборов с МДП-структурами, исследования образования дефектов, динамики заряда и их релаксации в объеме диэлектрика представляют большой интерес для многих областей науки и техники, таких как радиационная стойкость полупроводниковых приборов, разработка изоляционных материалов для защиты спутников и космических аппаратов, электронно-лучевая литография, аналитические методы электронной и ионной спектроскопии и др.

Одним из распространённых методов диагностики и изучения материалов является электронная микроскопия, в которой для получения данных образец подвергается облучению электронным пучком, который является одним из видов ионизирующего излучения. Под воздействием электронного пучка происходит инжекция неравновесных носителей заряда в объем материала, которая идентична инжекции при приложении к образцу напряжения. Таким образом, при облучении электронным пучком, в некотором смысле имитируется рабочее состояние прибора, что может помочь понять механизмы деградации полупроводниковых приборов, включающих SiO_2 , в процессе эксплуатации и/или при воздействии энергетичных частиц. Из вышесказанного следует, что исследование механизмов влияния облучения электронным пучком в сканирующем микроскопе на свойства SiO_2 может помочь в понимании влияния ионизирующей части спектра космического излучения на характеристики полупроводниковых приборов и, соответственно, их долговечность.

Один из способов регистрации изменений, происходящих в диэлектрике под воздействием электронного пучка, является метод измерения вольт-фарадных характеристик. Изменения в вольт-фарадных характеристиках в системе Si-SiO₂ объясняются четырьмя основными типами зарядов (рисунок 1).

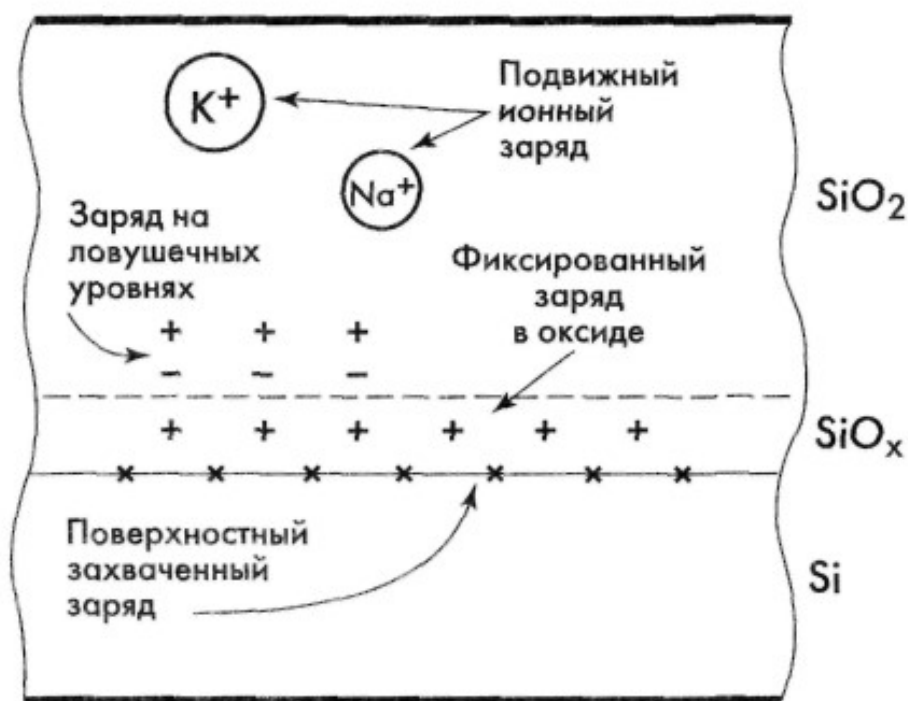


Рисунок 1 – Расположение зарядов в термически окисленном кремнии [14]

Фиксированный заряд в оксиде — представляет собой положительный заряд, обусловленный структурными дефектами в слое оксида толщиной менее 2,5 нм от границы Si—SiO₂. Этот заряд появляется в процессе окисления кремния, его плотность зависит от среды и температуры окисления, условий охлаждения и ориентации кремния.

Подвижный ионный заряд — обусловлен ионами примеси, таких как Li⁺, Na⁺, K⁺ и, возможно, H⁺. Отрицательные ионы, например, гидроксильные группы и др., и ионы тяжелых металлов также относятся к этому типу заряда, но имеют низкую подвижность при температуре ниже 773 К.

Поверхностный захваченный заряд — положительный или отрицательный заряд, обусловленный структурными дефектами поверхности, возникающими в процессе окисления кремния, примесями металлов на границе Si-SiO₂ и дефектами, вызванными радиацией или другими аналогичными процессами с нарушением связей.

В противоположность фиксированному заряду и заряду на ловушечных уровнях в оксиде, поверхностный захваченный заряд связан с нижерасположенным кремнием и поэтому может заряжаться или разряжаться в зависимости от поверхностного потенциала. Большая часть поверхностного захваченного заряда может быть нейтрализована при низкотемпературном (723 K) отжиге в среде водорода.

Заряд на ловушечных уровнях в оксиде может быть положительным или отрицательным в зависимости от захвата ловушками дырок или электронов в объеме оксида в процессе формирования оксида. Он может возникнуть также в результате радиационной ионизации, инжекционных потоков или других подобных процессов. В противоположность фиксированному заряду, заряд на ловушечных уровнях в оксиде обычно отжигается при низкой температуре (773 K), хотя нейтральные ловушки при этом могут оставаться [15].

Явление зарядки диэлектрических мишеней под воздействием электронного облучения давно известно и его учет необходим при характеристике диэлектрических материалов и покрытий методами электронной микроскопии, в электронно-лучевой литографии, при разработке диэлектрических покрытий для космических аппаратов и во многих других областях науки и техники [16]. Поверхностный потенциал, обусловленный зарядом, может достигать нескольких кэВ [17], что может отклонить электронный пучок и уменьшить его кажущуюся энергию при проведении электронно-лучевой литографии или исследований методами электронной микроскопии. В подавляющем большинстве исследований измеряли значение потенциала заряженной поверхности, который в основном определяется балансом между зарядом проникающих в материал первичных электронов и зарядом излученных вторичных электронов [17—25]. Однако, как показано в работе [26], существенное влияние на кинетику зарядки оказывает пространственное распределение

электронов и дырок, формирующееся при облучении. Это распределение определяет и влияние облучения на параметры структур металл—диэлектрик—полупроводник.

Также проводились исследования фиксированного оксидного заряда и ловушек на границе раздела диэлектрик/полупроводник, образующихся в тонких диэлектрических пленках при облучении рентгеновским или низкоэнергетическим электронным пучком [27, 28]. Ионизирующее излучение генерирует электронно-дырочные пары внутри диэлектриков, и эти избыточные носители могут диффундировать и/или дрейфовать. В результате образуются распределения положительных и отрицательных зарядов, обусловленные различными коэффициентами диффузии и подвижностью электронов и дырок. Как показано в работе [26], формирование результирующего поверхностного потенциала невозможно объяснить без учета этих пространственных распределений. Разница между распределениями электронов и дырок приводит к распределению суммарного заряда, что приводит к появлению внутренних электрических полей и влияет на динамику заряда даже для диэлектриков с толщиной, превышающей глубину проникновения ионизирующих частиц. Хорошо известно, что в случае пленки SiO_2 на Si облучение создает граничные состояния на границе раздела SiO_2/Si и генерирует положительный заряд внутри SiO_2 [27, 28]. Это приводит к образованию самосогласованного электрического поля, которое может существенно влиять на свойства нижележащих устройств. Результирующее распределение электронов и дырок зависит от их подвижности, самосогласованного электрического поля и концентраций, энергетических уровней и сечений захвата ловушек. Однако об этих параметрах известно не так уж много из-за сложности протекающих физических процессов, что препятствует развитию целостной теоретической картины. Информацию о переносе электронов и дырок можно было бы получить путем генерации неравновесных носителей вблизи поверхности диэлектрика и применения дополнительного смещения при облучении. Однако такие измерения до сих пор не проводились. В подавляющем большинстве предыдущих исследований эффектов облучения в структурах

SiO₂/Si размер области генерации неравновесного заряда превышал толщину пленки.

Так же информацию о процессах, протекающих в толщине оксидного слоя, может дать метод катодолюминесценции. Данный метод позволяет получить информацию о механизмах возбуждения и природе центров люминесценции, которые в большинстве случаев соответствуют дефектам материала. Метод широко применяется для исследования твердотельных объектов и структур [29].

Спектральное распределение люминесценции исходных и модифицированных слоев SiO₂ имеет довольно сложную структуру, содержащую набор полос, наиболее распространенные из которых расположены в областях 650-660 нм (1,9 эВ), 539-564 нм (2,2–2,3 эВ), 443-477 нм (2,6–2,8 эВ) и 282-288 нм (4,3–4,4 эВ). Эти особенности указывают на наличие ряда различных люминесцентных центров, предположительно связанных с различными дефектами в слое SiO₂. Наиболее эффективными центрами люминесценции среди всех дефектов являются: немостиковый кислород и центры дефицита кислорода.

Почти все авторы работ по люминесценции SiO₂ согласны с тем, что центром люминесценции, ответственным за полосу люминесценции 1,9 эВ, является немостиковый кислород [30-34]. Согласно результатам расчетов [30], энергетический уровень, соответствующий немостиковому кислороду, также расположен на 1,9 эВ выше потолка валентной зоны в запрещенной зоне SiO₂.

В настоящее время существуют различные мнения о природе центров, ответственных за полосы свечения 2,7 эВ и 4,3–4,4 эВ. Рассматриваются следующие модели: нерелаксированная кислородная вакансия [32], двухкоординированный (по отношению к кислороду) кремний [32,33] и связь кремний-кремний [35-37].

В одной из последних работ, посвящённой влиянию различных возбуждающих люминесценцию способов [38], авторы пришли к следующим выводам. Возбуждение КЛ в пленках SiO₂ на кремнии в красной области спектра (650 нм) связано с присутствием силановых групп (Si-OH) в оксидном слое. Центры, соответствующие спектральной полосе 550 нм (2,2 эВ), скорее всего, являются ненасыщенными связями в кремнии и расположены на границе раздела Si-SiO₂.

1.2. Исследования динамики движения дислокаций в GaN

GaN и гетероструктуры на его основе в настоящее время широко используются при изготовлении радиочастотных, оптоэлектронных и мощных электронных устройств. Следовательно, большинство исследований этого соединения было сосредоточено на изучении его электрических и оптоэлектронных характеристик. Исследованиям дислокаций уделялось мало внимания, несмотря на тот факт, что дислокации могут быть введены в GaN при комнатной температуре [1-11] в отличие от других широкозонных материалов группы A^3B^5 .

Дислокации — это одномерные дефекты, которые существенно влияют на механические свойства кристаллических материалов [39,40]. Влияние дислокаций на электрические и оптические свойства полупроводниковых материалов также хорошо задокументировано [40-43]. Они также могут влиять на другие физические свойства, такие как теплопроводность [44] или резистивное переключение [45]. Эффекты дислокаций на макроскопические электрические и оптические свойства современного GaN, по-видимому, менее значительны, чем те, которые наблюдаются в других полупроводниках [12,46-48], хотя уже было показано, что они заметно увеличивают скорость локальной рекомбинации [49-51], приводят к перераспределению Mg [52], влияют на качество p-n переходов [53,54] и транзисторов с высокой подвижностью электронов [55-57] и приводят к деградации светоизлучающих и лазерных диодов [58]. Как показано в [59], уменьшение плотности ростовых дислокаций может привести к увеличению интенсивности фотолюминесценции. Недавно было показано, что дислокации могут менять тип проводимости из n- в p-тип проводимости [60]. Таким образом, надежное прогнозирование рабочих характеристик устройств на основе GaN требует лучшего понимания их механических характеристик, в дополнение к их оптическим и электрическим характеристикам, поскольку нагрузка во время обработки или упаковки может привести к появлению дислокаций, которые могут значительно ухудшить рабочие характеристики этих устройств. Более того, как показано в [61], даже тип газа-носителя, используемого

при выращивании, может влиять на механические свойства GaN. Знание структуры дислокаций, индуцированных обработкой, может привести к разработке недорогих пластин GaN с низкой плотностью дислокаций.

Способность дислокаций в GaN перемещаться при комнатной температуре под действием механического напряжения была продемонстрирована с использованием многих методов, таких как химическое травление [62], просвечивающая электронная микроскопия [1-5,62-65], методы катодolumинесценции и наведенного тока (НТ) [1-11,63-65]. Однако на сегодняшний день подавляющее число исследований механических свойств GaN было проведено с использованием индентирования, с помощью которого были определены твердость, модуль Юнга и предел текучести. Динамика дислокаций, в частности их подвижность и энергия активации для их скольжения, практически не изучались. Можно упомянуть лишь несколько экспериментальных и теоретических исследований, в которых рассматривалась подвижность дислокаций GaN [8,10,11,66–71].

Как полупроводник с широкой запрещенной зоной, GaN является подходящим материалом для устройств, работающих при повышенных температурах. Чтобы предсказать поведение дислокаций в таких устройствах, должна быть известна энергия активации подвижности дислокаций E_d . В работах [72,73] E_d оценивалась с использованием её эмпирической корреляции со значением запрещенной зоны, и было получено значение приблизительно 2 эВ. Оценки с использованием эмпирической корреляции между E_d и значением $G \times b^3$, где G - модуль сдвига, а b - вектор дислокации Бюргерса, дали примерно такое же значение [74]. Однако способность дислокаций перемещаться при комнатной температуре подразумевает, что энергия активации подвижности дислокаций в GaN значительно ниже 1 эВ, что было подтверждено как с помощью моделирования методом молекулярной динамики [69], так и экспериментальными оценками [8,10], основанными на измерениях длины пробега дислокаций от точки приложения нагрузки в зависимости от температуры.

Широко признано, что для скольжения дислокаций в полупроводниковых ковалентных кристаллах необходимо преодолеть внутренний потенциальный барьер,

так называемый потенциал Пайерлса, и что этот барьер определяет подвижность дислокаций, а GaN обладает высокой степенью ковалентности. Преодоление барьера Пайерлса достигается за счет двух последовательных процессов: образования двойных перегибов на прямой дислокационной линии и последующей миграции сформированных перегибов вдоль дислокации. Во всех предыдущих работах перенос дислокаций в GaN обсуждался в рамках такой модели. Однако, если барьер Пайерлса низок, как в случае некоторых других материалов, то дополнительные механизмы могут существенно влиять на подвижность дислокаций. Например, если материал содержит препятствия для движения дислокаций, одновременно могут работать два механизма: преодоление барьера Пайерлса и преодоление локализованных препятствий. Таким образом, суммарная скорость дислокации будет описываться как временем ожидания дислокации, закреплённой на препятствии, так и временем прохождения между стабильными конфигурациями, определяемыми механизмом двойного перегиба [75].

При высоких температурах, соответствующих низким напряжениям, деформация контролируется локализованными препятствиями, и энергия активации должна быть выше, чем у механизма двойного перегиба [75]. Возможно, это объясняет большую разницу между энергиями активации, оцененными при высоких температурах [76], и энергиями, оцененными при температурах, близких к комнатной температуре [8,10]. Следует подчеркнуть, что такое поведение дислокаций относительно уникально, поскольку в большинстве полупроводниковых ковалентных кристаллов подвижность дислокаций в основном контролируется механизмом двойного перегиба. Следует также отметить, что в работах [8,10] были выявлены различия в энергиях активации скольжения дислокаций в n- и p-GaN. Влияние легирующей примеси на энергию активации в других полупроводниковых кристаллах хорошо известно [77,78]. Более того, в некоторых материалах доноры и акцепторы демонстрируют противоположный эффект [77]. Поэтому было бы интересно более тщательно изучить эффект легирующей примеси в GaN. Было также показано, что облучение низкоэнергетическим электронным пучком (low-energy electron beam irradiation – LEEBI) стимулирует скольжение дислокаций (так

называемое рекомбинационно-ускоренное скольжение дислокаций (recombination-enhanced dislocation glide – REDG)) в GaN [7,11,13,64,79,80]. Следует отметить, что, в отличие от случая 4H-SiC, где было показано, что низкая энергия активации для рекомбинационно-ускоренного скольжения дислокаций определяется очень низкой энергией активации движения перегибов вдоль частичных дислокаций [81,82], и все частичные дислокации с кремниевым ядром движутся при облучении, в GaN при всех измерениях REDG подвижным было лишь небольшое количество дислокаций, что позволило предположить, что закрепление на препятствиях существенно влияет на движение дислокаций. Таким образом, представляется, что для описания динамики дислокаций в GaN следует оценить влияние как барьера Пайерлса, так и препятствий. Поскольку количество и мощность препятствий должны зависеть от метода выращивания и концентрации дефектов, для этой цели полезно сравнить динамику дислокаций в разных слоях GaN.

Также, хочется отметить, широко признанный факт, что при пластической деформации поверхности образцов GaN вводится несколько типов дислокаций, которые имеют темный контраст в режиме катодolumинесценции [52,83,84]. Также при деформировании могут образоваться линии, которые демонстрируют сильную излучательную рекомбинацию с энергией 3,1 эВ [67, 85] при комнатной температуре. Таким образом, метод катодolumинесценции, отлично подходит для изучения динамики движения дислокаций.

1.3 Исследование деградации перовскитов под воздействием пучка

Гибридные органо–неорганические галогенидные перовскиты (Organic–inorganic hybrid halide perovskites – OIHPs) привлекли большое внимание в последнее десятилетие благодаря оптическому поглощению в видимом диапазоне ($\sim 10^5$ см⁻¹) [86-89], большим значениям времени жизни [90-92] и подвижности неравновесных носителей заряда [93,94]. Эти факторы делают OIHPs перспективным материалом для солнечных элементов, фотоэлектрических систем [87,88] фотодетекторов [95-97] и детекторов ионизирующего излучения [98-101].

Монокристаллические ОИНРs могут быть изготовлены с использованием метода выращивания в низкотемпературном растворе [102,103], который является экономически эффективным по сравнению со стандартными дорогостоящими методами для традиционных полупроводников (Si, GaAs, Ge, GaN и т.д.). Однако несколько факторов нестабильности ОИНРs ограничивают их использование в устройствах. Слабые водородные связи в ОИНРs делают их чувствительными к различным факторам, включая влагу, кислород, свет, тепло и электрические поля [104]. Термическое разложение ОИНРs происходит даже при относительно низких температурах [86,88,89,105] с образованием летучих продуктов (газообразный метиламмоний) [105] и фазовой сегрегацией (галогениды свинца и т.д.) [106]. Присутствие влаги может спровоцировать процесс окисления на поверхности ОИНРs [107,108] и инициировать необратимую коррозию [109]. Свойства оптоэлектронных материалов, наблюдаемые на макромасштабе или на уровне устройства, определяются процессами, происходящими на микро- или наноуровне. Таким образом, улучшение свойств материалов и производительности устройств требует использования методов определения характеристик с высоким пространственным разрешением, которые могут выявить микроскопические механизмы ухудшения структурных, химических и оптоэлектронных свойств материалов ОИНРs. В качестве таких методов можно использовать растровый электронный микроскоп высокого разрешения или просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) [110-114]. Однако ОИНРs очень чувствительны к облучению электронным пучком. Изменение электрических и оптических свойств $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr_3) наблюдалось уже после облучения в РЭМ дозой 3 мкл/см^2 [115,116]. В исследованиях ПЭМ изменение структуры ОИНРs наблюдалось при более высоких дозах, начиная примерно со 100 е/Å^2 , что соответствует 160 мКл/см^2 . Более высокую пороговую дозу для ПЭМ можно объяснить тем, что исследования ПЭМ обычно проводятся на тонких пленках при энергии пучка, превышающей 80 кэВ, поэтому лишь небольшая часть энергии поглощается внутри исследуемого образца. Поскольку целью РЭМ- и ПЭМ-исследований является изучение структурных изменений в ОИНРs, их влияние на изучаемые свойства должно быть сведено к минимуму. Для уменьшения

повреждений при определении характеристик образцов следует оптимизировать как методы подготовки, так и работу микроскопа. Для такой оптимизации необходимо более глубокое понимание механизмов повреждения при электронно-лучевом облучении. Следует также добавить, что изучение механизмов повреждения важно для многих применений устройств на основе ОИНРs, таких как солнечные батареи, работающие в космосе, и детекторы ионизирующего излучения. Если один и тот же механизм деградации ответственен за деградацию при освещении ультрафиолетовым светом и возбуждении электронным лучом, то электронный луч можно было бы также использовать в качестве ускоренного теста стабильности солнечных элементов на основе ОИНРs [112]. Однако, несмотря на значительные усилия, механизмы, лежащие в основе процессов деградации под воздействием света и электронного излучения, к сожалению, изучены недостаточно, что затрудняет рациональные стратегии дальнейшего повышения долгосрочной стабильности этих материалов.

В общем случае механизмы повреждения, вызванные попаданием электронного луча на образец, включает ударное повреждение, зарядку, радиолиз и нагрев [117]. Как показано в [118] пороговые энергии падающих электронов для смещения атома в MAPbI_3 составляют 2,3, 26,4, 70,4 и 279,4 кэВ для H, C, N и I соответственно. Пороговая энергия для Pb превышает 1 МэВ. Таким образом, в исследованиях РЭМ вероятность случайного повреждения, по-видимому, довольно мала, в то время как в ПЭМ ускоряющая энергия обычно превышает 80 кэВ, и этот механизм повреждения может сработать, по крайней мере, для H, C и N. Однако в большинстве исследований ПЭМ предполагалось, что основным механизмом повреждения является радиолиз, возникающий в результате электронного возбуждения с последующей релаксацией, приводящей к разрыву связей и смещению атомов [111,114]. Более высокая пороговая доза для повреждения ПЭМ согласуется с этим предположением, поскольку радиолиз должен в основном зависеть от выделяемой энергии, а не от энергии луча. Разрыв химических связей из-за взаимодействия с ускоренными электронами или рентгеновскими фотонами может способствовать потере более летучих (органических) веществ [119], изменяя состав образца.

Следует также учитывать, что облучение электронным пучком проводится в вакууме, что может ускорить образование газовых продуктов и их испарение с поверхности [120]. На сегодняшний день подавляющее большинство исследований повреждения электронным пучком было проведено на MAPbI_3 . Полученные результаты позволили предположить, что наиболее вероятными путями разложения в этом материале является диссоциация ионов метиламмония (CH_3NH_3^+) на CH_3NH_2 и водород с последующим выделением высоколетучих молекул CH_3NH_2 и водорода, в результате чего остается чистый PbI_2 [106,118,121]. В случае MAPbBr_3 обнаружено разложение на MABr , Br_2 , и Pb на поверхности с последующим выходом газовых фаз MABr и Br_2 с поверхности [122].

Поскольку ожидалось, что MAPbBr_3 будет значительно более стабильным в условиях окружающей среды, чем MAPbI_3 [123], интересно более подробно изучить влияние облучения низкоэнергетическим пучком (LEEVI) в РЭМ на оптические свойства MAPbBr_3 , особенно принимая во внимание, что замена неорганических компонентов может повысить стойкость к излучению [124].

Выводы к главе 1

На основании проведенного литературного обзора были поставлены следующие цели.

1. Изучить влияние низкоэнергетического электронного пучка на образование дефектов на границе раздела Si/SiO_2 под воздействием облучения.
2. Исследовать подвижные дислокации в слоях GaN (выращенных разными методами) под воздействием электронного пучка и без возбуждения.
3. Исследовать модификации КЛ спектров MAPbBr_3 при облучении низкоэнергетическим электронным пучком.

Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи.

1. Прояснить механизмы образования дефектов в диэлектрическом слое и на границе раздела Si-SiO_2 .

2. Исследовать спектры катодолюминесценции оксида кремния и их изменения под воздействием облучения.
3. Исследовать влияние низкоэнергетического электронного пучка на введённые дислокации в GaN в широком диапазоне температур.
4. Провести сравнительные исследования движения дислокаций без возбуждения и под облучением электронным пучком.
5. Исследовать влияние низкоэнергетического электронного пучка на трансформацию спектров КЛ MAPbBr_3 .

Глава 2. Методики экспериментов

2.1 Образцы

2.1.1 Структуры Al/SiO₂/Si

В исследовании использовались структуры Al/SiO₂/Si (рисунок 2) на подложках с разным типом проводимости. Образец О1 – на подложке кремния n-типа с толщиной слоя SiO₂ порядка 300 нм, легированные фосфором до концентрации $4,6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Образец О2 – на подложке кремния p-типа проводимости, легированной бором до концентрации $3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, и толщиной диэлектрического слоя SiO₂ 200 нм. Образец О3 – на подложке кремния p-типа проводимости, легированной бором до концентрации $3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, и толщиной диэлектрического слоя SiO₂ 250 нм. Оксидный слой во всех структурах получали термическим окислением кремния. Образцы О1 и О3 окислялись в одинаковых условиях.

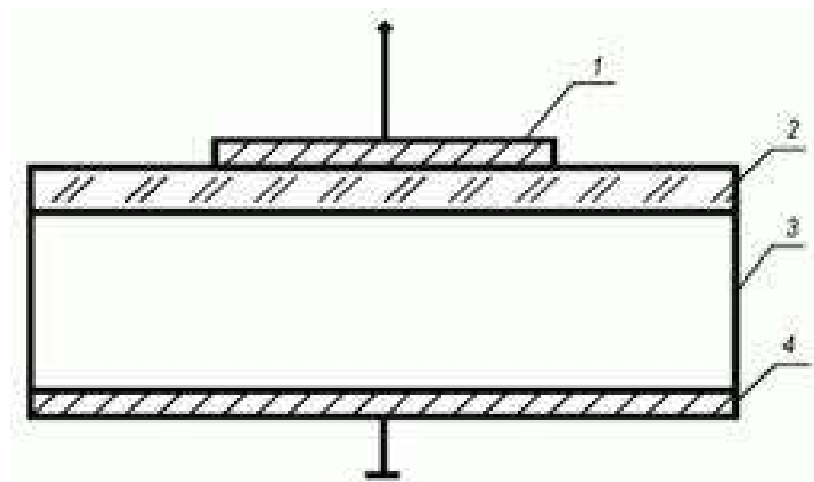


Рисунок 2 – Устройство МДП структуры. 1-затвор, 2-подзатворный диэлектрик, 3-полупроводниковая подложка, 4-омический контакт

2.1.2 Пленки GaN

В данной работе для исследования влияния облучения электронного пучка на дислокации в GaN использовались несколько типов образцов, которые были предоставлены коллегами из Кореи и США. Первый тип образцов – это пленки GaN, толщиной до 4 мкм, выращенные на сапфире методом металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (metalorganic vapor-phase epitaxy – MOCVD).

Второй тип образцов, представлял из себя, латерально зарощенную пленку (epitaxial lateral overgrowth – ELOG) GaN. На рисунке 3 представлено схематичное изображение поперечного среза латерально зарощенной пленки GaN. Сначала стандартным методом осаждения MOCVD на подложке из сапфира с ориентацией [0001] были выращены буферные слои n-GaN толщиной 2 мкм. Затем путем фотолитографии и травления на этом буферном слое создавалась маска, состоящая из полос SiO₂ шириной 12 мкм с зазорами между полосами 4 мкм. Далее методом MOCVD через окна маски из SiO₂ продолжался рост пленки GaN. Толщина верхнего слоя GaN составила 6 мкм [125]. В результате, после всех технологических шагов производства получается структура, показанная на рисунках 3 и 4, на которой можно выделить области окна (область роста плёнки GaN от сапфировой подложки с большим количеством ростовых дислокаций унаследованных от нижнего слоя), и область крыла, где рост плёнки из вертикального переходит в горизонтальный, и количество ростовых дислокаций уменьшается. Два крыла от разных окон в итоге достигают друг друга, и образуют границу срачивания. Для проведения измерений методом НТ через маску были напылены диоды Шоттки из Au. На рисунке 4 показано изображение ELOG плёнки в режиме вторичных электронов [125].

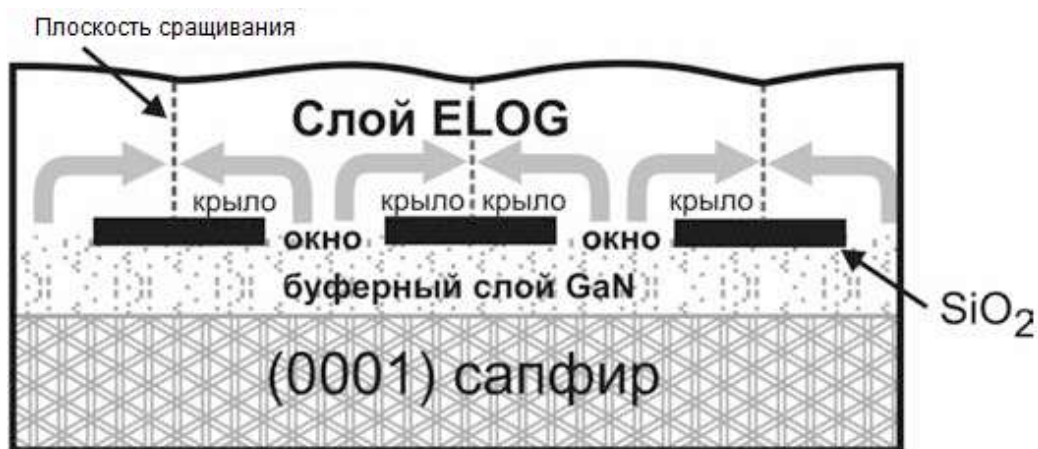


Рисунок 3 – Схематическое изображение поперечного среза ELOG-плёнки GaN

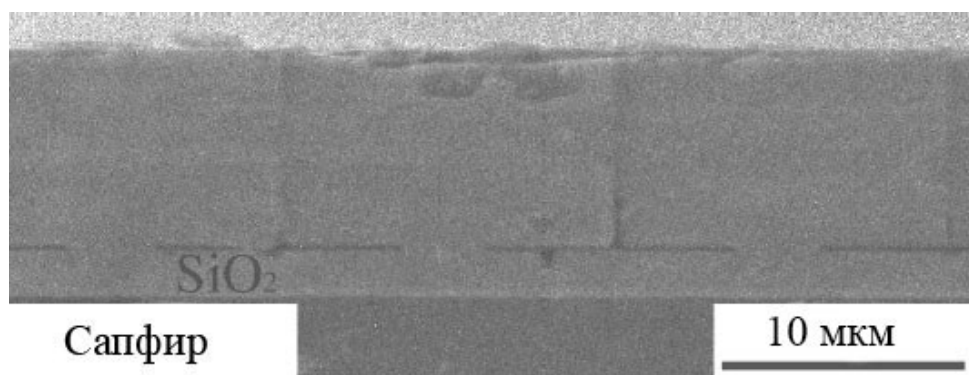


Рисунок 4 – Изображение поперечного сечения ELOG структуры в режиме вторичных электронов (ВЭ)

Другой тип образцов – это кристаллы GaN, выращенные на сапфировой подложке с ориентацией [0001] методом хлоргидридной эпитаксии из паровой фазы (hydride vapor phase epitaxy – HVPE).

В экспериментах использовались несколько образцов n-GaN с различными концентрациями легирующей примеси и плотностями дислокаций.

Таблица 1 – Образцы, используемые в исследованиях

Номер образца	Толщина	Метод производства	Концентрация доноров	Плотность дислокаций
A1	400мкм	HVPE	$(4-5) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$	10^7 см^{-2}
A2	3мкм	MOCVD	10^{17} см^{-3}	10^9 см^{-2}
A3	4мкм	MOCVD	$2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$	10^8 см^{-2}
A4	1,6мкм	MOCVD	$5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$	10^8 см^{-2}
A5	6мкм	ELOG	10^{17} см^{-3}	10^8 см^{-2} над окнами в маске SiO_2 и $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ в крыльях
A6	60мкм	HVPE	10^{17} см^{-3}	10^8 см^{-2}

Во всех исследованных образцах концентрация легирующей примеси была получена с использованием измерений C-V характеристик, а плотность ростовых дислокаций определена с помощью метода наведенного тока.

Образцы подвергали пластической деформации при комнатной температуре путем деформации с помощью индентора Виккерса или конического индентора в базисной плоскости $\{0001\}$ при нагрузках от 0,2 до 1 Н или царапания алмазным индентором, что позволяло использовать образцы небольшого размера.

Поскольку дислокации вводятся с помощью индентирования или царапания, полезно понимать, какую информацию можно извлечь из измерений расстояния перемещения дислокации. Зависимость скорости дислокации от напряжения и температуры в ковалентных полупроводниках обычно описывается с помощью эмпирической формулы [40,77]:

$$V = V_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right), \quad (1)$$

где константы m , V_0 и τ_0 определяются экспериментально для конкретных материалов, а ΔE - энергия активации подвижности дислокаций. Конечно, V_0 , m и τ_0

различаются для разных типов дислокаций и разных плоскостей скольжения. Более того, в типичном случае m зависит от напряжения и температуры [40]. Однако для оценок разницы можно пренебречь, особенно принимая во внимание большие различия между результатами разных работ. Таким образом, для τ_0 было принято значение приблизительно 1 МПа [73], в то время как моделирование, описанное в [126], дало значения 45-50 МПа, 10^3 м/с и 3-4 для τ_0 , V_0 и m , соответственно, для призматической плоскости скольжения. Однако в [126] для ΔE было получено значение, превышающее 2 эВ, что, как отмечалось выше, противоречит наблюдаемым значениям подвижности дислокаций при комнатной температуре. В [69] моделирование молекулярной динамики дало значения значительно ниже 1 эВ для ΔE и приблизительно 5 для m при температурах, близких к комнатной. Несмотря на такой большой разброс, эти значения дают нам представление о порядке величины V_0 , m и τ_0 . Если принять во внимание тот факт, что τ уменьшается с расстоянием от центра отпечатка r и что это уменьшение можно описать как $\tau = AP/r^2$, где A - параметр, зависящий от коэффициента Пуассона, а P - приложенная нагрузка [127], уравнение (1) можно переписать как [8,10,127]:

$$V = \frac{dr}{dt} = V_0 \left(\frac{AP}{\tau_0 r^2} \right)^m \exp(-\Delta E / kT). \quad (2)$$

После интегрирования,

$$\begin{aligned} \int_0^L r^{2m} dr &= L^{2m+1} = \int_0^{t_d} V_0 \left(\frac{AP}{\tau_0} \right)^m \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) dt = V_0 \left(\frac{AP}{\tau_0} \right)^m t_d \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \\ L &= V_0^{1/(2m+1)} \left(\frac{AP}{\tau_0} \right)^{m/(2m+1)} t_d^{1/(2m+1)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT(2m+1)}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где L - расстояние перемещения ведущих дислокаций, измеренное от центра отпечатка, а t_d - время деформации. Эти выражения позволяют нам понять, как

размер дислокационных розеток зависит от нагрузки и температуры, если подвижность дислокаций можно описать выражением (1).

2.1.3 Перовскитные структуры

Монокристаллы MAPbBr_3 были выращены методом кристаллизации при обратной температуре из эквимольного раствора [128]. Прекурсоры перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ и PbBr_2 (1/1 молярной массы на 1 М) растворяли в N, N-диметилформамиде (DMF). Раствор перемешивали в течение ночи при комнатной температуре в атмосфере аргона. Затем раствор фильтровали через фторопластовый шприцевой фильтр толщиной 0,45 мкм непосредственно перед процессом выращивания. Внутренняя поверхность реакционной камеры была обработана гидрофобизатором перед процессом выращивания, чтобы уменьшить количество центров зарождения. Использовали смесь диметилдиметоксисилана, изопропилового спирта и серной кислоты, как описано в [129]. Сначала в раствор опускали небольшую затравку. Потом температуру раствора медленно повышали с 68°C до 78°C со скоростью 8°C в час. На третьем этапе, скорость была снижена с 4°C в час до 90°C. Продуктом синтеза был монокристалл на дне флакона. В итоге монокристалл MAPbBr_3 приобрел форму прямоугольной призмы с размерами 6x6x3 мм³ и плотностью 3,83 г/см³. Рентгенограммы подтверждают, что выращенные кристаллы представляют собой кубическую фазу MAPbBr_3 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$).

2.2 Приборы и методы исследования

2.2.1 Облучение образцов

Исследования влияния облучения электронным пучком на дефектную структуру изучаемых образцов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа. Простейший растровый электронный микроскоп состоит из системы электронной оптики, формирующей электронный пучок, столика для образцов, детектора для регистрации вторичных электронов, дисплея для вывода изображения и

управляющей программы. Система электронной оптики включает в себя электронную пушку, линзы конденсора и объектива, отклоняющую катушку для сканирования электронным пучком и другие компоненты. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рисунке 5 [130].



Рисунок 5 – Схема устройства сканирующего электронного микроскопа [131]

Рассмотрим устройство пушки термоэмиссионного типа (рисунок 6). При нагревании до температуры примерно 2800 К катода, сделанного из вольфрамовой проволоки диаметром около 0,1 мм, возникает эмиссия электронов с его поверхности. Термоэлектроны собираются в электронный пучок и движутся по направлению к аноду под воздействием приложенного к нему высокого положительного напряжения, обычно от 1 до 30 кВ. В центре анода есть отверстие, через которое проходит пучок электронов. Между катодом и анодом размещают электрод, называемый электродом Венельта, на который подают отрицательное напряжение,

регулируя величину тока электронного пучка. Воздействуя, таким образом, на электрод Венельта, можно выполнять тонкую фокусировку пучка электронов. Место, где электронный пучок имеет минимальный диаметр поперечного сечения, называется кроссовером и его принято рассматривать в качестве фактического источника электронов. Диаметр кроссовера составляет обычно 15–20 мкм [130].

Для работы РЭМ необходим тонкий электронный пучок (зонд). Можно варьировать диаметр электронного пучка, если поместить на выходе электронной пушки регулируемое магнитное поле, создаваемое элементами электронной оптики. Поток электронов из электронной пушки регулируется двухкаскадной электромагнитной системой, включающей линзы конденсора и объектива. В результате на поверхности образца фокусируется тонкий электронный зонд (рисунок 7). Усиление или ослабление возбуждения линзы конденсора (значения магнитной индукции в ней) позволяет изменять толщину электронного пучка [130].

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости изображения, выводимого на монитор электронно-лучевой трубки в более ранних моделях РЭМ. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате, в режиме вторичных электронов, на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца. В современных РЭМ изображение преобразуется в цифровой сигнал и выводится на монитор компьютера в специальной программе. Таким образом, можно исследовать топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности: например, топологию поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.) – в отраженных или вторичных электронах [130].



Рисунок 6 – Устройство электронной пушки термоэмиссионного типа

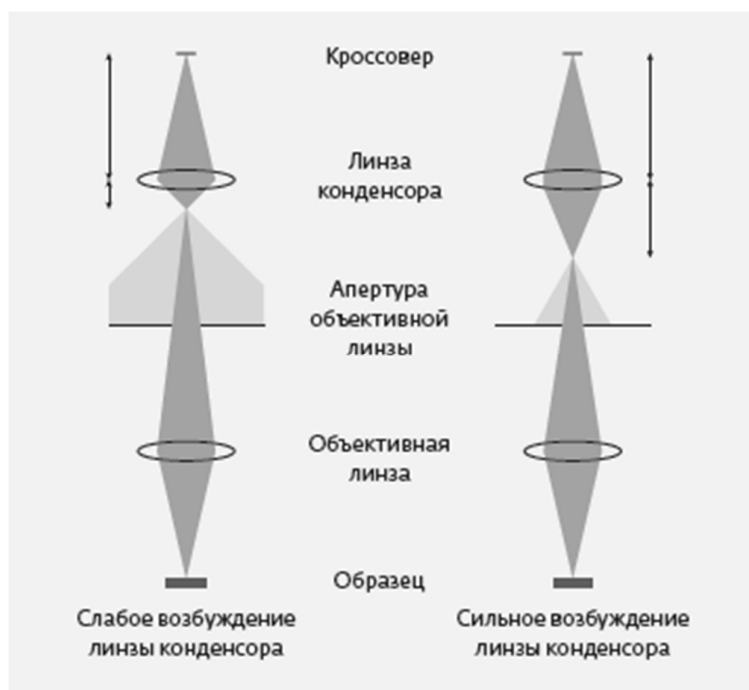


Рисунок 7 – Формирование зонда электронными линзами

В исследовании применялись два растровых электронных микроскопа JSM-840A и JSM-6490 (Jeol). Облучение электронным пучком осуществлялось в обоих РЭМ при ускоряющих напряжениях от 2,5 до 20 кВ и токах пучка от 10^{-10} до

10^{-7} А. Надо отметить, что в таких условиях локальным разогревом исследуемых структур можно пренебречь. Поскольку повышение температуры при возбуждении сфокусированным электронным пучком можно оценить как $\Delta T = 3E_b I_b / 2\pi\lambda R$, где λ – теплопроводность ($\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{К}^{-1}$), R – размер области генерации электрон-дырочных пар (см), E_b – ускоряющее напряжение (В), I_b – ток пучка (А). При максимальных значениях тока и ускоряющего напряжения, локальный нагрев для SiO_2 , GaN и MAPbBr_3 составляет 2,5, 5 и 19 градусов соответственно.

Во всех экспериментах по исследованию влияния пучка на электрические свойства SiO_2 образцы были заземлены, поэтому накопленный в SiO_2 заряд компенсировался зарядом на металлическом контакте.

На рисунке 8 показаны нормированные распределения скорости генерации электронов и дырок для используемых энергий, рассчитанные методом Монте-Карло. При ускоряющем напряжении 2,5 кВ первичные электроны не достигают границы раздела SiO_2/Si , так как глубина проникновения электронов непосредственно в оксидный слой не превышала 80 нм. А при ускоряющем напряжении 10 кВ глубина проникновения электронов составляет ~ 1000 нм соответственно первичные электроны достигают границы раздела и проникают в Si. Следует отметить, что в то время, как скорость генерации электронов для энергии 10 кэВ слабо зависит от глубины, увеличивающейся до границы раздела Si/SiO₂, для электронов с энергией 2,5 кэВ она имеет резкий максимум около 30 нм. Поэтому большая часть экспериментов проводилась именно с этой энергией, поскольку она позволяет анализировать роль переноса дырок и электронов отдельно в каждом из наблюдаемых эффектов зарядки. Схематичное изображение области генерации для электронов с энергией 2,5 кэВ и 10 кэВ представлено на рисунке 9. Несмотря на то, что суммарная поглощённая энергия для электронов 10 кэВ в 4 раза больше, чем для электронов 2,5 кэВ, можно сказать, что суммарная внесённая энергия внутри пленки SiO_2 и, следовательно, количество электронно-дырочных пар на один первичный электрон примерно одинаковы для обеих используемых энергий, поскольку при 10кВ пик генерации находится в толщине кремния. В большинстве случаев для

получения измеримого эффекта, на образцах р-типа проводимости, использовалась доза облучения 20 мкКл/см² при ускоряющем напряжении 2,5 кВ. Доза облучения для 10 кВ варьировалась от $6,25 \cdot 10^{-2}$ до 1 мкКл/см². Для образца n-типа проводимости измеримый эффект облучения начинался от 30 мкКл/см² при ускоряющем напряжении 10 кВ. При 2,5 кВ эффект облучения не достигался даже при дозе в 200 мкКл/см².

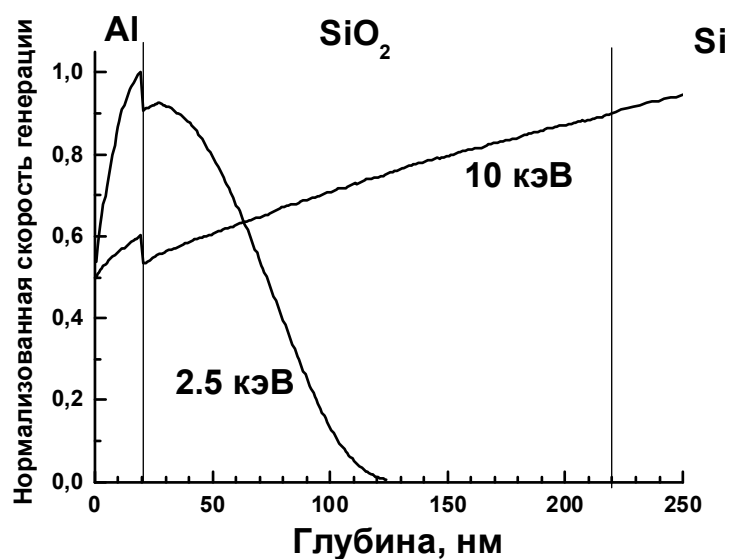


Рисунок 8 – Нормированные распределения скорости генерации для энергии 2,5 кэВ и 10 кэВ

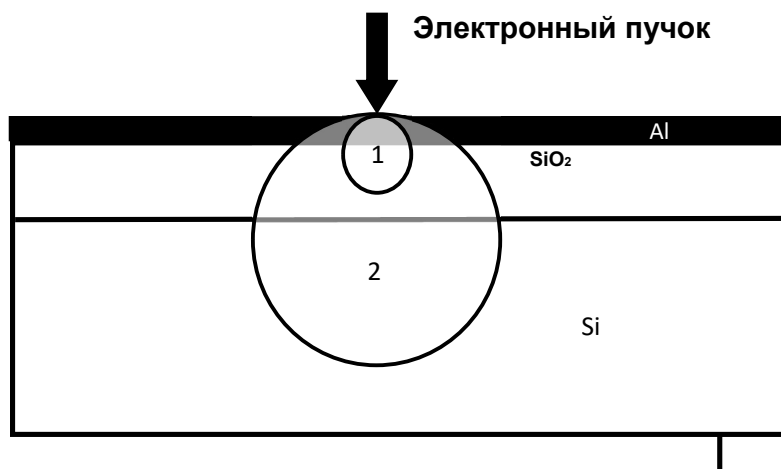


Рисунок 9 – Схематичное изображение области генерации для электронов с энергией 2,5 кэВ (1) и 10 кэВ (2)

2.2.2 Вольт-фарадные исследования

Для получения информации об эффектах переноса и зарядки внутри диэлектрика применялся метод измерения Вольт-фарадных характеристик, которые получали с помощью C—V-плоттера PAR Model 410 на частоте 1 МГц. Данный метод позволяет определить влияние облучения, оказываемое на объемную область диэлектрика и на область вблизи границы диэлектрик-подложка.

В зависимости от типа полупроводниковой подложки, величины и направления внешнего электрического поля, можно выделить четыре различных состояния поверхности полупроводника: обогащение, обеднение, слабая инверсия и сильная инверсия. Зонные диаграммы поверхностной области полупроводника для различных состояний представлены на рисунке 10 [132].

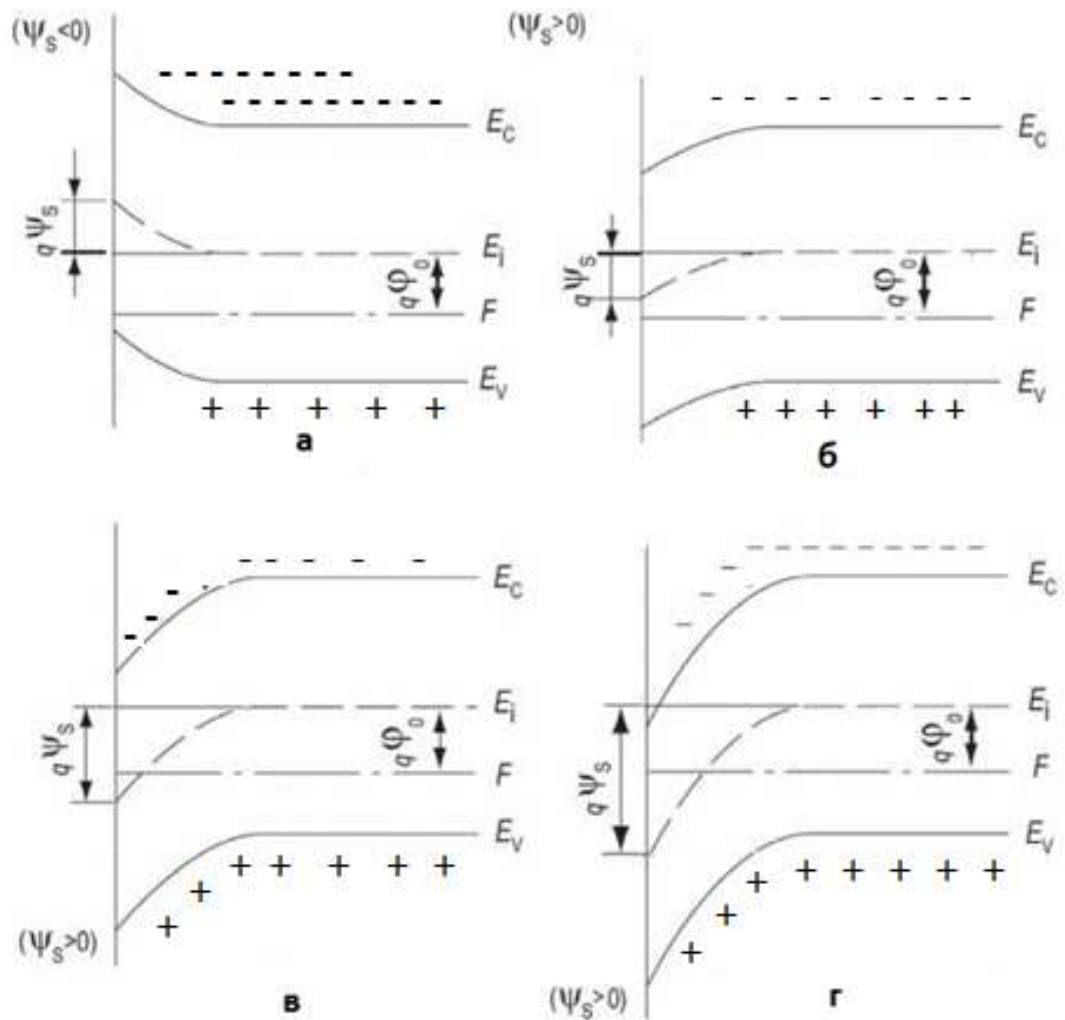


Рисунок 10 – Зонная диаграмма приповерхностной области полупроводника р-типа при различных состояниях поверхности: а) обогащение; б) обеднение; в) слабая инверсия; г) сильная инверсия [132]

На рисунке 10(а) изображена зонная диаграмма для состояния обогащения – для данного состояние поверхности полупроводника, характерно следующее неравенство: $p_s > p_0$, где p_s - поверхностная концентрация основных носителей, а p_0 - концентрация основных носителей в нейтральном объеме. При этом зоны изогнуты вверх $\psi_s < 0$ [132].

На рисунке 10(б) изображена зонная диаграмма для состояния обеднение – для этого состояние поверхности полупроводника, характерно следующее

неравенство $n_s < p_s < p_0$, где n_s - поверхностная концентрация неосновных носителей заряда, при этом зоны изогнуты вниз $\psi_s > 0$ и $0 < \psi_s < \varphi_0$ [132].

Переход от состояния обогащения к состоянию обеднения происходит при значении поверхностного потенциала $\psi_s = 0$, получившем название потенциала «плоских» зон. При этом концентрации носителей заряда на поверхности и в объеме совпадают [132].

На рисунке 10(в) изображена зонная диаграмма для состояния слабой инверсии – для этого состояние поверхности полупроводника, характерно следующее неравенство $p_s < n_s < p_0$, при этом зоны изогнуты вниз $\psi_s > 0$ и $\varphi_0 < \psi_s < 2\varphi_0$.

Переход от области обеднения к области слабой инверсии происходит при значении поверхностного потенциала $|\psi_s| = \varphi_0$, соответствующем состоянию поверхности с собственной проводимостью $n_s = p_s = n_i$ [132].

На рисунке 10(г) изображена зонная диаграмма для состояния сильной инверсии – для этого состояние поверхности полупроводника, характерно следующее неравенство $n_s > p_0$, при этом зоны изогнуты вниз $\psi_s > 0$ и $\psi_s > 2\varphi_0$.

Переход от области слабой инверсии к области сильной инверсии происходит при значении поверхностного потенциала $\psi_s = 2\varphi_0$, получившем название «порогового» потенциала. При этом концентрация неосновных носителей на поверхности равна концентрации основных носителей в объеме полупроводника [132].

Для определения объёмного заряда диэлектрика и плотности поверхностных состояний необходимо рассчитать вольт-фарадную характеристику идеальной МДП-структуры и сравнить её с измеренной. Вольт-фарадная характеристика идеальной МДП-структуры должна соответствовать следующим условиям:

1. Разница работ выхода $\Delta\varphi_{ms} \equiv \varphi_m - (\chi + \frac{E_g}{2} + \varphi_0) = 0$ для полупроводника р-типа и $\Delta\varphi_{ms} \equiv \varphi_m - (\chi + \frac{E_g}{2} - \varphi_0) = 0$ для полупроводника п-типа, где φ_m – работа выхода металла, χ – сродство полупроводника к электрону, E_g – ширина запрещенной зоны и φ_0 – разница между уровнями Ферми в собственном полупроводнике E_i и в рассматриваемом [133].

2. При любых смещениях заряды существуют только в полупроводнике и металле.

3. При постоянном напряжении отсутствует перенос заряда через диэлектрик.

При приложении внешнего положительного напряжения к такой МДП-структуре в полупроводнике происходит искривление энергетических зон и зонная диаграмма приобретает вид, приведенный на рисунке 11. Для электростатического потенциала, равного разности потенциалов в электронейтральной области и в произвольной точке возникающей области пространственного заряда, верно выражение $\psi = \frac{1}{q} \int_x^\infty E(x) dx$. Значение потенциала на границе полупроводник-диэлектрик обозначают как ψ_s .

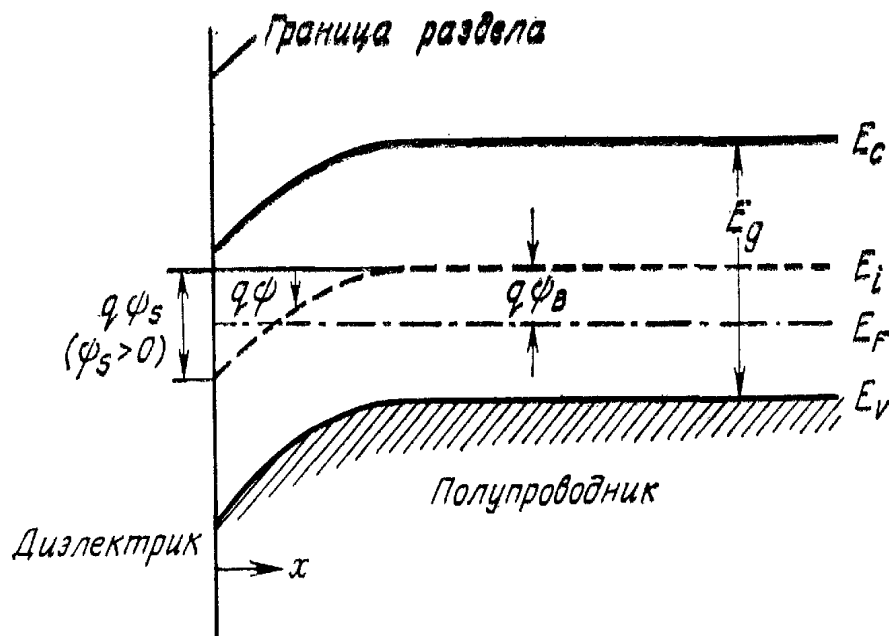


Рисунок 11 – Зонная диаграмма для реальной МДП-структуры, где полупроводник p-типа

Тогда, согласно, уравнению Пуассона имеем: $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_s}$, где $\rho(x)$ – плотность полного объемного заряда, в общем случае равная: $\rho(x) = q(N_d^+ - N_a^- + p - n)$

, N_d^+ , N_a^- – концентрации ионизированных доноров и акцепторов соответственно, а p и n – текущие концентрации дырок и электронов. При этом в электронейтральной области верно соотношение: $N_d^+ - N_a^- = N_d - N_a$, а в квазинейтральной области верны соотношения:

$$N_d = n_i \exp\left(\frac{q\varphi_0}{kT}\right) = n_i \exp(\beta\varphi_0) \text{ и } N_a = p_i \exp\left(-\frac{q\varphi_0}{kT}\right) = p_i \exp(-\beta\varphi_0).$$

Для концентраций дырок и электронов в ОПЗ верны следующие соотношения: $p = N_a \exp(-\beta\psi)$ и $n = N_d \exp(\beta\psi)$.

Тогда $\rho(x) = -qp_0(\exp(-2\beta\varphi_0)(\exp(\beta\psi) - 1) - (\exp(-\beta\psi) - 1))$. Подставляя $\rho(x)$ в уравнение Пуассона, получаем: $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{qN_a}{\varepsilon_0\varepsilon_s} [\exp(-2\beta\varphi_0)(\exp(\beta\psi) - 1) - (\exp(-\beta\psi) - 1)]$.

Так как $\frac{d\psi}{dz} \cdot \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2$, то помножая предыдущее уравнение на $\frac{d\psi}{dz}$, получаем $d\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 = \frac{2qN_a}{\varepsilon_0\varepsilon_s} [\exp(-2\beta\varphi_0)(\exp(\beta\psi) - 1) - (\exp(-\beta\psi) - 1)] d\psi$.

Проинтегрировав данное уравнение от бесконечности до некоторой точки в ОПЗ и учитывая, что $E(z) = -\frac{d\psi}{dz}$, получаем

$$E^2(z) = \left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 = \frac{2qN_a}{\varepsilon_0\varepsilon_s} \frac{1}{\beta} [\exp(-2\beta\varphi_0)(\exp(\beta\psi) - \beta\psi - 1) + (\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1)].$$

Пусть $F(\psi, \varphi_0) \equiv [\exp(-2\beta\varphi_0)(\exp(\beta\psi) - \beta\psi - 1) + (\exp(-\beta\psi) + \beta\psi - 1)]^{1/2} \geq 0$ и учитывая, что Дебаевская длина экранирования имеет вид: $L_D = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{q^2 N}\right)^{1/2} = \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_s}{qN\beta}\right)^{1/2}$, имеем: $E^2(z) = 2\left(\frac{kT}{qL_D}\right)^2 F^2(\psi, \varphi_0)$.

Отсюда получаем, что $E(z) = \pm \frac{\sqrt{2}kT}{qL_D} F(\psi, \varphi_0)$, где знак “+” пишется при $\psi > 0$, а знак “-“ при $\psi < 0$. Тогда на границе раздела диэлектрик-

полупроводник имеем: $E_s = \pm \frac{\sqrt{2}kT}{qL_D} F(\psi_s, \varphi_0)$ и согласно теореме Гаусса получаем

плотность пространственного заряда на единицу площади:

$$Q_{sc} = -\varepsilon_0 \varepsilon_s E_s = \mp \frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{qL_D} F(\psi_s, \varphi_0), \text{ где } \psi_s \text{ — есть поверхностный потенциал.}$$

Рассмотрим три области значений поверхностного потенциала.

1. Область обогащения, то есть, когда $\psi_s < 0$. Для полупроводника р-типа заряд в ОПЗ Q_{sc} обусловлен зарядом свободных дырок при выполнении условия

$$|\psi_s| > \frac{kT}{q}. \text{ Тогда } Q_{sc} = \frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{qL_D} \exp\left(-\frac{\beta \psi_s}{2}\right).$$

2. Область обеднения и слабой инверсии ($0 < \psi_s < 2\varphi_0$). Заряд в ОПЗ определяется зарядом ионизированных акцепторов, так заряд электронов много меньше заряда ионизированных акцепторов. В этом диапазоне ψ_s $F(\psi_s, \varphi_0) = (\beta \psi_s - 1)^{1/2}$ и,

$$\text{соответственно, } Q_{sc} = Q_{ac} = \frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{qL_D} (\beta \psi_s - 1)^{1/2}.$$

3. Область сильной инверсии ($\psi_s > 2\varphi_0$). В этой области заряд в ОПЗ обусловлен зарядом свободных электронов $Q_n = -\frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{qL_D} \exp\left(\frac{\beta(\psi_s - 2\varphi_0)}{2}\right)$. Величина ионизированных акцепторов не зависит от ψ_s и равна

$$Q_{ac} = \frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{qL_D} (2\beta \varphi_0 - 1)^{1/2} = \left(2q \varepsilon_0 \varepsilon_s N_a \left(2\varphi_0 - \frac{kT}{q}\right)\right)^{1/2}.$$

В общем случае ёмкость ОПЗ по определению равна:

$$C_{sc} \equiv \frac{dQ_{sc}}{d\psi_s} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\sqrt{2}L_D} \frac{\exp(-2\beta \varphi_0) (\exp(\beta \psi_s) - 1) + (1 - \exp(-\beta \psi_s))}{F(\psi_s, \varphi_0)}.$$

Для тех же трех областей и области плоских зон для емкости ОПЗ получаем следующие зависимости от поверхностного потенциала:

$$1. \text{ Область обогащения } (\psi_s < 0): C_{sc} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\sqrt{2}L_D} \exp\left(-\frac{\beta \psi_s}{2}\right);$$

2. Область обеднения и слабой инверсии ($0 < \psi_s < 2\phi_0$): $C_{sc} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s q N_a}{2 \left(\psi_s - \frac{kT}{q} \right)} \right)^{1/2}$;

3. Область сильной инверсии ($\psi_s > 2\phi_0$): $C_{sc} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\sqrt{2} L_D} \exp \left(\frac{\beta(\psi_s - 2\phi_0)}{2} \right)$;

4. Область плоских зон: $C_{sc} = C_{FB} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{L_D}$.

Так как внешнее приложенное напряжение делится между слоем диэлектрика и поверхностным потенциалом, то $V_g = \Delta\phi_{ms} + V_{ins} + \psi_s$ или $V_g - \Delta\phi_{ms} = V_{ins} + \psi_s$.

Из условия электронейтральности заряд на металлическом электроде равен сумме зарядов в диэлектрике, на поверхностных состояниях на границе диэлектрик-полупроводник и в ОПЗ. Для простоты положим заряды в диэлектрическом слое и на поверхностных состояниях равными нулю. Тогда $Q_M = -Q_{sc}$ и, соответственно, $V_{ins} = \frac{Q_M}{C_{ins}} = -\frac{Q_{sc}}{C_{ins}}$. Следовательно: $V_g - \Delta\phi_{ms} = \psi_s - \frac{Q_{sc}}{C_{ins}}$. Тогда напряжением плоских зон называют такое напряжение на затворе реальной МДП-структуры, при котором $\psi_s = 0$, то есть $V_{FB} \equiv V_g \big|_{\psi_s=0} = \Delta\phi_{ms}$. Таким образом

$$V_g - V_{FB} = \psi_s - \frac{Q_{sc}}{C_{ins}} .$$

Рассмотрим различные области значений поверхностного потенциала:

1. Область обогащения ($\psi_s < 0$): так как в этой области

$Q_{sc} = \frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{q L_D} \exp \left(-\frac{\beta \psi_s}{2} \right)$, то имеем следующее уравнение:

$V_g - V_{FB} = \psi_s - \frac{\sqrt{2} \varepsilon_0 \varepsilon_s kT}{q L_D C_{ins}} \exp \left(-\frac{\beta \psi_s}{2} \right)$. При выполнении условия $|\beta \psi_s| > 1$ получаем:

$V_g - V_{FB} \approx -\frac{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{qL_D C_{ins}} \exp\left(-\frac{\beta\psi_s}{2}\right).$ Таким образом:

$$\psi_s = -\frac{2kT}{q} \ln \left[-\frac{qL_D C_{ins} (V_g - V_{FB})}{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT} \right] \text{ и } Q_{sc} = -C_{ins} (V_g - V_{FB});$$

2. Область обеднения и слабой инверсии ($0 < \psi_s < 2\varphi_0$). Так как в этой области заряд определяется ионизированными акцепторами, то разлагая Q_{sc} вблизи

$$\psi_s = \varphi_0 \text{ получаем: } Q_{ac} = Q_{ac}|_{\psi_s=\varphi_0} + \left. \frac{dQ_{ac}}{d\psi_s} \right|_{\psi_s=\varphi_0} (\psi_s - \varphi_0) = Q_{ac}|_{\psi_s=\varphi_0} + C_{sc}|_{\psi_s=\varphi_0} (\psi_s - \varphi_0).$$

Подставляя данное выражение для Q_{sc} в уравнение, связывающее внешнее напряжение и поверхностный потенциал, получаем:

$$V_g - V_{FB} = \psi_s \left(1 - \frac{C_{sc}|_{\psi_s=\varphi_0}}{C_{ins}} \right).$$

3. Область сильной инверсии ($\psi_s > 2\varphi_0$): Заряд в ОПЗ Q_{sc} отрицателен, состоит из заряда ионизованных акцепторов Q_{ac} и электронов Q_n в инверсионном слое. Учитывая выражение для Q_n , имеем:

$$V_g - V_{FB} = 2\varphi_0 + (\psi_s - 2\varphi_0) - \frac{Q_{ac}}{C_{ins}} + \frac{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{qL_D C_{ins}} \exp\left(\frac{\beta(\psi_s - 2\varphi_0)}{2}\right) \quad \text{или}$$

$$V_g - V_{FB} - 2\varphi_0 + \frac{Q_{ac}}{C_{ins}} = \Delta\psi_s + \frac{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{qL_D C_{ins}} \exp\left(\frac{\beta\Delta\psi_s}{2}\right), \quad \text{где } \Delta\psi_s = \psi_s - 2\varphi_0 \quad \text{и}$$

$$Q_{ac} = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{qL_D} (2\beta\varphi_0 - 1)^{1/2}.$$

Пусть $V_T \equiv V_{FB} + 2\varphi_0 - \frac{Q_{ac}}{C_{ins}}$, тогда при выполнении условия $\beta\Delta\psi_s > 1$ получаем уравнение: $V_g - V_T = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT}{qL_D C_{ins}} \exp\left(\frac{\beta(\psi_s - 2\varphi_0)}{2}\right).$

Таким образом, в области сильной инверсии

$$\psi_s = 2 \left(\varphi_0 + \frac{kT}{q} \ln \left[-\frac{qL_D C_{ins} (V_g - V_T)}{\sqrt{2}\varepsilon_0\varepsilon_s kT} \right] \right), \text{ а } Q_{sc} = -C_{ins} (V_g - V_T).$$

В конечном итоге, учитывая написанное выше, можно произвести расчет теоретической зависимости емкости от внешнего напряжения. Так как согласно определению $C_{sc} \equiv \frac{dQ_{sc}}{d\psi_s}$, а полная емкость МДП-структуры равна $C_{MOS} = \frac{C_{ins}C_{sc}}{C_{ins} + C_{sc}}$, то, таким образом имеем зависимость $C_{MOS}(\psi_s)$. Так как ψ_s может изменяться только в диапазоне $\left(-\frac{E_g}{2}, \frac{E_g}{2}\right)$ и поскольку $V_g(\psi_s) = V_{FB} + \psi_s - \frac{Q_{sc}}{C_{ins}}$, то посчитав зависимости $C_{MOS}(\psi_s)$ и $V_g(\psi_s)$ можно построить теоретическую зависимость $C_{MOS}(V_g)$ для рассматриваемой МДП-структуры.

2.2.3 Католюминесценция

Изображения в режиме КЛ были получены в РЭМ JSM-6490, оборудованном системой регистрации КЛ Gatan MonoCL3 с фотоумножителем Hamamatsu в качестве детектора.

Католюминесценция – это люминесценция, возникающая при возбуждении твердого тела электронным пучком. В этом режиме регистрируются кванты, излучаемые при рекомбинации e-h пар, генерируемых при взаимодействии электронного пучка с образцом. При излучении фотона электронная система переходит из возбужденного (неравновесного) состояния в основное состояние. В некоторых случаях переход в основное состояние может происходить через промежуточные уровни. При католюминесценции в зависимости от используемого детектора возможна регистрация квантов, лежащих в ультрафиолетовом, видимом или инфракрасном диапазоне [134].

По природе возбужденного и основного состояния системы при излучении можно выделить три основных типа католюминесценции:

- КЛ переходов близких к энергии зона–зона;
- КЛ переходов с участием уровней внутри запрещённой зоны;
- КЛ внутрицентровых переходов [134].

Катодолюминесценция как метод исследования различных объектов выступает в одном ряду с другими спектроскопическими методами, такими как фотолюминесценция и поглощение. Метод КЛ обладает обширной областью применения и имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными оптическими методами [134].

Перечислим некоторые важные плюсы катодолюминесценции:

- Метод является локальным. Электронный пучок можно фокусировать до малых размеров – десятки и сотни нанометров. Разрешение метода определяется, латеральным размером области генерации катодолюминесценции, а не диаметром электронного пучка;
- Метод позволяет исследовать зонную структуру широкозонных материалов. Для фотовозбуждения некоторых переходов в широкозонных материалах (например, алмаз) требуется вакуумный ультрафиолет (6 эВ и выше), что является технически сложной задачей (необходимо использовать специальные источники света). Но в КЛ даже если энергия электронов не превышает 1 кэВ, она все равно на два порядка больше ширины запрещенной зоны любого твердотельного объекта;
- Высокая чувствительность. Даже небольшая концентрация дефектов или люминесцирующей примеси дает вклад в КЛ спектр;
- Возможность исследовать свойства объекта на разной глубине. При изменении энергии электронов (ускоряющего напряжения) изменяется глубина их проникновения в образец. В случае изучения многослойных структур варьирование энергии электронного пучка позволяет изучать особенности люминесценции слоев, расположенных на разной глубине, а также транспорт носителей заряда;
- Возможность исследования приповерхностных состояний [134].

Для уменьшения эффекта облучения в материалах с высокой чувствительностью к облучению, таких как MAPbBr_3 , при измерении спектров необходимо уменьшить время выдержки и ток пучка, однако это приводит к снижению сигнала КЛ. В качестве компромисса, в большинстве измерений спектры КЛ материала

МАРbBr₃ были получены за 60 с при сканировании электронным лучом на площади $5 \times 10^{-4} \text{ см}^2$. При таких параметрах и токе пучка в 1 нА доза облучения составляет 120 мкКл/см² на один спектр, что ниже пороговых доз, указанных в литературе. Облучение и измерение КЛ проводились на одной и той же площади с фиксированными энергией и током пучка, что позволяет отслеживать изменение формы и интенсивности спектров в зависимости от дозы облучения. Экспериментально измеренные широкие спектры КЛ были преобразованы в гауссианы, что позволяет отслеживать эволюцию отдельных гауссиан в зависимости от дозы LEEBI.

Распределения энергии по глубине dE/dz в МАРbBr₃ рассчитаны с использованием программы Монте-Карло на основе алгоритма, описанного в [135] для E_b в диапазоне от 2,5 до 30 кэВ (рисунок 12). Как обычно, эти распределения аппроксимируются следующим образом

$$dE(z) / dz = E_b I_b \eta h(z) , \quad (1)$$

где z - глубина, η - доля энергии пучка, поглощенная внутри материала ($\eta \sim 0,65$ для МАРbBr₃), а $h(z)$ для МАРbBr₃, как следует из моделирования методом Монте-Карло, может быть приближенно описано как

$$h(z) = \frac{2.19}{R} \exp \left[-A \left(\frac{z}{R} - 0.14 \right)^2 \right] , \quad (2)$$

где $R(\text{нм}) = 13 \cdot E_b(\text{кэВ})^{1.75}$, $A = 30,2$ при $z < 0,14 \times R$ и $A = 6,68$ при $z \geq 0,14 \times R$. Глубина проникновения первичных электронов (range – R) оценивается по такому распределению, как толщина слоя, в котором поглощается 99% всей энергии пучка.

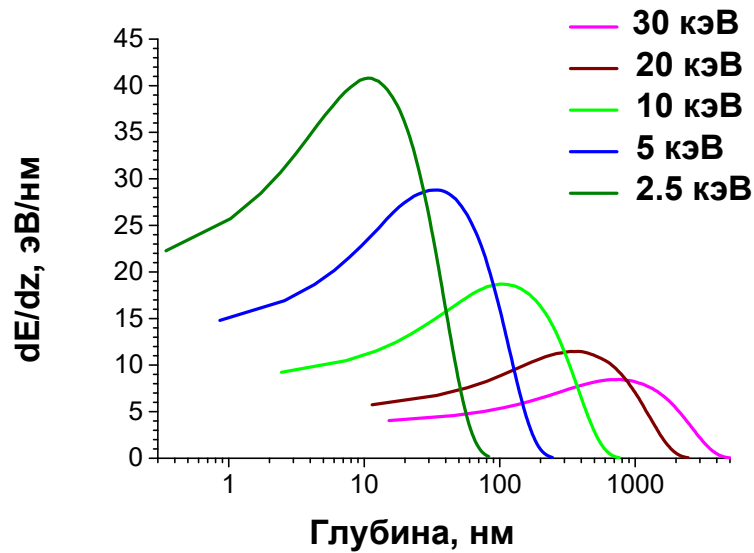


Рисунок 12 – Зависимости энергии осаждения электронного пучка на один первичный электрон от глубины, рассчитанные для E_b в диапазоне 2,5-30 кэВ.

2.2.4 Метод наведённого тока

В методе НТ происходит сбор рождённых неравновесных неосновных носителей заряда. Электронный пучок, сканируя по полупроводниковому образцу, действует как локальный источник неравновесных электронно-дырочных пар. При этом каждый первичный электрон рождает внутри области генерации порядка $10^3 - 10^4$ таких пар, диффундирующих затем внутри образца во все стороны. Для применения метода НТ образец должен содержать барьерную структуру – барьер Шоттки или р-п переход, создающие область пространственного заряда (ОПЗ). Электрическое поле, возникающее внутри ОПЗ, втягивает неравновесные носители заряда, разделяя додиффундировавшие до границы ОПЗ е- h пары, рожденные электронным пучком. Соответственно, ОПЗ в этом методе играет роль коллектора неосновных носителей заряда. Это приводит к появлению тока во внешней цепи, который является детектируемым сигналом в методе НТ (для барьера Шоттки см. рисунок 13). [125]

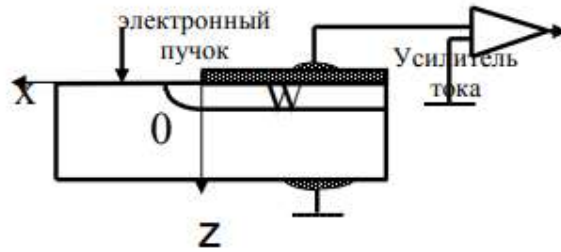


Рисунок 13 – Схема измерений НТ в случае, когда электронный пучок падает перпендикулярно коллектору, W – ширина ОПЗ в направлении z

Величина НТ I_c в общем случае определяется геометрией образца, а также пространственным распределением скоростей генерации и рекомбинации e - h пар. При этом возможны две геометрии расположения коллектора: перпендикулярно падающему электронному пучку (рисунок 14(а)) или параллельно ему (рисунок 14(б)).

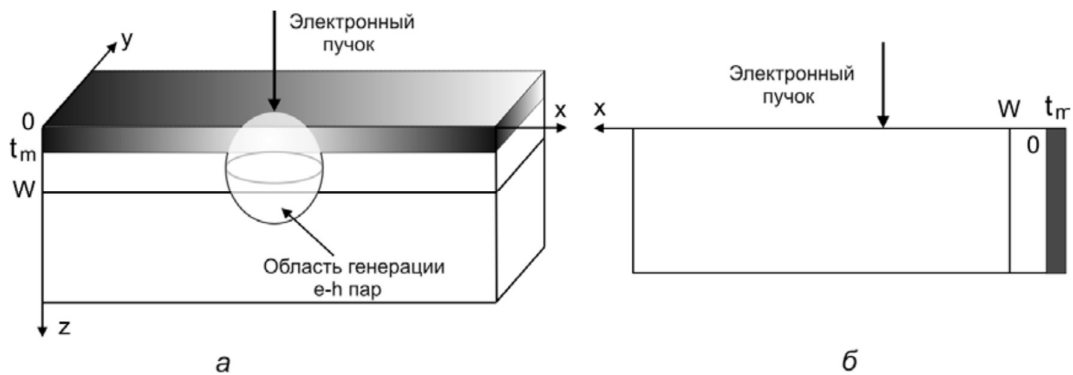


Рисунок 14 – Два случая расположения коллектора: а — перпендикулярно пучку; б — параллельно пучку

Поскольку диффузионная длина L неосновных носителей в пленках GaN имеет величину от нескольких десятков до нескольких сотен нм и в них выполняется условие $L \leq R$, где R — глубина проникновения первичных электронов или размер области генерации, то для получения корректных результатов при измерениях в режиме НТ была выбрана схема, при которой электронный пучок падает на исследуемую структуру через коллектор, перпендикулярно ему [125].

Глава 3. Изучение влияния облучения электронным пучком низкой энергии на электрические и оптические свойства структуры Al/SiO₂/Si

3.1 Изучение влияния облучения на емкостные свойства структуры Al/SiO₂/Si

Далее будут представлены результаты исследований образцов структуры Al/SiO₂/Si на подложках кремния р и n-типа проводимости, произведённых в одинаковых условиях термического окисления (O1, O3), а также будет проведено сравнение результатов с образцом на подложке р-типа проводимости (O2), результаты исследований данного образца были изложены в работе [136].

На рисунке 15 представлены C-V характеристики до и после облучения, образцов на подложке n-типа проводимости рисунок 15(а), и на подложках р-типа проводимости рисунок 15(б, в), произведённых при разных условиях окисления. Облучение проводилось с ускоряющим напряжением 2,5 кВ и током пучка 1 нА. Видно, что влияние облучения низкоэнергетическим электронным пучком на образцы б и в схоже, в обоих случаях наблюдается изменение наклона кривой, без существенного смещения всей кривой в область отрицательных напряжений, что объясняется образованием ловушек на границе раздела Si/SiO₂ [16, 27, 28]. Как и в работе [136] стоит отметить, что после облучения низкоэнергетическим электронным пучком с энергией 2,5 кэВ кривая C-V в инверсии практически не смещается. Таким образом, представляется обоснованным предположить, что в структурах, облученных электронами с энергией 2,5 кэВ, сдвиг напряжения, определяемый “объемным” зарядом, достаточно мал и основные изменения заключаются в образовании ловушек на границе раздела Si/SiO₂. Эти ловушки могут захватывать дырки из Si (или инжектировать электроны в Si) при измерениях C-V. Однако при используемых в данной работе параметрах электронного пучка, первичные электроны не должны достигать границы раздела SiO₂/Si. Следовательно, образование ловушек на границе раздела Si/SiO₂ можно объяснить только переносом носителей заряда в

объеме оксидного слоя и/или обменом носителями заряда с кремниевой подложкой [16].

В случае образца на подложке n-типа проводимости, облучение не оказывает влияния на изменение Вольт-Фарадных характеристик, даже при дозах облучения в разы больше, чем на образцах с подложкой p-типа. Это можно объяснить разным количеством дефектов. Этим же можно объяснить и уменьшение емкости в области обогащения, поскольку полная пассивация фосфора вблизи поверхности может приводить к образованию высокоомного слоя.

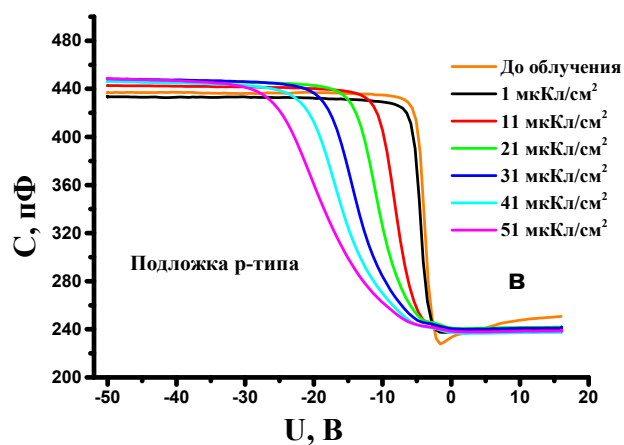
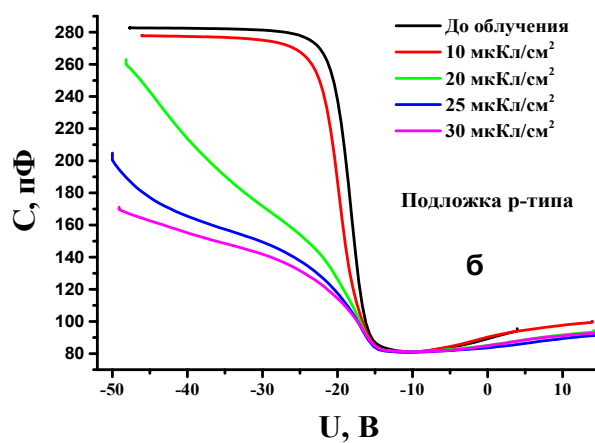
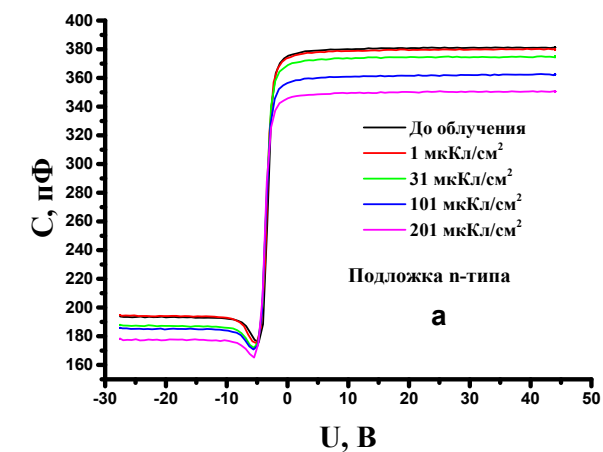


Рисунок 15 – C-V характеристики до и после облучение, структуры на подложке n-типа проводимости (а), и двух структур на подложках p-типа проводимости произведённых при разных условиях окисления (б,в). Облучение проводилось с ускоряющим напряжением 2,5 кВ и током пучка 1 нА

На рисунке 16 представлены C-V характеристики до и после облучения, образцов на полужонке n-типа проводимости рисунок 16(а) и на подложках р-типа проводимости рисунок 16(б, в), с ускоряющим напряжением 10 кВ и током пучка 1 нА. Видно, что при облучении с энергией 10 кэВ изменения вольт-фарадных кривых сильно отличаются, как от результатов, полученных при 2,5 кВ, так и между собой.

Увеличение ускоряющего напряжения привело к тому, что глубина проникновения электронов больше толщины SiO₂, поэтому генерируемые неравновесные носители могут заряжать SiO₂ по всей его глубине. Поэтому, облучение электронами с энергией 10 кэВ дает значительно больший ΔV_{FB} , что позволяет предположить, что объемный положительный заряд в SiO₂ в этом случае больше, чем после облучения 2,5 кэВ. Частично это можно объяснить тем, что вторичные электроны излучаются из очень тонкого приповерхностного слоя и полученный заряд в наших экспериментах экранируется металлическим контактом. ΔV_{FB} в МДП-структурах пропорционально $\int_0^{t_{ox}} x \rho(x) dx$ [137], где x – расстояние от металлического контакта, а $\rho(x)$ – эффективная плотность заряда, поэтому он более чувствителен к заряду вблизи границы раздела Si/SiO₂, чем к заряду вблизи металлического контакта. По этой причине ΔV_{FB} определяется не только величиной индуцированного облучением заряда, но и его глубинным распределением внутри слоя SiO₂. Следует также учитывать, что электрическое поле, образованное положительным зарядом в необлученной структуре, препятствует переносу дырок на границу раздела Si/SiO₂.

Результаты, полученные в работе [138], показали, что длина свободного пробега дырки, генерируемой электронным пучком, составляет менее нескольких десятков нм. Теоретические расчёты также предсказали для средней длины дрейфа дырок значение порядка нескольких нм [137]. Таким образом, разумно предположить, что, по крайней мере, для электронного облучения с энергией пучка 2,5 кэВ состояния на границе диэлектрик-полупроводник создаются электронами. Это противоречит широко распространенному сценарию [27, 28], согласно которому неравновесные электроны быстро выводятся из оксида, как правило, за

пикосекунды или меньше, хотя часть из них может рекомбинировать с неравновесными дырками. Часть дырок, которые не участвуют в рекомбинации, захватываются внутри пленки SiO_2 , вызывая отрицательный сдвиг ΔV_{FB} . Другие дырки могут перемещаться в электрическом поле к интерфейсу Si/SiO_2 , и когда они достигают его, они могут создавать ловушки на интерфейсе. Таким образом, широко распространенный сценарий предполагал, что только дырки ответственны за формирование состояния интерфейса.

Отличие влияния облучения на образцы p-типа, можно объяснить разными условиями получения оксидного слоя. По всей видимости, образец б обладает более качественным и менее дефектным оксидным слоем, что не даёт носителям заряда формировать новые состояния, как на интерфейсе, так и в объёме оксида.

Видно, что на n-Si даже при дозе 100 мкКл/см^2 объемный заряд в оксиде, который проявляется в сдвиге C–V-характеристики по оси напряжений, небольшой, и основной эффект облучения заключается в изменении наклона характеристик и уменьшении емкости при отрицательном смещении в режиме инверсии. Изменение наклона характеристики свидетельствует об образовании новых состояний на границе раздела полупроводник/диэлектрик, а уменьшение емкости в режиме инверсии свидетельствует об увеличении ширины области объемного заряда в кремнии, т.е. о понижении эффективной концентрации доноров. Чувствительность структур на p-Si к облучению электронами была существенно выше (рисунок 16(б, в)). Заметный сдвиг характеристики в сторону отрицательных напряжений и изменение ее наклона на p-Si наблюдалось уже при дозах облучения, меньших 1 мкКл/см^2 . Кроме того, на структурах на p-Si даже облучение с дозой порядка 100 мкКл/см^2 не приводило к заметному изменению емкости в режиме инверсии, т.е. уменьшения эффективной концентрации акцепторов не наблюдалось.

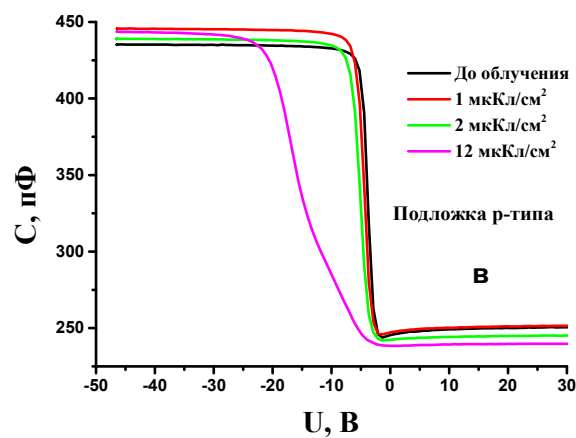
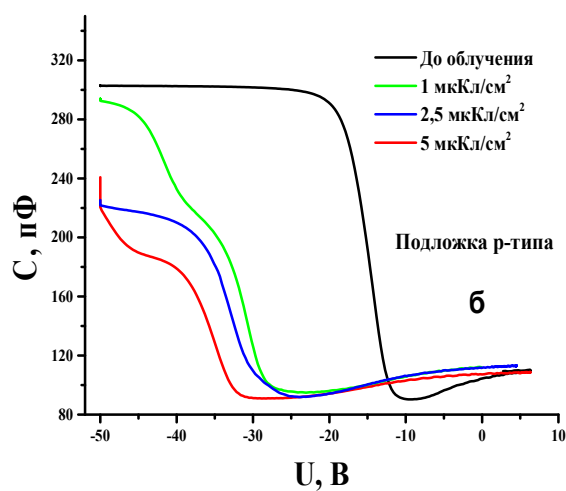
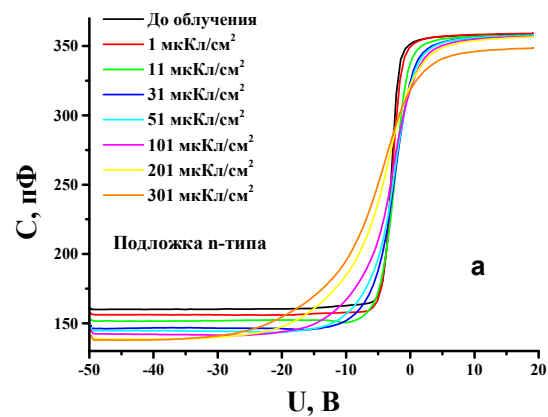


Рисунок 16 – C-V характеристики до и после облучения, на подложке n-типа проводимости (а), и образцов на полках р-типа проводимости, выполненных при разных условиях окисления (б, в). Облученные с ускоряющим напряжением 2,5 кВ и током пучка 1 нА

Также были проведены исследования влияния приложенного напряжения при облучении структур. В работе [136] было показано, что приложенное к исследуемой структуре во время ее облучения напряжение может существенным образом влиять на эффекты накопления заряда как в объеме оксидного слоя, так и на интерфейсе SiO_2/Si . Поэтому представляло интерес сравнить влияние напряжения, приложенного во время облучения, на эффект накопления заряда в структурах с подложкой n-типа проводимости. На рисунок 17 представлены C–V-характеристики, демонстрирующее влияние приложенного в процессе облучения напряжения для структур n- и p-типа проводимости. Прежде всего, следует отметить, что качественно влияние приложенного напряжения в обоих типах структур подобно. При приложении отрицательного напряжения к металлическому электроду воздействие облучения на кривые заметно усиливается и смещение в сторону отрицательных напряжений более заметно, а при положительном напряжении они также смещаются в сторону отрицательных напряжений, но заметно слабее. Следует отметить, что, если на структуре n-Si приложенное положительное напряжение в основном изменяло наклон C–V-кривых, т.е. увеличивало плотность состояний на границе раздела, на структуре p-Si такое напряжение приводило к существенному сдвигу C–V-кривых в сторону отрицательных напряжений, т.е. к увеличению положительного заряда в оксиде. Повышение эффективности процесса генерации ловушек на границе раздела $\text{SiO}_2/\text{n-Si}$ можно объяснить инжекцией горячих электронов из подложки n-типа [140, 141]. Действительно, поскольку, согласно [142], пленка SiO_2 при облучении становится проводящей, доля напряжения, приложенная к полупроводнику, увеличивается. А деградация полевых транзисторов наблюдалась уже при приложенных к затвору напряжениях порядка нескольких вольт [140, 141]. Генерация неравновесных носителей заряда электронным пучком и их последующая диффузия, и дрейф приводят к тому, что распределение электрических полей в SiO_2 может отличаться от сформировавшегося после окончания облучения, что существенно усложняет анализ результатов, особенно результатов с приложенным внешним полем.

Также хочется отметить значительное отличие результатов облучения с приложенным напряжением при ускоряющем напряжении 2,5 кВ. На рисунке 18 видно, что приложенное положительное напряжение также усиливает влияние облучения, как и при 10 кВ. А для приложенного отрицательного напряжения наблюдаются изменения, которые соответствуют облучению без приложенного напряжения, а с повышением напряжения и вовсе уменьшается воздействие электронного пучка.

Данные результаты указывают на то, что при облучении с положительным напряжением, когда дырки отталкиваются к интерфейсу, эффект облучения усиливается. А при облучении с отрицательным напряжением, электроны отталкиваются к интерфейсу, влияние облучения также присутствует. Данный результат указывает на то, что и электроны, и дырки участвуют в образовании состояний на интерфейсе.

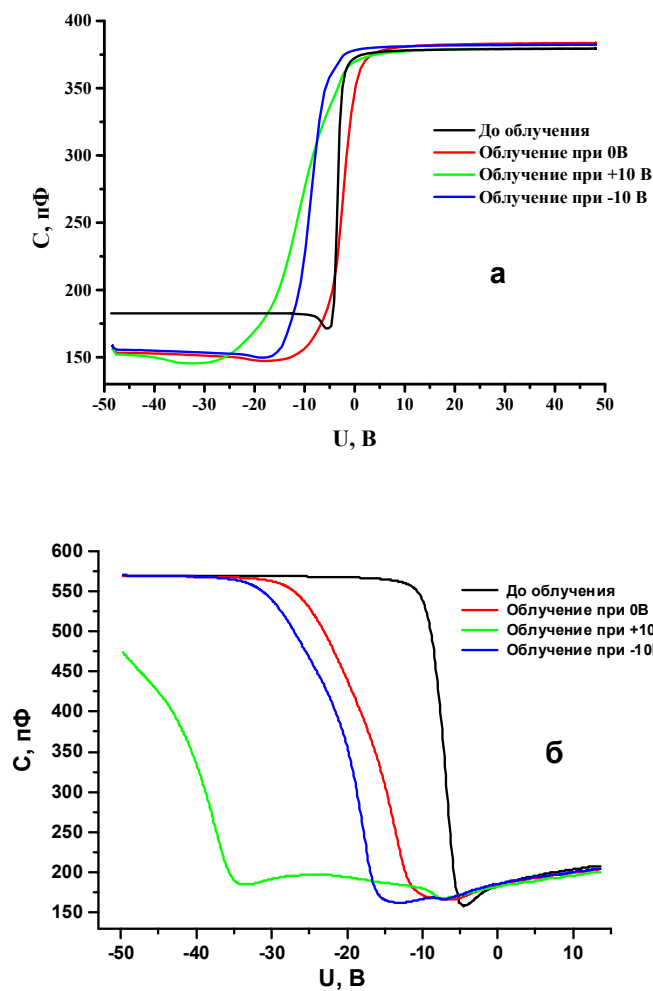


Рисунок 17 – Изменение C – V -характеристик исследуемой структуры при облучении с напряжением смещения +10, 0, –10 В. а – подложка Si n-типа (доза облучения 100 мкКл/см²); б – подложка Si p-типа (доза облучения $6,25 \times 10^{-2}$ мкКл/см²).

Энергия падающего пучка $E_b = 10$ кэВ

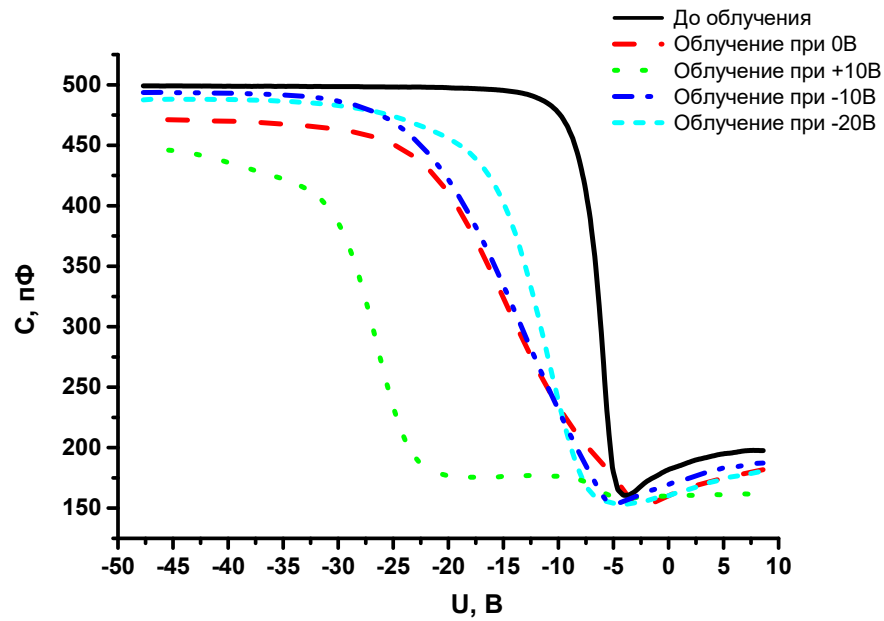


Рисунок 18 – Изменение C-V характеристик исследуемой структуры при облучении с напряжением смещения +10, 0, -10 и -20 В. Доза облучения 20 мкКл/см²

Для исследования стабильности дефектов, образуемых в результате облучения низкоэнергетическим электронным пучком, была исследована релаксация C-V кривых при термическом отжиге. C-V кривые измерялись после 10 минут изохронного отжига структур, облучённых электронами с энергией 10 кэВ дозой 90 мкКл/см². Как и в случае МДП-структур с подложкой р-типа [139] (рисунок 19(а)), при температуре 483 К происходило полное восстановление C–V кривых до исходного состояния и соответственно происходила, как релаксация накопленного объемного заряда, так и отжиг или пассивация образованных при облучении состояний на границе раздела рисунок 19(б). Похожие температуры отжига наблюдались и в других работах [143,144]. В то же время для восстановления емкости в режиме инверсии достаточно было отжига при 393 К.

Уменьшение эффективной концентрации доноров (фосфора) в кремнии при облучении электронным пучком можно было бы объяснить его пассивацией водородом. Водород может генерироваться как за счет стимулированной горячими электронами депассивации дефектов на интерфейсе SiO₂/Si [145], так и

стимулированной электронным пучком диссоциации молекул водорода или воды на границе раздела металл-SiO₂ [146,147]. Атомарный водород легко диффундирует в SiO₂ [145] и в кремнии [148], поэтому он вполне может достичь границы раздела SiO₂/Si даже при его образовании на поверхности SiO₂. Температуры диссоциации пар фосфор-водород также близки к температуре восстановления эффективной концентрации доноров в настоящей работе [149]. Возникает вопрос, почему в наших экспериментах наблюдалась только пассивация водородом фосфора, хотя известно, что водород более эффективно взаимодействует с бором [150]. Одно из объяснений может быть связано с тем, что в структуре SiO₂/p-Si в Si образуется инверсный слой и при облучении концентрация электронов в этом слое возрастает. Поэтому при проникновении водорода в кремний он может заряжаться отрицательно, и тогда электрическое поле будет препятствовать его проникновению вглубь подложки и пассивации бора.

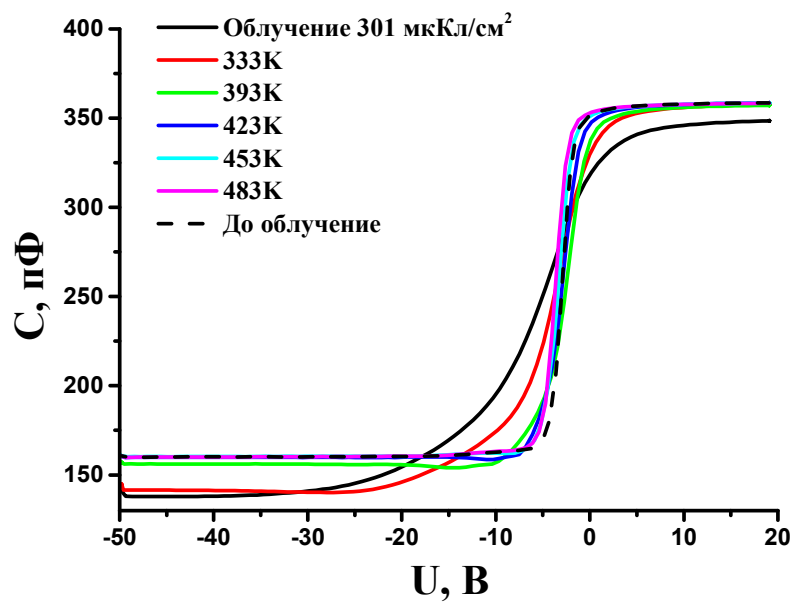
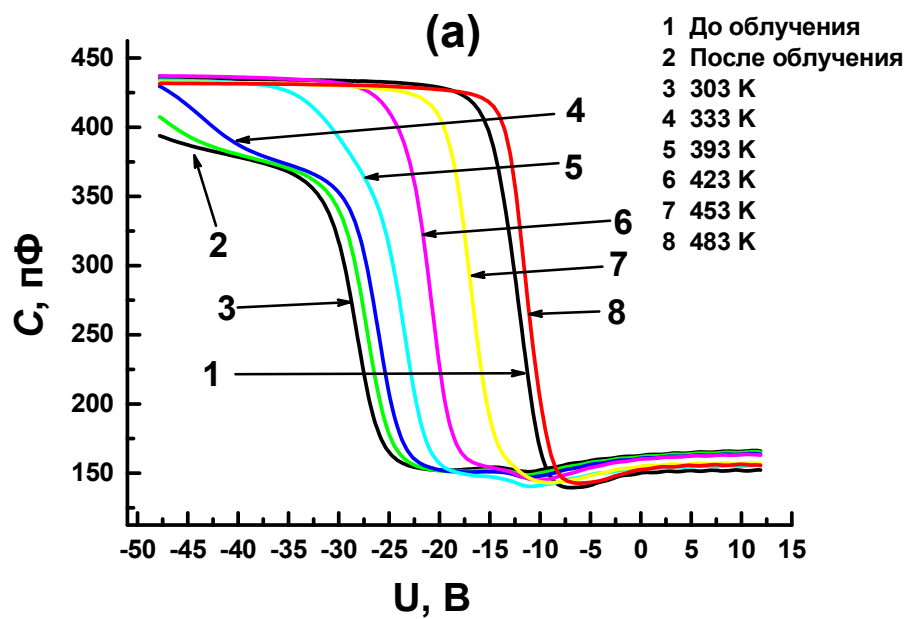


Рисунок 19 – C-V характеристики после изохронного термического отжига при различных температурах. а – подложка р-типа; б – подложка n-типа

3.2 Изучение влияния облучения на оптические свойства структуры SiO₂/Si

Как говорилось ранее, метод катодолюминесценции помогает выявить различные люминесцентные центры, которые связаны с дефектами в слое оксида кремния. Следовательно, проведя исследования по изменению спектров катодолюминесценции под воздействием низкоэнергетического электронного пучка и сопоставив результаты, можно получить больше информации об эффектах дефектообразования в плёнке SiO₂.

На рисунке 20 приведены спектры исследуемых структур до облучения. На всех спектрах можно выделить доминирующую полосу люминесценции. Для образца на подложке р-типа это полоса с энергией 1,9 эВ рисунок 20(а), для образца на подложке n-типа проводимости рисунок 20(б) это полоса с энергией 2,6 эВ. Как говорилось ранее, центром люминесценции, ответственным за полосу люминесценции 1,9 эВ, является немостиновый кислород [30-34]. В образце n-типа также прослеживается данная полоса, но её интенсивность крайне мала. Спектры демонстрируют различия между образцами на подложках р и n-типа проводимости.

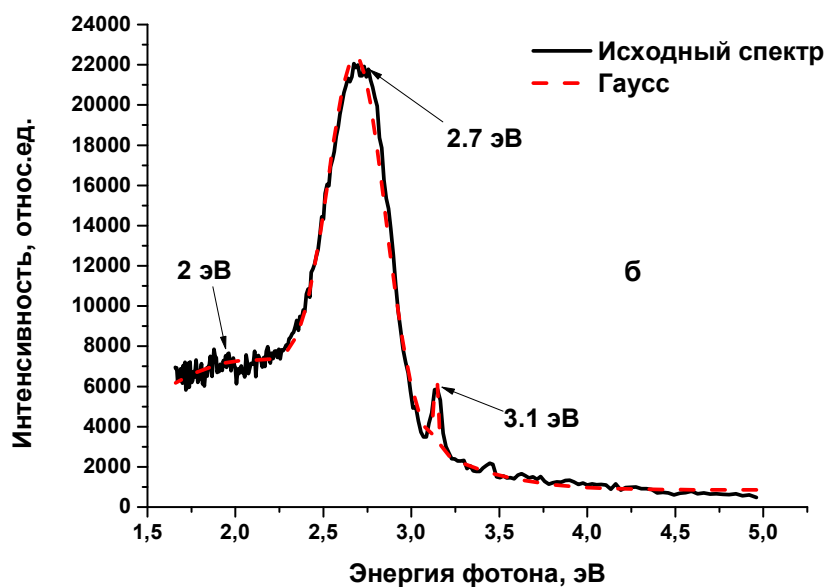
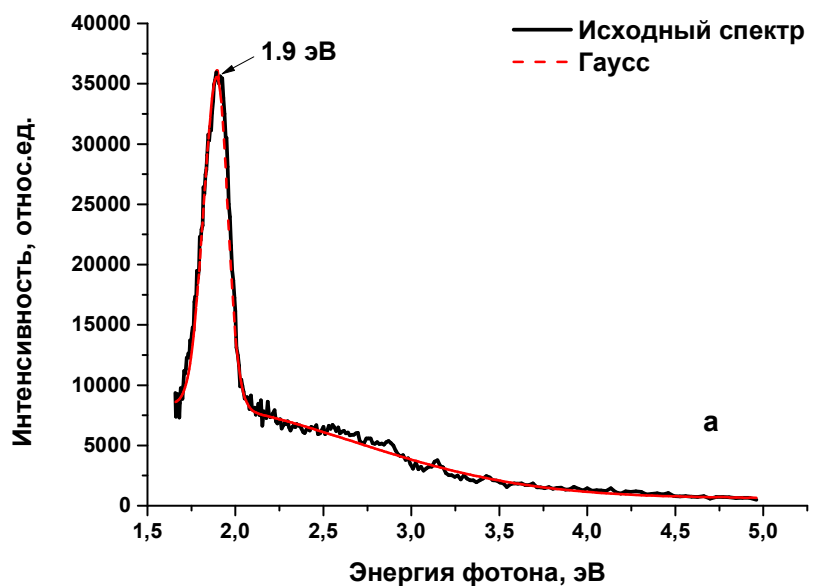


Рисунок 20 – Спектры исследуемых структур и разложение по Гауссу. а – образец на подложке р-типа, б – образец на подложке n-типа

На рисунке 21(а) приведены спектры образца на подложке р-типа с доминирующей полосой люминесценции с энергией 1,9 эВ. После часа облучения с током пучка 1 нА в спектре произошли следующие изменения. Интенсивность линии 1,9 эВ увеличилась, и появились два новых пика на 2,1-2,2 эВ и 2,6-2,7 эВ. На

рисунке 21(б) приведены спектры образца на подложке n-типа с доминирующей полосой люминесценции на энергии 2,6 эВ. После часа облучения с током пучка 1 нА интенсивность основной линии образца и линии на энергии 2,2 эВ увеличились, при этом не произошло изменений на линии люминесценции 1,9 эВ. Стоит отметить, что, как и в случае с вольт-фарадными характеристиками, влияние, оказываемое низкоэнергетическим электронным пучком на структуры с подложками разного типа проводимости, отличается.

Полученные спектры катодолюминесценции указывают на то, что при облучении происходит увеличение концентрации немостикового кислорода, а также некоординированного Si. Это говорит о том, что при облучении, электронами низкой энергии, происходит разрыв связей, следовательно, могут рождаться новые дефекты. А рост пика люминесценции на энергии 2,2 эВ подтверждает высказанное нами предположение в статье [16], что в структурах, облученных электронами с низкой энергией, основной эффект облучения заключается в образовании ловушек на границе раздела Si/SiO₂. Данный вывод можно сделать, опираясь на результаты работы [38], так как в ней утверждается, что пик люминесценции на энергии 2,2 эВ соответствует ненасыщенным связям в кремнии, расположенным на границе раздела Si/SiO₂.

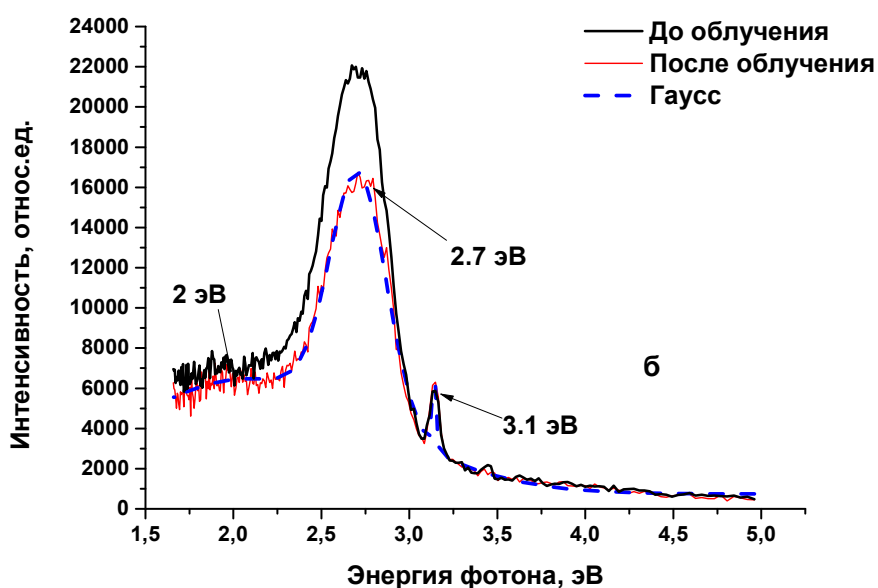
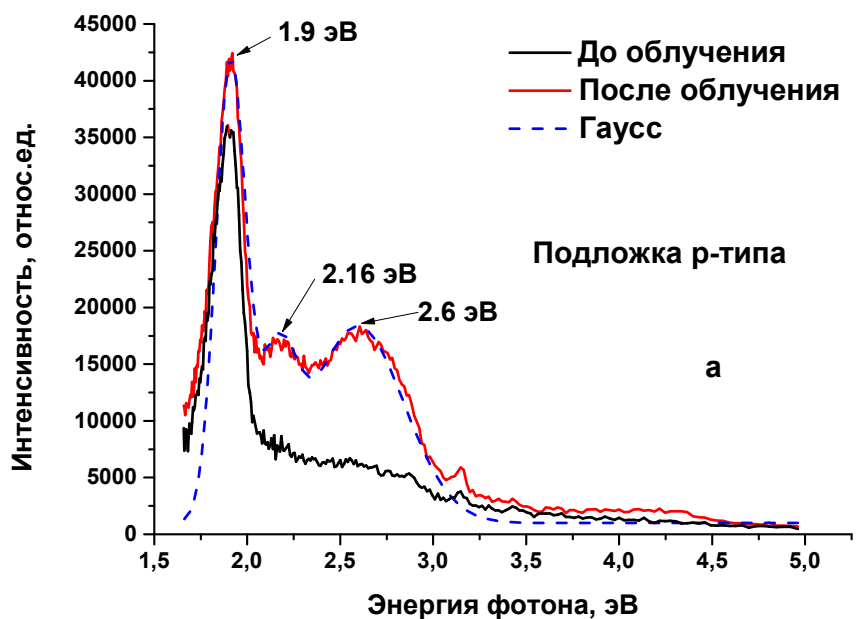


Рисунок 21 – Спектры исследуемых структур и разложение по Гауссу после часа облучения. а – образец 1 кремний на подложке р-типа, б – образец 2 кремний на подложке п-типа

Также представляло интерес исследовать влияние температурного отжига на спектры люминесценции. На рисунке 22 представлены спектры до облучения,

после облучения электронным пучком с энергией 10 кэВ и после отжига при температуре 483 К. Данный эксперимент проводился по аналогии с отжигом вольт-фарадных характеристик, но, исходя из спектров, можно сделать вывод, что отжиг при данной температуре никак не влияет на спектр люминесценции.

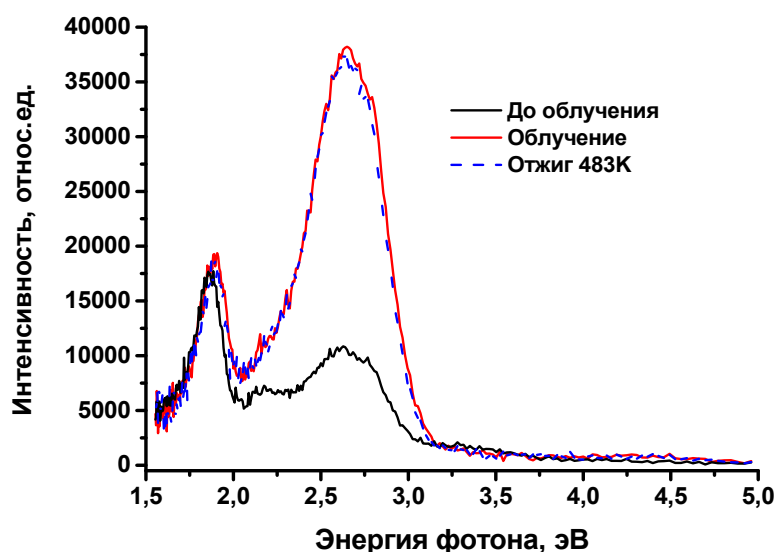


Рисунок 22 – Спектры образца на подложке n-типа проводимости после изохронного термического отжига.

Аналогичный эксперимент был проведён и для образца на подложке p-проводимости, но было принято решение провести дополнительный отжиг на более высоких температурах, так как отжиг при температуре 483 К также не дал результатов. На рисунке 23(а) представлены спектры до облучения, после облучения электронным пучком с энергией 3 кэВ и после отжига при температуре 673 К. Исходя из спектров, можно сделать вывод, что длительный отжиг при данной температуре практически полностью восстанавливает люминесцентные свойства образца.

Данный результат показывает, что дефекты, которые определяются вольт-фарадными характеристиками, в основном являются безызлучательными, что делает невозможным их определение методом катодолюминесценции, поскольку C-V

метод определяет все электрически активные дефекты, а КЛ только с излучательной рекомбинацией.

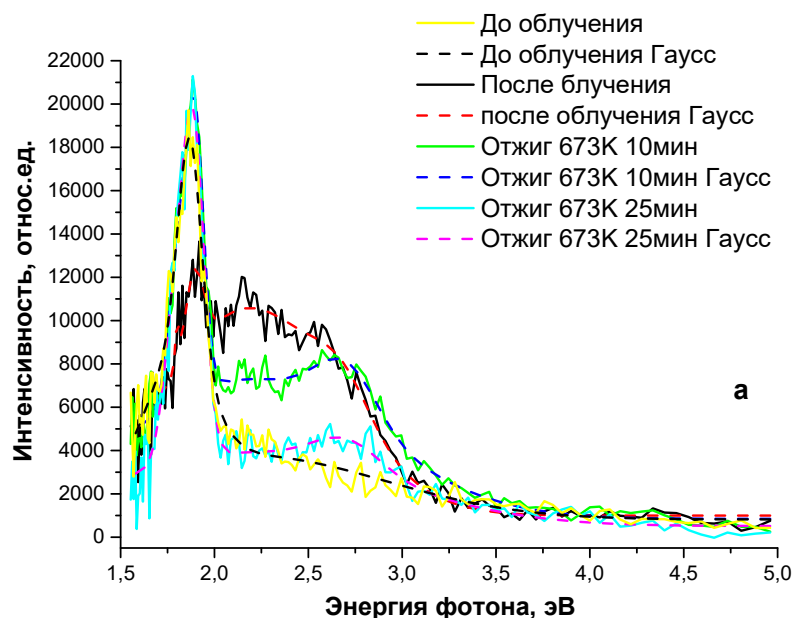


Рисунок 23 – Спектры образца на подложке р-типа проводимости после изохронного термического отжига при различных температурах. Облучение 3 кВ и максимальная температура отжига 673 К.

Выводы к главе 3

В данной главе исследовано влияние низкоэнергетического электронного пучка на электрические и оптические свойства SiO_2 . Было установлено, что чувствительность структур $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ к облучению электронным пучком зависит от типа проводимости кремниевой подложки. Также были проведены эксперименты по облучению образцов с приложенным напряжением, в ходе которых было установлено, что в процессе образования дефектов на границе раздела SiO_2/Si участвуют не только дырки, но и электроны.

Проведены исследования стабильности дефектов, образуемых в результате облучения низкоэнергетическим электронным пучком, было установлено, что для образца на подложке n-типа при температуре 393 К восстанавливается емкость в режиме инверсии, а при 483 К происходило полное восстановление C–V кривых до исходного состояния.

Исследованы спектры люминесценции SiO₂ до и после облучения, а также после термического отжига. Было установлено, что при облучении низкоэнергетическим электронным пучком происходит увеличение интенсивности спектра люминесценции, следовательно, рождаются новые дефекты, можно предположить, что это происходит из-за разрыва связей. Низкотемпературный отжиг не оказал влияния на спектры люминесценций, а при повышении температуры отжига влияние облучения исчезает. Также стоит отметить, что, как и в случае с вольт-фарадными характеристиками, влияние, оказываемое низкоэнергетическим электронным пучком на структуры с подложками разного типа проводимости, отличается.

Глава 4. Исследование движения дислокаций в GaN

Как показано в литературном обзоре, при деформации GaN вводятся дислокации, на которых происходит безизлучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда. Типичное панхроматическое изображение дислокаций в режиме катодолюминесценции, введенных при комнатной температуре от царапины, представлено на рисунке 24. Темные линии, вытянутые вдоль направлений $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ – это проекции дислокационных полупетель, расположенных в плоскостях скольжения, наклоненных к поверхности (вероятно, пирамидальных плоскостях) [6-8] на базисную плоскость. Расстояние, на которое перемещается большинство дислокаций, составляет порядка 50 мкм. Это означает, что на таком расстоянии от царапины напряжение от деформирования недостаточно велико, чтобы дислокация преодолела барьер Пайерлса и продолжила движение.

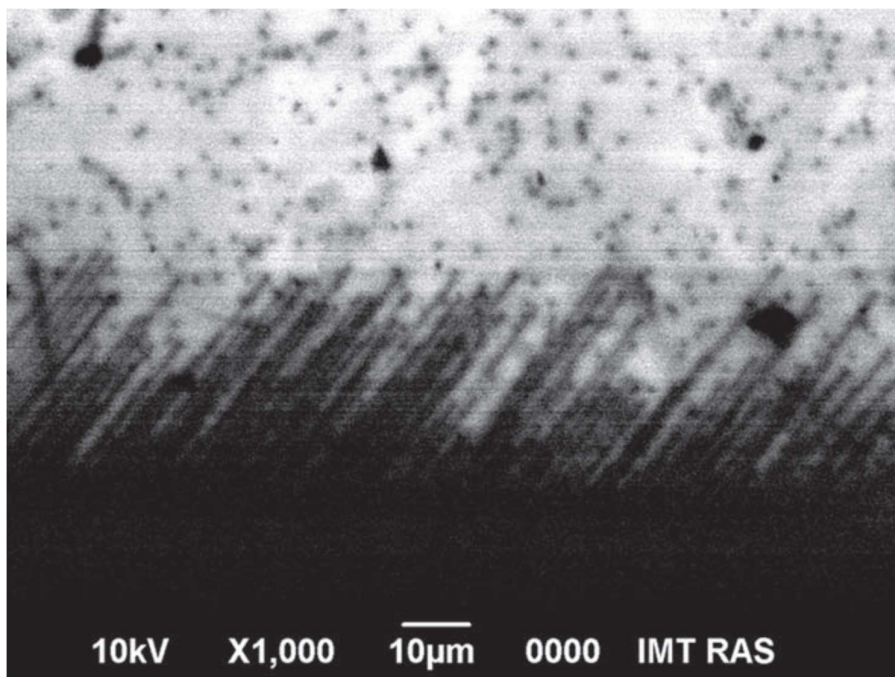


Рисунок 24 – Панхроматическое КЛ-изображение дислокаций, введенных при комнатной температуре. Царапина расположена горизонтально в нижней части изображения.

Относительно высокая подвижность дислокаций при комнатной температуре указывает на то, что барьер Пайерлса в GaN не превышает 1 эВ, что хорошо коррелирует со значениями 0,54–0,66 эВ, полученными с помощью метода молекулярной динамики [50] и 0,45–0,65 эВ, оцененными по температурной зависимости размера розетки дислокаций [39,46]. Следует отметить, что такие значения в несколько раз ниже, чем для других полупроводниковых ковалентных кристаллов, таких как Si, SiC и GaAs.

Как было показано в предыдущих исследованиях [8,9,47,54], только несколько дислокаций смещаются под воздействием LEEBI, хотя, как видно на рисунке 25 и 26, некоторые из них могут перемещаться даже при температуре жидкого азота (показаны красными стрелками). Изображения, показанные на рисунке 25, были получены на первом и пятом кадрах сканирования со временем кадровой развертки 160 с/кадр. При облучении при комнатной температуре количество подвижных дислокаций заметно не увеличивалось. Поскольку их число довольно мало и непредсказуемо, трудно оценить температурную зависимость скорости дислокации; однако способность дислокаций перемещаться при температуре жидкого азота под воздействием LEEBI предполагает, что энергия активации для скольжения дислокаций не превышает 10–20 мэВ.

Если барьер Пайерлса низкий, как, по-видимому, имеет место в GaN, некоторые дополнительные механизмы могут существенно влиять на подвижность, и действительно, движение дислокации может быть определено, например, путем преодоления препятствий, тип и концентрация которых могут существенно меняться от кристалла к кристаллу.

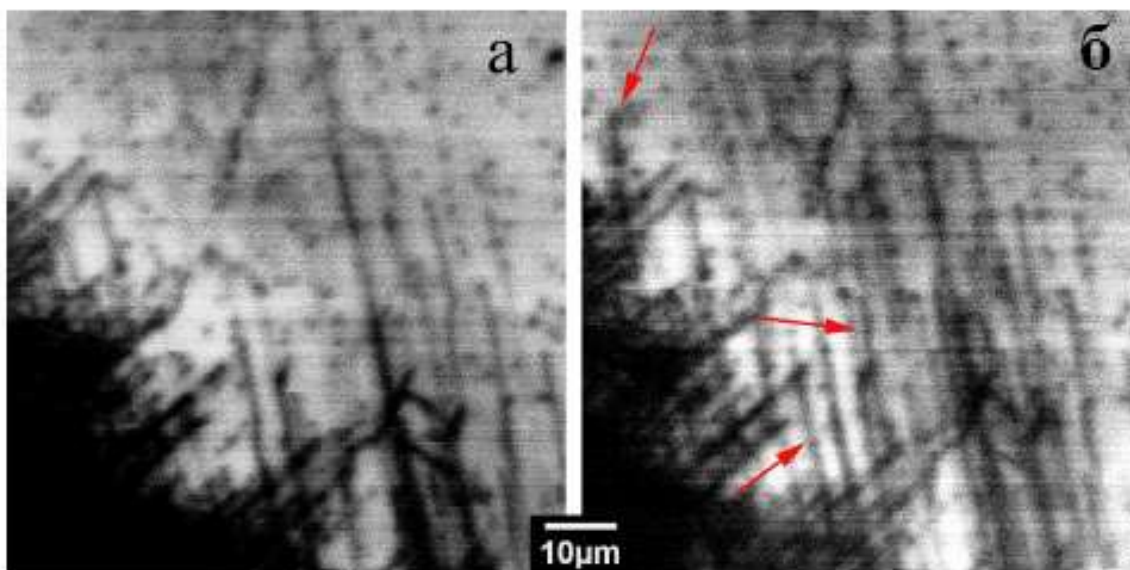


Рисунок 25 – Панхроматические КЛ-изображения дислокаций, полученных от царапины, сделанных при температуре жидкого азота, на 1-м (а) и 5-м кадрах санирования (б). Ускоряющее напряжение 10 кВ. Смещенные дислокации показаны красными стрелками.

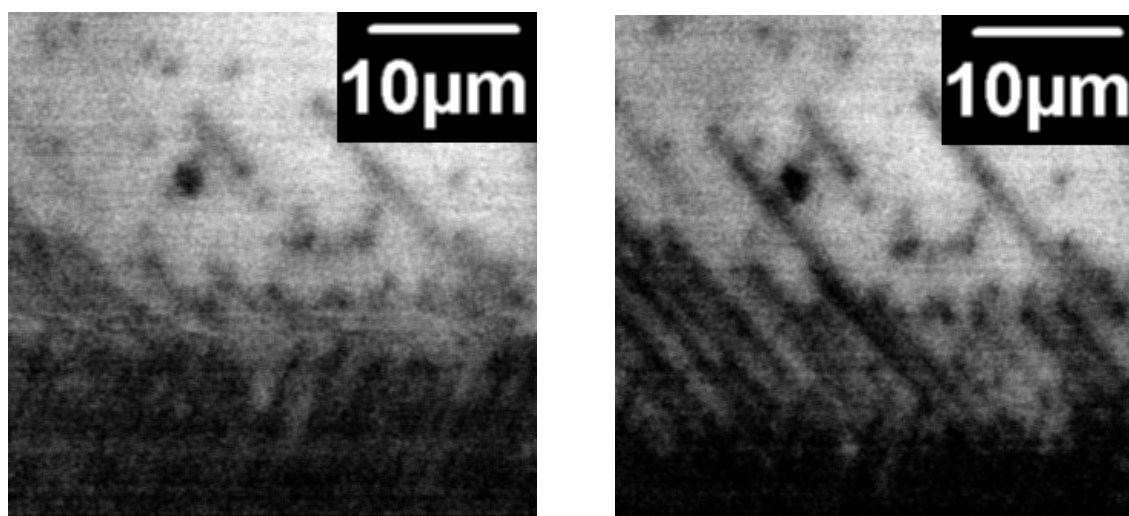


Рисунок 26 – Панхроматические КЛ-изображения дислокаций до облучения (слева) и после облучения электронным пучком при низкой температуре (справа).

Для более детального изучения факторов, влияющих на динамику движения введённых дислокаций, был использован метод локального облучения краёв дислокаций. Было установлено, что при локальном возбуждении пучком 10 нА часть

облученных дислокаций смещается. В качестве примера, люминесцентное изображение дислокаций в панхроматическом и монохроматическом (энергия 3,1 эВ) режимах до и после облучения представлены на рисунок 27. После получения исходного изображения с малым током пучка, происходит облучение концов темных линий в точках, показанных стрелками, а после серии облучения с высоким током пучка, ток возвращается к исходным значениям и снимается второе изображение. Положение электронного луча не смещалось во время облучения. Сравнивая рисунок 27(а) и 27(в) ясно видно, что сегменты дислокаций, пересекающие поверхность, перемещаются на расстояния до 10-15 мкм под воздействием облучения. Рисунки 27(б) и 27(г) показывают, что дислокации, с люминесценцией на энергии 3,1 эВ, также перемещаются на те же расстояния. Эти значения выше, чем полученные для дислокации в базисной плоскости [9,10].

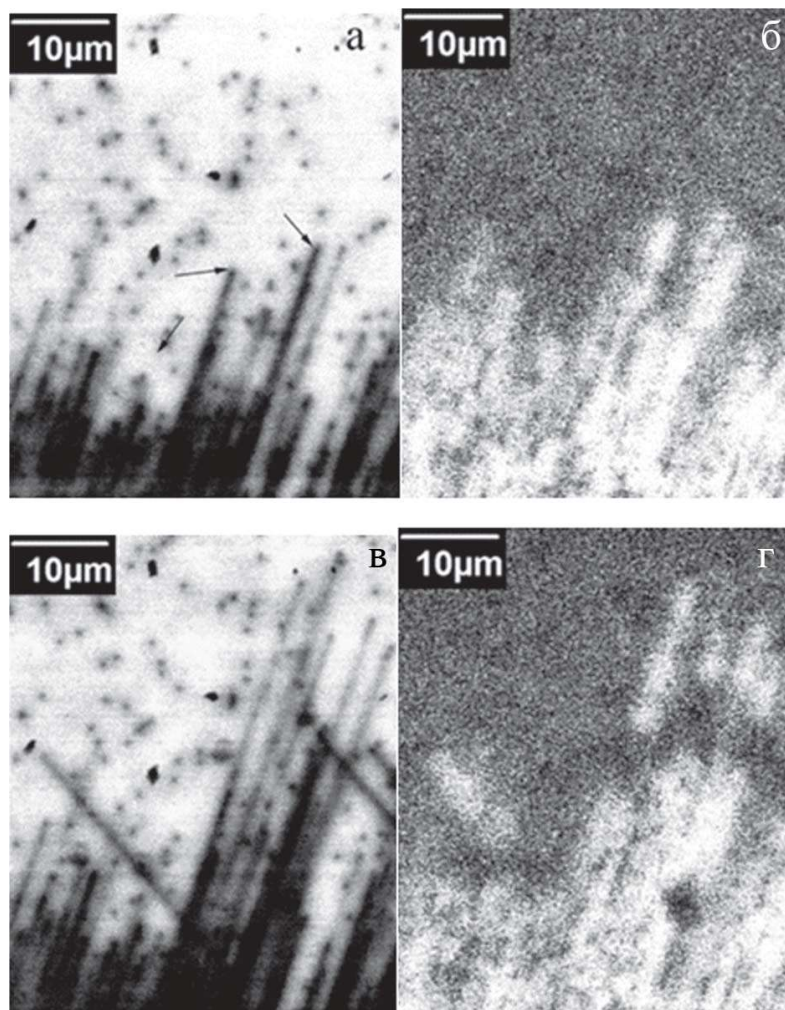


Рисунок 27 – КЛ-изображения недавно введенных дислокаций в панхроматическом (а) и монохроматическом режимах при энергии фотонов 3,1 эВ (б). Точки облучения отмечены стрелками. То же самое место после облучения показано в панхроматическом (в) и монохроматическом режимах (г).

Поскольку, в исследованиях при облучении используется энергия пучка 10 кэВ, размер области генерации неравновесных носителей, как следует из моделирования методом Монте-Карло, составляет около 0,5 мкм [11], длина диффузии в исследуемом образце составляет $\approx 0,6$ мкм [8]. Таким образом, разумно предположить, что концентрация неравновесных носителей на расстояниях от положения пучка электронов, превышающих несколько микрон, пренебрежимо мала. Однако, обнаружено, что дислокации распространяются на расстояния на порядок большие.

Следовательно, рекомбинация носителей не может способствовать их скольжению. Другим возможным предположением может быть то, что дислокации захватывают неосновные носители (дырки), и изменение их зарядового состояния может способствовать их скольжению. Однако при 300 К скорость дислокации меньше, чем $1 \times 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ [39], следовательно, потребуется более 10 с, чтобы преодолеть расстояние 10 мкм. Это маловероятно, поскольку без возбуждения электронным пучком дислокация должна перезаряжаться за счет захвата электронов в течение времени, меньшего, чем 1 мкс. Таким образом, можно предположить, что энергия, выделяющаяся при рекомбинации неравновесных носителей, перенаправляется на открепление дислокаций от стопоров, и стопоры, но не барьер Пайерлса, являются основной причиной, ограничивающей расстояние перемещения дислокаций в GaN в области сравнительно низких напряжений. Также это объясняет различие в расстоянии смещения для дислокации в базисной плоскости [9,10], поскольку, в случае базисной плоскости скольжения ростовые дислокации могут играть роль основных стопоров.

Чтобы проверить предположение о влиянии стопоров на динамику введенных дислокаций, была проведена серия экспериментов, в которых производилось сравнение длины пробега дислокаций на образцах с разной плотностью ростовых дислокаций, а также исследовалось влияние отжига на дислокации вблизи источника напряжения. Воздействие термического отжига должно стимулировать преодоление потенциального барьера; таким образом, подвижность дислокаций должна увеличиваться с повышением температуры. В случае отжига движение дислокаций обусловлено остаточным напряжением, накопленным из-за ограниченной подвижности дислокаций при более низких температурах. Широко признано, что в ковалентных полупроводниках преодоление барьера Пайерлса достигается посредством двух последовательных процессов: образования двойного перегиба на прямой линии дислокации и последующего движения образовавшихся изгибов вдоль дислокации [55,56]. Как следствие, энергия, управляющая движением дислокации, состоит из двух слагаемых: энергии образования двойного перегиба и энергии движения петли. Под воздействием LEEBI, энергия, высвобождаемая во время

рекомбинации неравновесных носителей, генерируемых электронным пучком в центрах, связанных с дислокациями, перенаправляется на снижение барьера для скольжения дислокаций [57] при этом, могут быть снижены два барьера или только барьер для образования двойного перегиба. Также следует учитывать, что значения барьера Пайерлса зависят от типа дислокации и действующей плоскости скольжения. Однако для одного и того же типа дислокаций поведение дислокаций при отжиге должно быть аналогичным.

Типичное изображение отпечатка при комнатной температуре в образце А1, созданного при нагрузке 0,4 Н, показано на рисунке 28(а). Поскольку дислокации повышают скорость локальной рекомбинации, они отображаются в виде темных линий или точек в режиме НТ. Можно видеть, что дислокации, введенные индентированием, расположены в форме розетки с шестью плечами, дислокации идущие в направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ вдоль нескольких систем скольжения (показаны зелеными стрелками), что хорошо коррелирует с изображениями, наблюдаемыми с помощью НТ в [8] и КЛ в [6, 39-49]. Темные точки, видимые вокруг отпечатка индентора, являются ростовыми дислокациями. Более того, также можно наблюдать петли дислокации, скользящие в базисной плоскости $\{0001\}$, параллельной поверхности (обозначены красными стрелками на рисунке 28(а)). Эти дислокации изогнуты и не соответствуют какому-либо кристаллографическому направлению, что подтверждает низкие значения барьера Пайерлса для дислокаций, скользящих в этой плоскости скольжения, поскольку сегменты дислокаций, введенных при низких температурах в ковалентные кристаллы, обычно расположены в минимумах потенциального рельефа Пайерлса. Можно видеть, что в образце А1 дислокации в базисной плоскости перемещаются на большие расстояния от центра отпечатка, чем в плоскостях, пересекающих поверхность, что хорошо коррелирует с результатами моделирования методом молекулярной динамики [50], которое предсказывало, что дислокации наиболее подвижны в базисной плоскости и наименее подвижны в пирамидальной плоскости $\{10\bar{1}1\}$. Однако на рисунке 28(б), на котором показан отпечаток в образце А5, видны только темные линии, вытянутые в направлениях $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Поскольку плотность дислокаций над щелью в этом образце составляет

приблизительно 10^8 см^2 и на границах срастания крыльев существует большое количество дислокаций, такие дислокации могут играть роль эффективного препятствия для дислокаций в базисной плоскости и предотвращать их расширение.

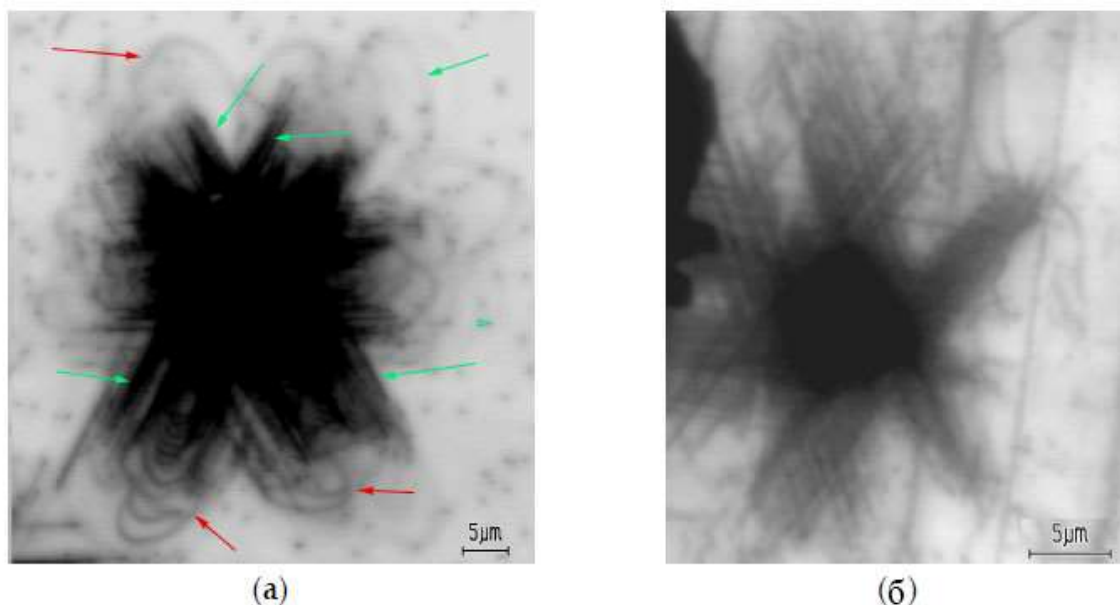


Рисунок 28 – Типичные изображения в режиме НТ углублений в образцах А1 (а) и А5 (б), созданные при $E_b = 25 \text{ кэВ}$. Дислокации, скользящие в базисной плоскости и в местах пересечения с поверхностью, показаны красной и зеленой стрелками соответственно.

На рисунке 29 показаны КЛ-изображения, полученные для области розетки дислокаций при длинах волн 365 нм (излучение вблизи запрещенной зоны) и 400 нм (люминесценция, связанная с дислокациями (dislocation-related luminescence – DRL)). Видно, что некоторые светлые линии на рисунке 29(б), соответствующие DRL (показаны стрелками), заметно длиннее темных линий на рисунке 29(а), соответствующих дислокациям с высокой скоростью рекомбинации. Поскольку плоскости скольжения, пересекающие поверхность, считались $\{10\bar{1}1\}$ пирамидальными [39,41,42] или $\{10\bar{1}0\}$ призматическими плоскостями [48,49], можно предположить, что яркие линии связаны с дислокациями, скользящими в плоскостях скольжения, отличающимися от плоскостей скольжения дислокаций

без люминесценции. Кроме того, изображения с яркими линиями обычно шире, чем изображения с темными линиями. Это, по-видимому, подтверждает предположение о том, что DRL связан с дислокационными следами, образующимися за дислокациями, скользящими в пирамидальных плоскостях скольжения, наклоненных к поверхности. Действительно, в этом случае проекция следов должна быть шире, чем само изображение дислокации. Следует также отметить, что дефекты DRL наблюдались в образцах A1, A5 и A6, но не в образцах A2–A4.

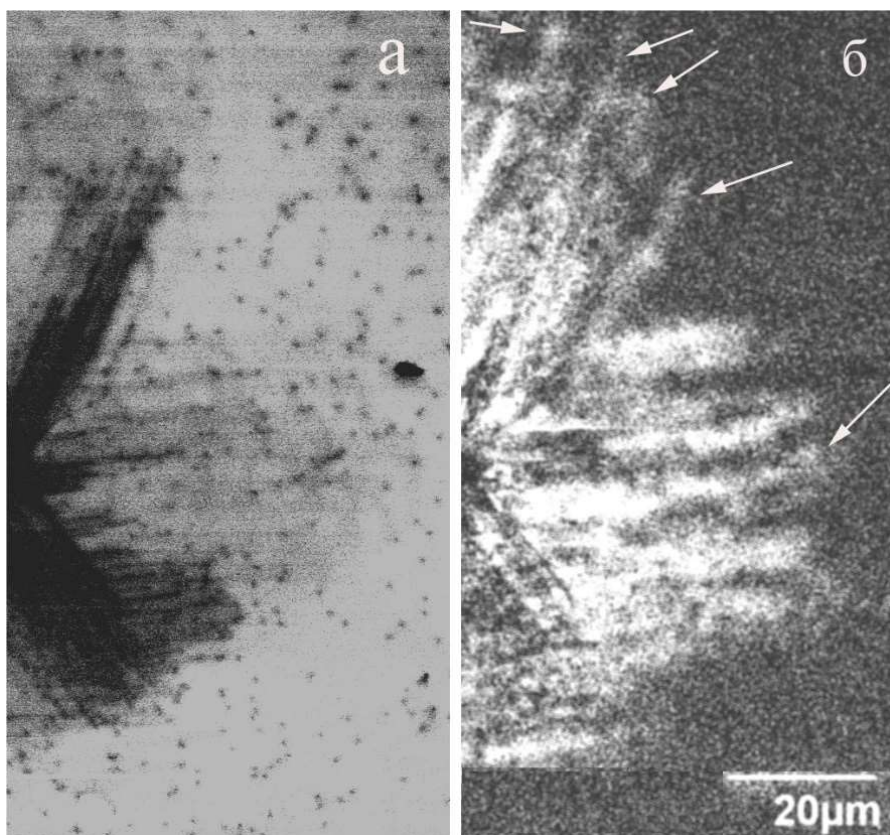


Рисунок 29 – Фрагменты КЛ-изображений дислокационной розетки образца A1, полученные при 365 нм (а) и 400 нм (б). $E_b = 10$ кэВ. Стрелки указывают, что светлые линии длиннее темных.

Поскольку переход от механизма движения дислокаций с образованием двойного перегиба к преодолению локализованных препятствий должен зависеть от плотности и мощности препятствий [51], можно ожидать, что скорость перемещения дислокаций и, как следует из уравнения (3), расстояние перемещения

дислокаций могут значительно варьироваться от кристалла к кристаллу в зависимости от плотности и/или мощности препятствий. КЛ-изображения дислокаций, возникших при нагрузке 1 Н в образцах А1–А4, показаны на рисунке 30. Можно видеть, что, несмотря на использование одинаковой нагрузки и схожих концентраций легирующей примеси в образцах А1–А3, размер розеток отличается в несколько раз. Более того, в то время как в образцах А1 и А3, в которых расстояния перемещения дислокаций больше, чем в других образцах, можно легко увидеть дислокационные ветви, идущие от углов отпечатка, в образцах А2 и А4 дислокационные розетки, похожие на звезды Давида, образуются из-за поперечного скольжения (смещения винтовой дислокации из первичной плоскости скольжения в другую), даже при деформации при комнатной температуре. Для сравнения, в образце А3 розетки дислокаций, похожие на звезду Давида, наблюдались только после деформации при $T > 573$ К [39].

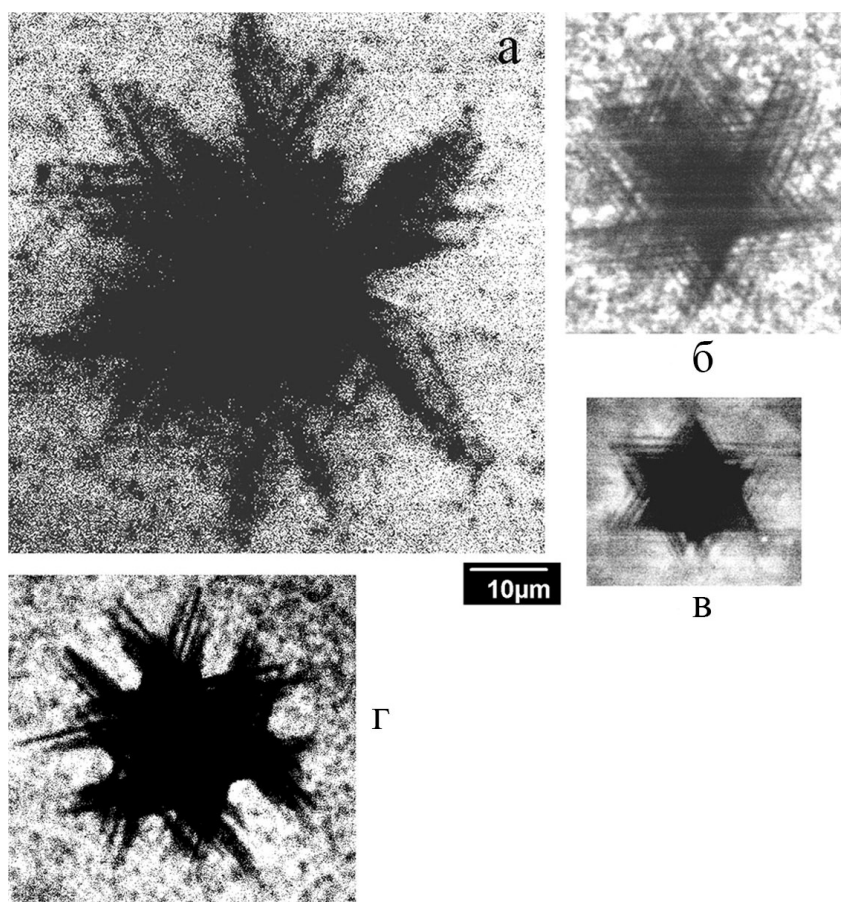


Рисунок 30 – КЛ-изображения розеток дислокаций, сформированных при нагрузке 1 Н при комнатной температуре в образцах А1 (а), А2 (б), А4 (в) и А3 (г).

$E_b = 10 \text{ кэВ}$.

Как следует из уравнения (3), расстояние перемещения дислокации зависит от параметров материала, таких как A , τ_0 , V_0 и m , и от нагрузки в степени меньше 1. Поскольку нагрузка была одинаковой для всех исследованных образцов, трудно объяснить разницу в размере розетки в рамках механизма движения дислокаций с образованием двойного перегиба.

Исследование зависимости размера розетки дислокации от нагрузки показывает (рисунок 31), что форма розетки практически не зависит от нагрузки P , и только размер увеличивается с увеличением P . Как следует из уравнения (3), L пропорционально $P^{m/(2m+1)}$, а $m/(2m+1)$ изменяется от $1/3$ при $m = 1$ до $\sim 1/2$ при больших значениях m . Из-за этой небольшой разницы трудно экспериментально

получить значение m с подходящей точностью, особенно для большого m . Однако, как видно на рисунке 31(в), зависимость L от P ближе к $P^{0,5}$ (пурпурная линия), чем к $P^{1/3}$ (зеленая линия). Это означает, что m довольно велико ($3 \leq m \leq 5$, как оценено в [39]) и хорошо коррелирует с результатами моделирования в [50,52]. Увеличение температуры деформации или отжига также влияет на форму розетки (рисунок 32). При достаточно высоких температурах во всех исследованных образцах образовались розетки дислокаций, похожие на звезду Давида, что хорошо коррелирует с результатами [7,40,42,53]. Похоже, что чем меньше размер розеток, вводимых при комнатной температуре, тем ниже температура, при которой механизм поперечного скольжения становится эффективным.

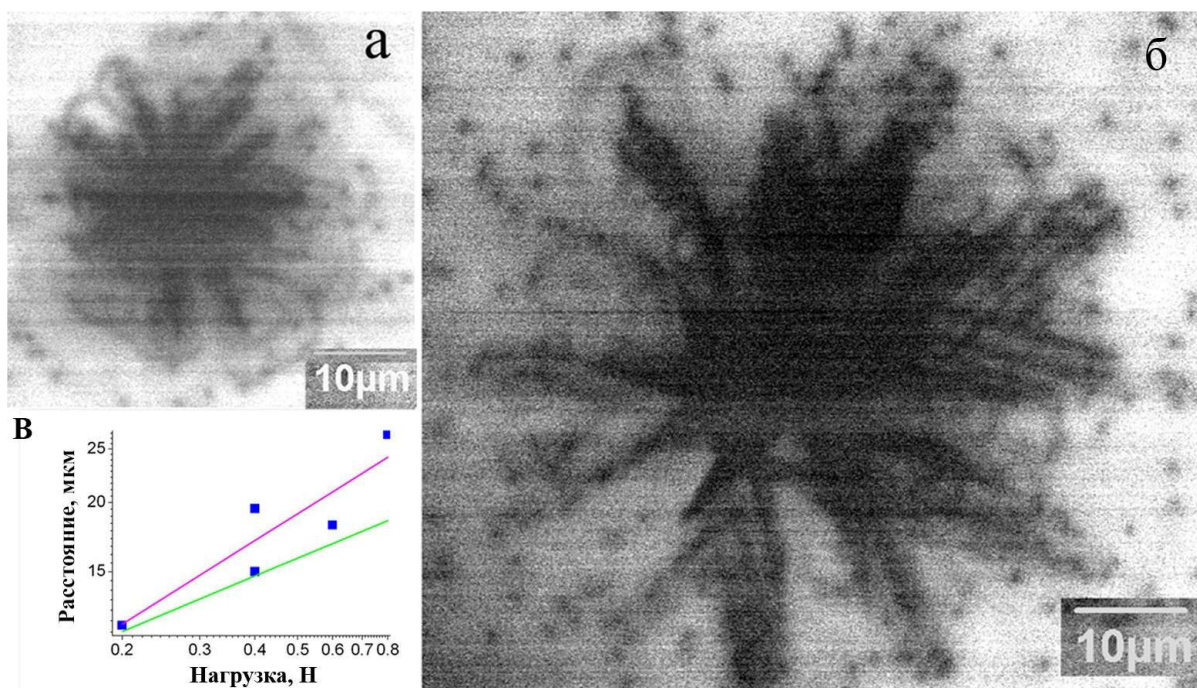


Рисунок 31 – Монохроматические КЛ-изображения дислокационных розеток в образце А1, полученные при 365 нм с нагрузками 0,2 (а) и 0,8 Н (б). (в) Измеренная зависимость расстояния перемещения дислокации от нагрузки (синие квадраты).

Линиями показаны зависимости $L \sim P^{0,5}$ (пурпурный) и $L \sim P^{1/3}$ (зеленый).

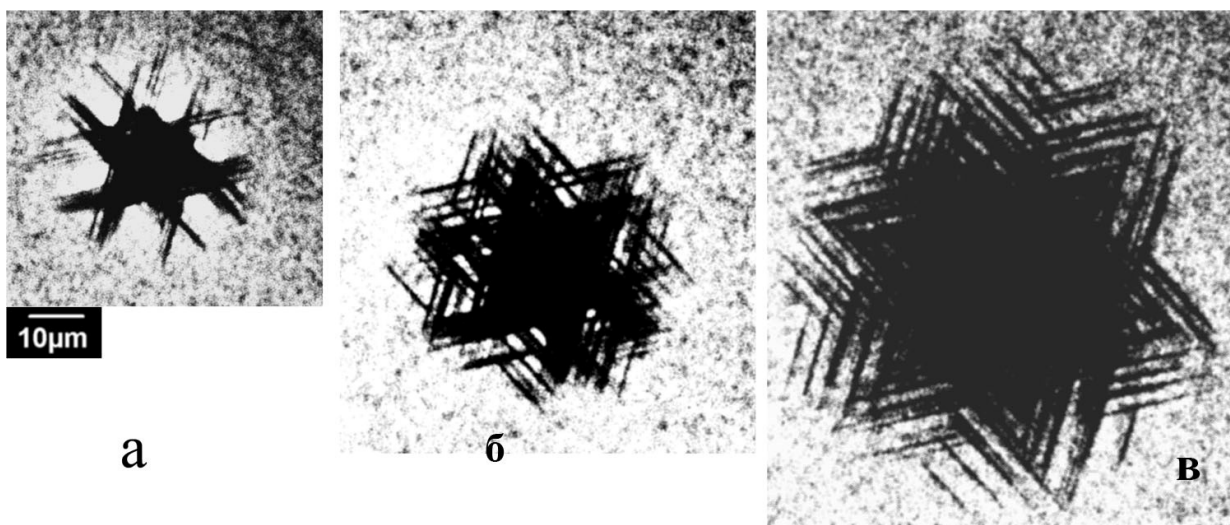


Рисунок 32 – Панхроматические КЛ-изображения дислокационных розеток в образце А3, введенном под нагрузкой 1 Н при комнатной температуре (а) и при 873 К (в). Розетка, полученная деформацией при комнатной температуре и затем отожженная при 873 К, показана в (б).

Как видно на рисунке 31(в), размер розетки дислокации увеличивается примерно в соответствии с $P^{0.5}$. Аналогичную зависимость размера розетки от P можно определить из данных, представленных в [39]. Это позволяет нам сравнить размеры розеток, измеренные в настоящей работе, с размерами розеток из многочисленных предыдущих работ, сформированных при различных нагрузках. Такое сравнение показывает, что разница между разными кристаллами может быть даже больше, чем показано на рисунке 30. Концентрации легирующей примеси в образцах n-типа, использованных в настоящей работе, очень похожи; более того, они ниже значений, при которых обычно наблюдается зависимость подвижности дислокаций от концентрации легирующей примеси (выше $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [60]. Это подтверждает предположение о том, что подвижность дислокаций в GaN определяется не только внутренними механизмами, но и индивидуальными параметрами образца. Следует упомянуть, что, как отмечено в [61], размеры дислокационных структур, вызванных деформированием, пропорциональны ширине царапины, что позволило авторам предложить простой метод оценки максимальной толщины слоя, поврежденного при полировке пластины, путем измерения ширины царапины. К сожалению,

результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что толщина поврежденного слоя может зависеть от совершенства GaN. Таким образом, такой простой подход к оценке толщины поврежденного слоя вряд ли применим к GaN. В образцах с более высокой плотностью препятствий для преодоления препятствий дислокациям требуется более высокое напряжение для перемещения в плоскости скольжения. Вероятно, что такое напряжение стимулирует поперечное скольжение, что позволяет объяснить корреляцию температуры с образованием розеток дислокаций, похожих на звезду Давида, и размером розеток. Действительно, если препятствия блокируют смещение дислокации в плоскости скольжения, дислокации будут пытаться преодолеть их с помощью поперечного скольжения.

Типичные модификации розетки дислокаций, образованной в результате отжига в образцах A1 и A6, показаны на рисунках 33 и 34 соответственно. Можно видеть, что даже в образце, наиболее близком к совершенству, A1, лидирующие дислокации, по существу, не изменяются до 473 К, хотя плотность дислокаций в области с высоким напряжением увеличивается. Отжиг при 573 К дополнительно приводит к заметному увеличению числа дислокаций, но расстояние перемещения от центра отпечатка существенно не изменяется. Увеличение расстояния перемещения происходит только при повышении температуры отжига выше 623 К. В образце A6, выращенном с использованием того же метода с почти такой же концентрацией доноров, но с более высокой плотностью ростовых дислокаций, расстояние перемещения дислокаций практически не меняется вплоть до 773 К, хотя количество дислокаций и случаев поперечного скольжения заметно увеличивается (рисунок 34). Влияние отжига на структуру дефектов в других образцах качественно очень похоже. Основное различие заключается в значительном изменении расстояния перемещения дислокации и температуры, при которой начинает действовать поперечное скольжение. В качестве объяснения можно предположить, что дислокации, образовавшиеся при деформировании, закрепляются на стопорах и не могут преодолеть данный барьер, из-за чего увеличивается вероятность поперечного скольжения дислокаций. Эти результаты демонстрируют некоторое влияние индивидуальных особенностей образца на расстояние перемещения дислокации.

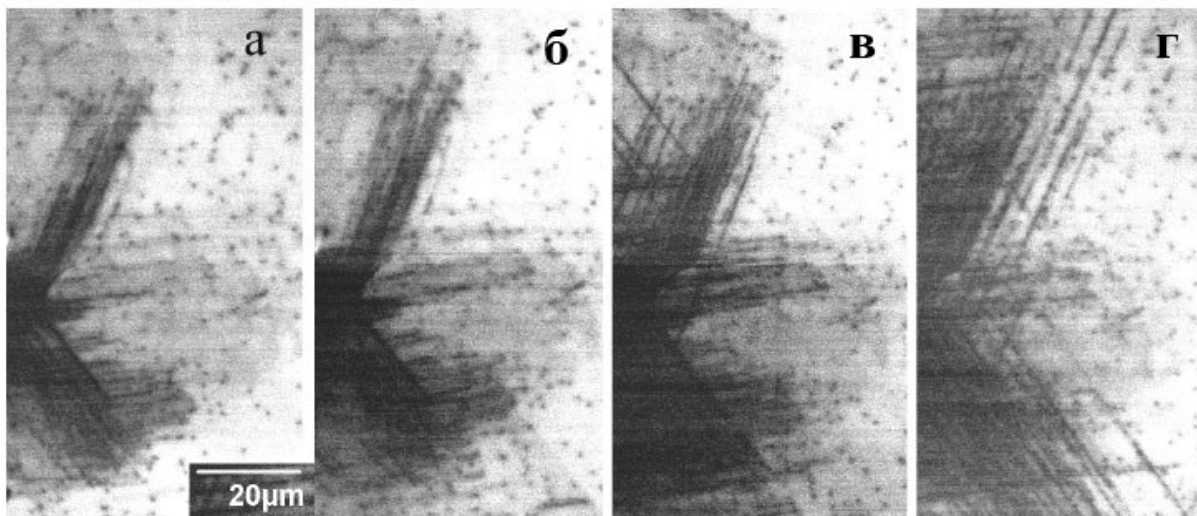


Рисунок 33 – Фрагмент розетки дислокаций в образце А1, измеренный при 365 нм после деформации (а) и последующего отжига при 473 (б), 573 (в) и 673 К (г) в течение 10 мин. $E_b = 10$ кэВ.

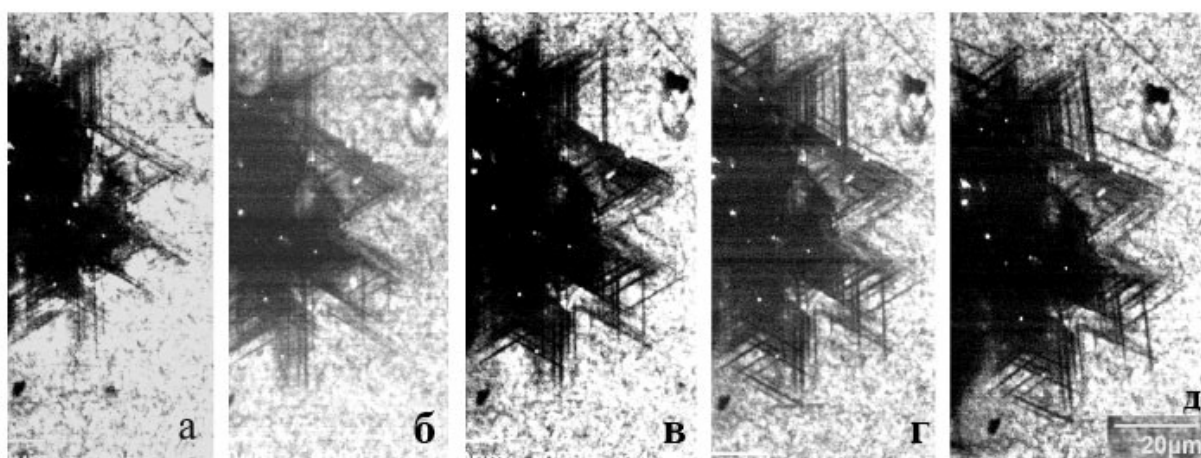


Рисунок 34 – Фрагмент розетки дислокаций в образце А6, измеренный в панхроматическом режиме после деформации (а) и последующего отжига при 473 (б), 573 (в), 673 (г) и 773 К (д) в течение 10 мин. $E_b = 10$ кэВ.

Эффект отжига на дефектах, демонстрирующих DRL, более выражен. Как видно на рисунке 35(а), длина этих дефектов немного увеличивается после отжига при 473 К (рисунок 35(б)), в то время как их яркость существенно уменьшается. При повышении температуры отжига до 573 и 673 К эти дефекты практически

исчезают, хотя несколько новых дефектов, возникающих в результате отжига, можно увидеть на рисунке 35(в, г). Следует отметить, что уменьшение интенсивности излучения этих дефектов вследствие отжига также наблюдалось в [49], а их исчезновение после отжига при 773 К наблюдалось в [7].

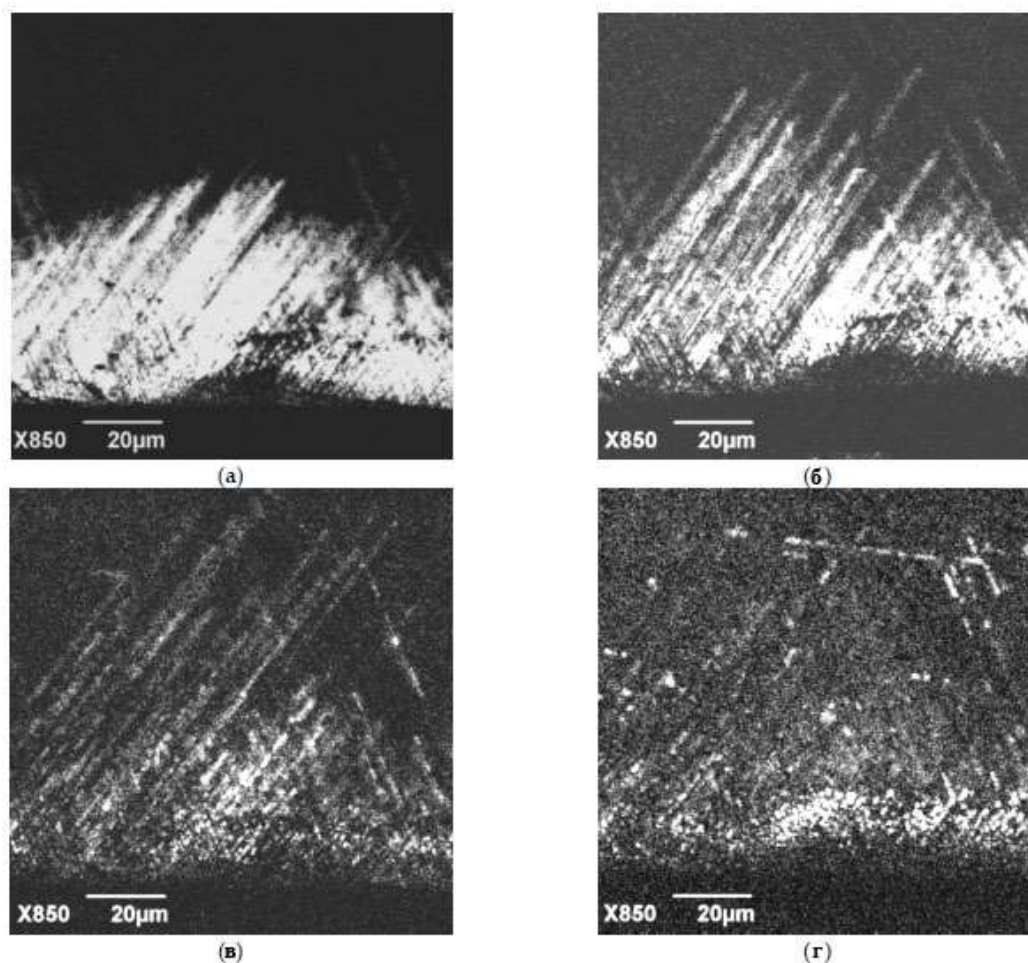


Рисунок 35 – Монохроматические КЛ-изображения дислокаций, образовавшихся от царапины в образце А1 при 400 нм и комнатной температуре, полученные после деформации (а) и после последующего отжига при 473 К (б), 573 К (в) и 673 К (г).

Представленные результаты показывают, что в соответствии с ранее полученными результатами [39,41,42,48,49] в GaN при комнатной температуре активны по меньшей мере две плоскости скольжения: базисная плоскость и призматическая

или пирамидальная плоскость, пересекающая поверхность. Сравнение дислокаций, создающих контраст DRL и темную КЛ, показывает, что нельзя исключать возможность того, что две разные плоскости скольжения, пересекающие поверхность, активны при комнатной температуре. Это могут быть $\{10\bar{1}1\}$ [39,41,42,58] и $\{11\bar{2}2\}$ [58,59] пирамидальные плоскости или $\{10\bar{1}0\}$ призматические плоскости [48,49]. В любом случае, более широкое изображение DRL показывает, что это излучение соответствует не самим дислокациям, а дислокациям, скользящим в пирамидальных плоскостях и генерирующим точечные дефекты во время своего движения. Это утверждение подтверждается низкой термической стабильностью этих дефектов и их исчезновением при LEEBI. Конечно, исчезновение дефектов DRL можно объяснить перемещением дислокаций на глубину, превышающую глубину проникновения электронного луча. Однако, если DRL связан с винтовыми дислокациями, диссоциированными в базисной плоскости, как предполагается в [6,44,48], для того чтобы продвинуться глубже вдоль плоскости скольжения, наклоненной к поверхности, дефект упаковки между двумя частичными дислокациями должен схлопнуться. Кроме того, следует отметить, что, несмотря на довольно схожее распределение дислокаций вокруг отпечатков, DRL наблюдался только в трех исследованных образцах, что также указывает на то, что DRL не связан с самими дислокациями. Действительно, если дефекты, образованные в плоскостях скольжения, представляют собой комплексы собственных точечных дефектов с примесями, их концентрация и тип должны зависеть от содержания примесей.

Таким образом, похоже, что в GaN динамикой дислокации управляют два механизма, преодоление барьера Пайерлса и преодоление локализованных препятствий, которые работают одновременно. Наблюдаемая разница в расстояниях прохождения дислокаций в исследованных образцах определяется количеством и силой препятствий. Поскольку эти два механизма имеют разную зависимость от напряжения и напряжение сдвига уменьшается в основном в соответствии с расстоянием от отпечатка или царапины, может существовать граница между областями, где каждый из них более эффективен. Действительно, как видно на рисунке 36, области дислокации, образовавшиеся вблизи царапин, можно грубо

разделить на две части. Область, прилегающая к царапине, содержит высокую плотность дислокаций с примерно одинаковыми расстояниями перемещения. На больших расстояниях от царапины плотность дислокаций уменьшается, в то время как расстояния их перемещения варьируются в широком диапазоне. Аналогичное поведение, хотя и менее очевидное, также наблюдалось вблизи отпечатков. Высокое напряжение стимулирует преодоление препятствий; таким образом, в непосредственной близости от царапин или отпечатка подвижность дислокации должна контролироваться механизмом двойного перегиба [51], который упрощает объяснение таких изображений. Действительно, механизм двойного перегиба предполагает, что подвижность дислокаций в основном определяется преодолением барьера Пайерлса, который практически одинаков для всех дислокаций и всех образцов GaN. Однако, когда напряжение недостаточно велико для преодоления препятствий, расстояние смещения будет зависеть от количества и мощности препятствий. Поскольку препятствия случайным образом распределены по всему кристаллу, расстояния перемещения отдельных дислокаций могут существенно отличаться. Отжиг, используемый в настоящем исследовании, или облучение электронным пучком, по-видимому, способствуют только освобождению дислокаций от слабых препятствий. Это позволяет нам объяснить, почему такие методы исследований стимулируют смещение лишь небольшого числа дислокаций. Дислокации перемещаются до тех пор, пока не встретят более мощное препятствие, и расстояние, пройденное дислокациями, позволяет нам оценить, что расстояние между такими препятствиями составляет приблизительно 10 мкм.

Это предположение, по-видимому, также подтверждается тем фактом, что даже в кристаллах HVPE с наибольшим размером розетки, что подразумевает наименьший эффект препятствия, лишь небольшое количество дислокаций смещается под действием LEEBI (см., например, рисунок 25). Аналогичное поведение ранее наблюдалось в [8,47,48,54]. Как отмечено в [7], только несколько дислокаций распространились от центра углубления из-за отжига при 500 °C, что позволяет предположить, что другие дислокации удерживаются препятствиями. При облучении электронным лучом движение дислокации является прерывистым, что также

подтверждает предположение о том, что дислокации перепрыгивают с одного препятствия на другое.

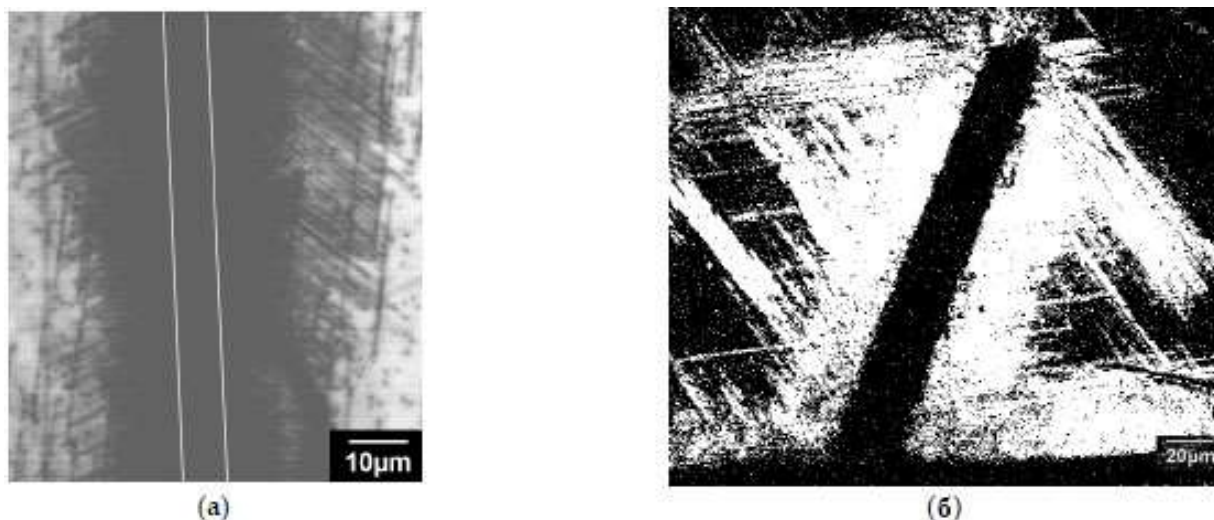


Рисунок 36 – Монохроматические КЛ-изображения дислокаций, полученных из царапины в образце А1 при 365 нм (а) и 400 нм (б) и комнатной температуре. Темная полоса в (б) соответствует царапине, а в (а) царапина отмечена белыми линиями.

Выводы к главе 4

В данной главе исследована динамика движения дислокаций, введенных деформированием, под воздействием низкоэнергетического электронного пучка и термического отжига, методом катодolumинесценции. Было показано, что введенные дислокации в GaN могут смещаться под воздействием электронного пучка при температуре близкой к азотной и предполагается, что энергия активации для скольжения дислокаций не превышает 10-20 мэВ.

Было показано, что расстояние смещения дислокации меняется от кристалла к кристаллу, в то время как большинство дислокаций остаются неподвижными. Это объясняется влиянием препятствия на движение дислокации, принимая во внимание тот факт, что отжиг и LEEVI могут стимулировать высвобождение дислокации от слабых препятствий.

Глава 5. Исследование деградации перовскита MAPbBr_3 под воздействием электронного пучка

Как показано в работах [112,115], повреждение электронным лучом OHPs зависит не только от дозы облучения, но и от энергии первичных электронов. Кроме того, как показано в [151], воздействие воздуха в течение 3 минут может повысить чувствительность OHPs к облучению электронным пучком и изменить механизмы деградации. Воздействие воздуха сильнее в приповерхностных слоях, поэтому разумно предположить, что оно будет выявляться при более низких энергиях пучка. По этой причине, прежде всего, изучалась зависимость спектров КЛ от энергии пучка E_b (т.е. от глубины проникновения электронного пучка) на выращенных образцах. Как видно на рисунке 37, на котором показаны спектры, нормализованные на максимальную интенсивность пика, положение максимума смещается в сторону более низких энергий при увеличении E_b , с 2,31 эВ при 2,5 кэВ до 2,26 эВ при 30 кэВ. Следует отметить, что спектр, представленный на рисунке 37 для 2,5 кэВ, был получен при в 3 раза большей площади сканирования, чем для других E_b (при дозе около 40 мкКл/см² на один спектр), поскольку при дозе 120 мкКл/см² на один спектр максимум пика уже смещается в сторону более высокой энергии, по крайней мере, на 10 мэВ по сравнению с результатами, полученными при других значениях E_b .

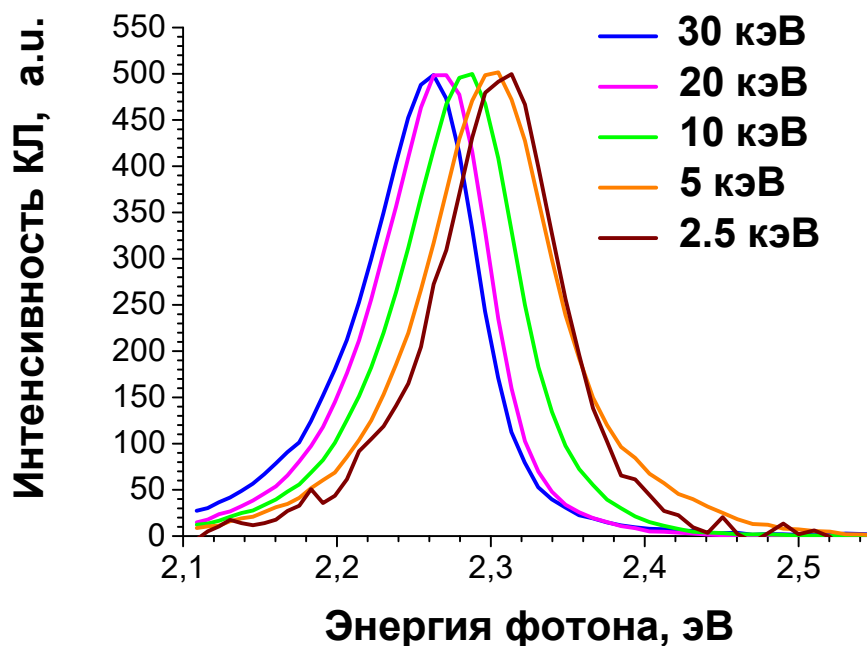


Рисунок 37 – Нормированные спектры КЛ, измеренные при различных энергиях пучка.

Разложение спектров, измеренных при 2,5 и 30 кэВ, показывает, что, в то время как спектр, измеренный при 30 кэВ, может быть хорошо аппроксимирован двумя полосами излучения с энергиями 2,23 и более интенсивным 2,26 эВ (рисунок 38(а)), то в спектре, измеренном при 2,5 кэВ, полоса 2,23 эВ практически исчезает, относительная интенсивность полосы 2,26 эВ уменьшается и появляется новая интенсивная полоса излучения с энергией 2,309 эВ (рисунок 38(б)).

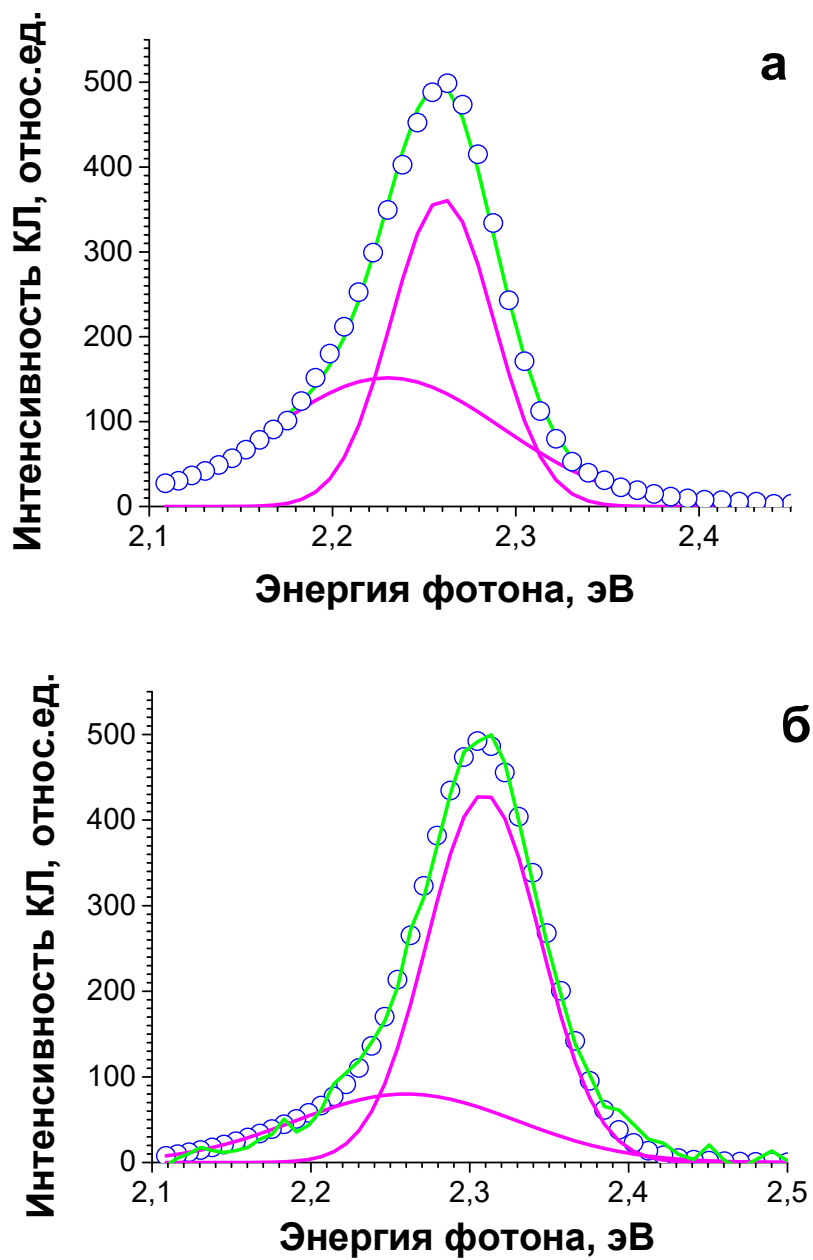


Рисунок 38 – Спектры КЛ при комнатной температуре, полученные при энергии пучка 30 кэВ (а) и 2,5 кэВ (б) (синие открытые круги). Подгоночные кривые и отдельные гауссовы полосы показаны зелеными и пурпурными линиями, соответственно.

На рисунке 39 представлена трансформация спектров КЛ, полученная при $E_b = 30$ (а) и 2,5 кэВ (б) после серии последовательных LEEBI. Видно, что при обеих энергиях спектры значительно смещаются в сторону более высоких энергий с

увеличением дозы. Качественно изменения спектров схожи для обеих энергий. То же самое наблюдается и при других энергиях в диапазоне 5-25 кэВ. Однако, как видно из рисунка 39, при 2,5 кэВ соответствующие изменения спектров происходят при существенно меньших дозах облучения. Как показано выше, небольшое изменение спектров КЛ при энергии 2,5 кэВ и дозе 120 мкКл/см² может быть обнаружено даже при первом измерении спектра, в то время как при энергиях выше 10 кэВ оно не наблюдается. Так как изменение спектров качественно одинаково для всех энергий пучка, детальные исследования преобразования спектра КЛ, обусловленного LEEBI, были проведены при 30 кэВ, при которых изменение происходит медленнее.

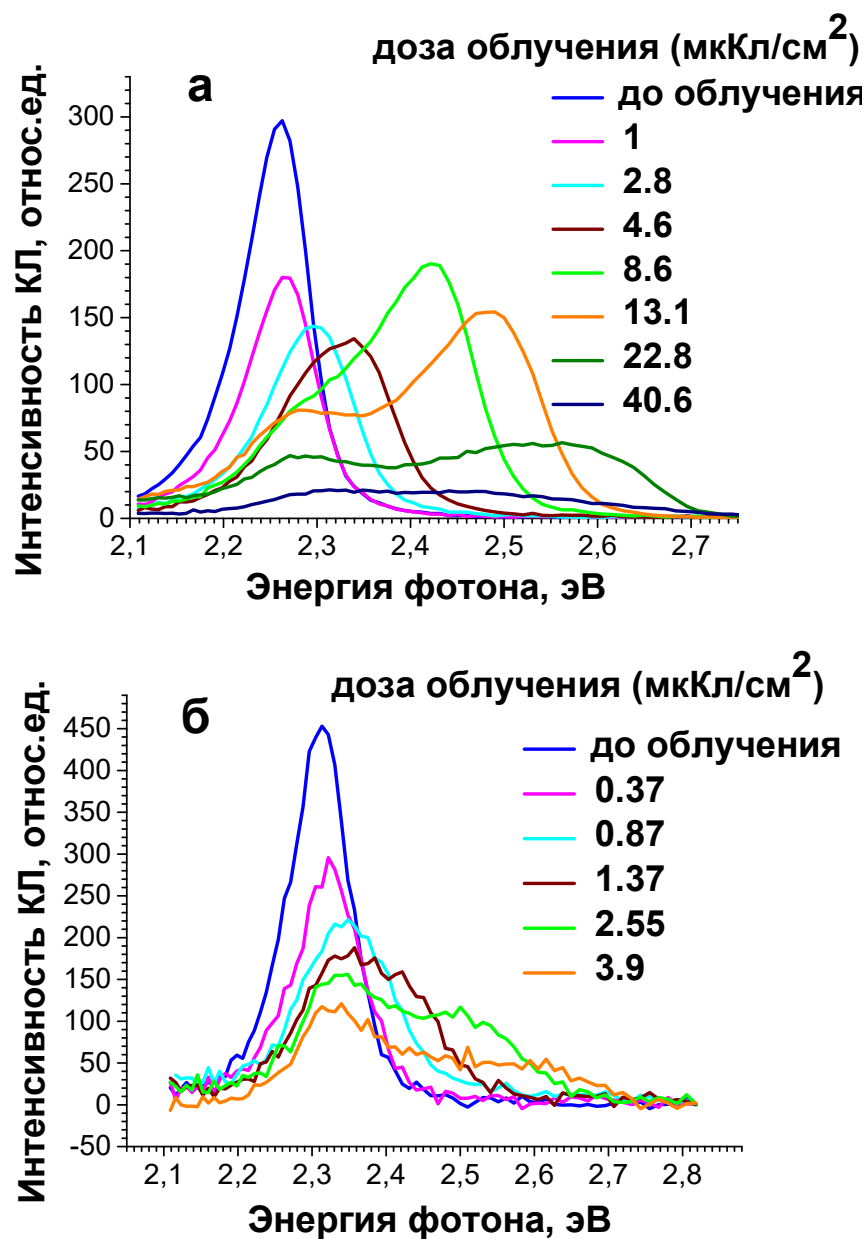


Рисунок 39 – Эволюция спектров КЛ в зависимости от дозы облучения при $E_b=30$ (а) и 2,5 кэВ (б).

Зависимость спектров КЛ от дозы облучения, показанная на рисунке 39(а) для $E_b= 30$ кэВ, может быть грубо разделена на две части. При низких дозах облучения (примерно до 2 мКл/см²) форма спектра практически не меняется. Однако интенсивность свечения уменьшается с увеличением дозы, и положение максимума немного смещается в сторону более высоких энергий. В этом диапазоне доз спектры могут быть описаны тремя гауссовыми пиками с энергией максимума 2,26

и 2,23 эВ и третьей полосой, энергия которой увеличивается с увеличением дозы (var1 на рисунке 40(а)). С увеличением дозы интенсивность этих трех полос уменьшается, и разложение спектров позволяет выявить две новые полосы излучения (var2 и var3 на рисунке 40). Энергия полосы var3 монотонно возрастает с увеличением дозы облучения, в то время как энергия полосы var2 сначала увеличивается, а затем достигает плато. Поскольку энергия полосы var1 плавно переходит в энергию полосы var2 (рисунок 40(а)), нельзя исключать, что они имеют одинаковую природу. Однако в данном случае, как следует из рисунка 40(б), интенсивность этой полосы немонотонно зависит от дозы облучения. Таким образом, разумно предположить, что эти полосы имеют разную природу, но близкие энергии излучения.

Аналогичная эволюция спектра наблюдается для всех E_b , однако скорость преобразования увеличивается с уменьшением E_b . В качестве примера на рисунке 41 показано уменьшение интенсивности полосы излучения на 2,26 эВ при дозе облучения (D_{irr}), измеренной при различных E_b . Видно, что затухание может быть описано экспоненциальной зависимостью $C \times \exp(-D_{irr}/D_0)$, где C - параметр, зависящий от E_b , а D_0 увеличивается с увеличением энергии пучка как $E_b^{0.7}$. Полосы излучения с переменной энергией (var1-var3) также видны при всех значениях $E_b > 10$ кэВ. По-видимому, при $E_b = 2,5$ кэВ проявляются только полосы var2 и var3, а энергия фотонов в полосе var2 достигает плато при очень малых дозах.

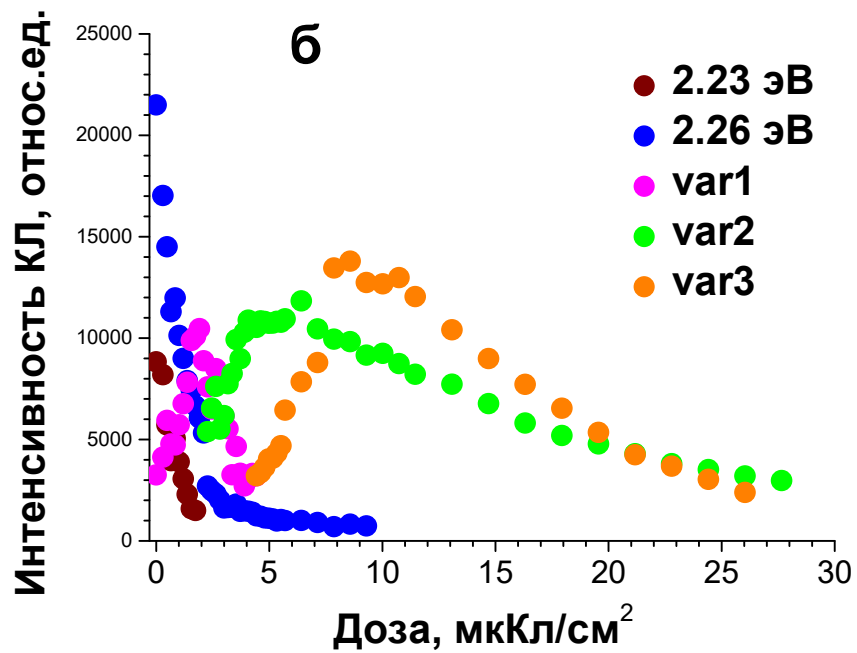
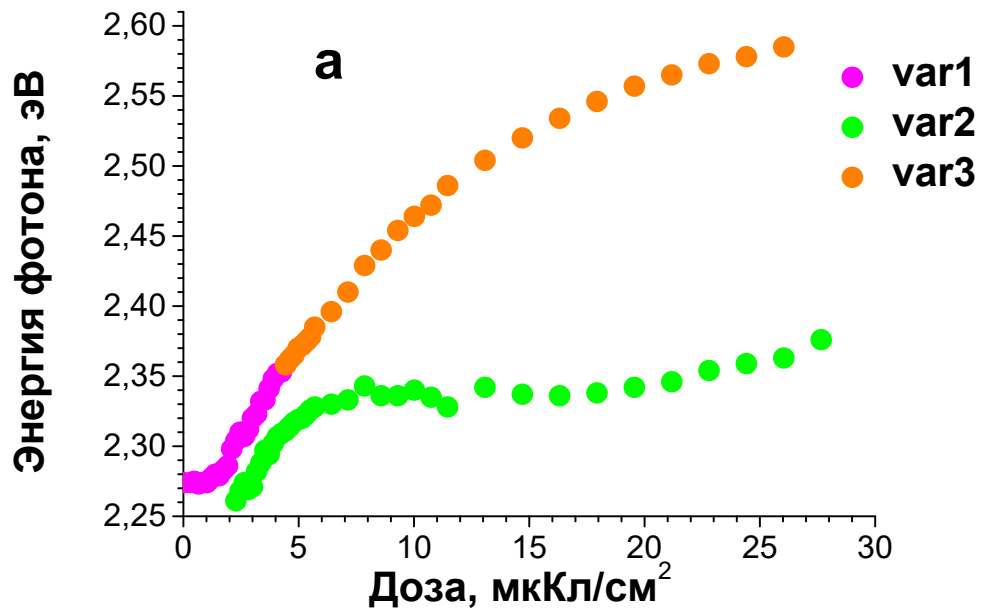


Рисунок 40 – Дозовые зависимости энергии излучения (а) и интенсивности (б) для пиков излучения с переменной энергией, измеренные при $E_b = 30$ кэВ.

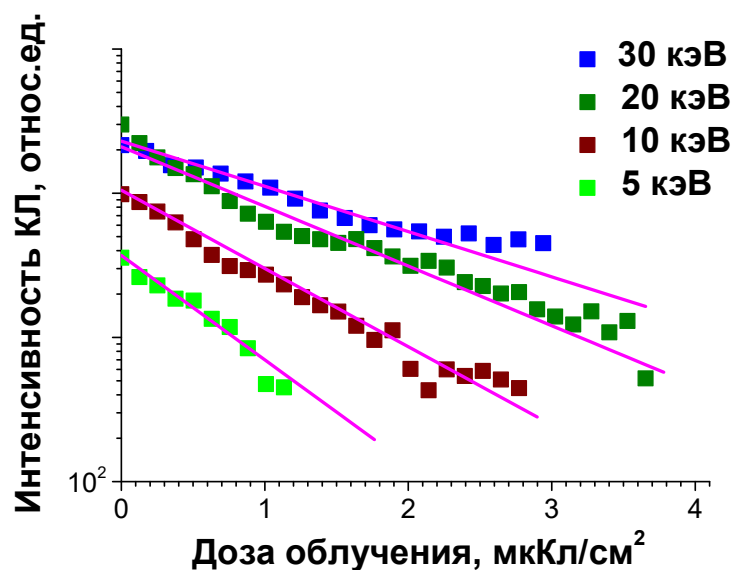


Рисунок 41 – Нормированные спектры КЛ, измеренные при различных энергиях пучка.

После облучения высокой дозой можно увидеть растрескивание поверхности (рисунок 42). Видно, что образование трещин также сильно зависит от E_b . Так, если при 30 кэВ трещины появляются после дозы 5 мКл/см², то при 10 кэВ растрескивание не наблюдается даже после облучения с дозой 25 мКл/см².

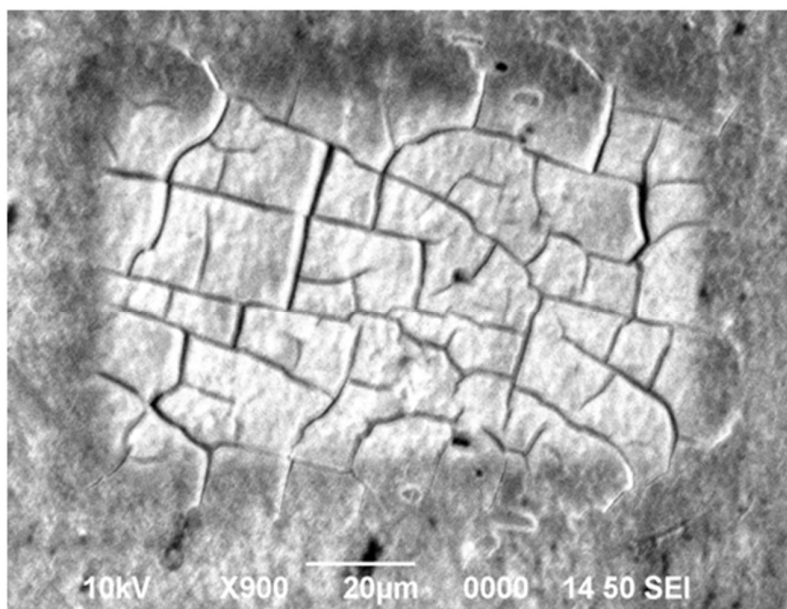


Рисунок 42 – Вторичное электронное изображение области, облученной $E_b = 20$ кэВ до дозы 70 мКл/см². Область облучения выглядит как яркий прямоугольник.

Как видно на рисунке 37, максимумы пиков излучения смещаются в сторону более низких энергий с увеличением E_b . Аналогичное красное смещение пика излучения с 2,317 при $E_b = 2$ кэВ до 2,271 эВ при $E_b = 30$ кэВ ранее наблюдалось в [152]. Кроме того, спектры, наблюдаемые в [152], были асимметричными с резким краем на стороне высоких энергий, а ширина пика на половине максимума уменьшалась от 100 при 2 кэВ до приблизительно 78 мэВ при 30 кВ. Такое поведение было объяснено перепоглощением фотонов больших энергии, когда глубина выхода КЛ увеличивается с увеличением E_b . Это означает, что пик излучения, измеренный при 2 кэВ, соответствует реальному излучению зона-зона, в то время как спектры, измеренные при больших энергиях пучка, изменяются из-за перепоглощения. В нашем исследовании, помимо красного смещения максимума КЛ при снижении E_b , ширина пика на половине максимума также снижается с 90-95 мэВ при 2,5 и 5 кэВ до 80 мВ при 30 кэВ. Однако и красное смещение, и уменьшение ширины пика на половине максимума меньше, чем в [152]. Быстрый сдвиг спектра КЛ под LEEBI позволяет предположить, что именно спектр, измеренный при самых низких дозах, соответствует переходу зона-зона в MAPbBr_3 . При разложении спектров, измеренных в настоящей работе, пик излучения 2,26 эВ определяется при всех E_b . Принимая во внимание, что интенсивность этого пика быстро уменьшается с увеличением дозы LEEBI, разумно предположить, что именно этот пик связан с переходом зона-зона в MAPbBr_3 , а его затухание с увеличением дозы указывает на разложение MAPbBr_3 .

Если это так, то наблюдаемое красное смещение пика КЛ при изменении E_b в основном определяется не перепоглощением, хотя полностью исключить его нельзя, а разложением MAPbBr_3 . Приведённые в литературе запрещенной зоны в MAPbBr_3 варьируются от 2,24 [153] до 2,344 [154] эВ, поэтому литературные данные не могут пролить свет на реальную энергию излучения перехода зона-зона. Однако следует отметить, что в [155] пик фотолюминесценции монокристалла MAPbBr_3 также наблюдался при 2,259 эВ, в то время как пик фотолюминесценции тонкой пленки смещен до значения 2,312 эВ. Кроме того, как показано на

рисунке 43, в выращенных образцах наблюдается излучение в 2,26 эВ при всех значениях E_b , поэтому логично предположить, что оно связано с MAPbBr_3 , и изменение его интенсивности позволяет отслеживать разложение MAPbBr_3 . Таким образом, при облучении энергией 5 кэВ около 60% кристалла разлагается при дозе облучения $0,6 \text{ мКл/см}^2$, в то время как при 30 кэВ для этого требуется доза около 2 мКл/см^2 . При более высоких дозах КЛ контролирует главным образом трансформацию продуктов распада.

Как видно из рисунка 39, LEEBI приводит к существенным изменениям, как интегральной интенсивности, так и формы спектров КЛ, и качественно такое поведение очень похоже на то, которое ранее наблюдалось на других перовскитных материалах, то есть заметное снижение интенсивности излучения и сдвиг максимума излучения в область больших энергий [112]. Следует отметить, что эффект LEEBI на спектры КЛ MAPbI_3 наблюдался при близких дозах облучения, однако зависимость от E_b обратная, т.е. LEEBI был более выражен при 10 кэВ, чем при более низких энергиях [115].

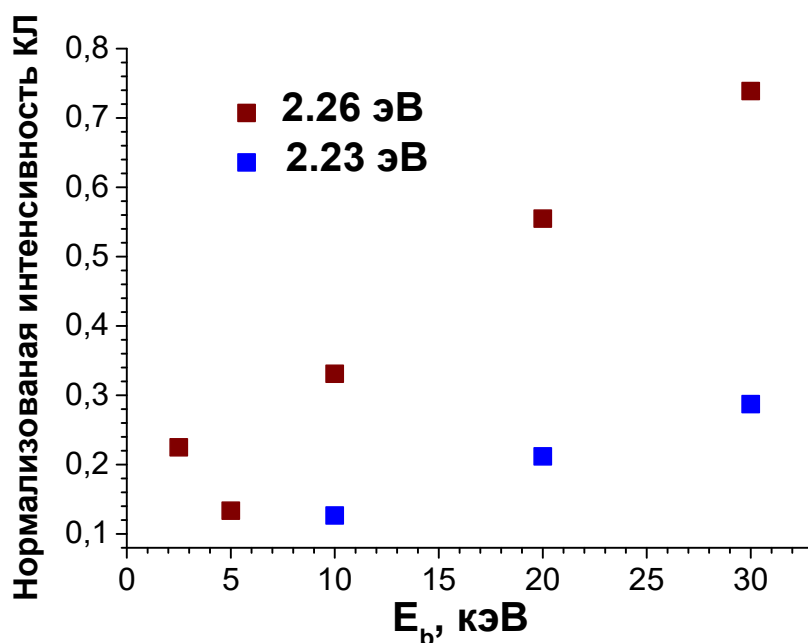


Рисунок 43 – Зависимости интенсивности эмиссии 2,26 и 2,23 эВ, нормированной на максимум пика КЛ, от E_b для исходных образцов.

Хотя снижение интенсивности может быть, по крайней мере, частично объяснено хорошо известным образованием углеводородной пленки на поверхности после воздействия электронного пучка [156], изменения в форме спектров указывают на изменение состава образца или образование новой фазы. Помимо затухания полос излучения 2,26 и 2,23 эВ, появляется несколько новых полос с переменными энергиями. Чтобы понять такое сложное поведение, следует рассмотреть различные варианты разложения. Как упоминалось выше, для объяснения повреждений, вызванных электронно-лучевым облучением, обычно рассматриваются четыре основных механизма: смещение атомов, нагрев образца под воздействием облучения, вызванный термализацией носителей заряда, ионизационное повреждение или радиолиз и электростатический заряд [117,157]. Представляется, что первый механизм повреждения не может быть причиной изменений наблюдаемых спектров, несмотря на то, что 2,5 кэВ близки к расчетной пороговой энергии для H в MAPbI_3 . Вероятность смещения атомов должна возрастать с увеличением энергии луча, однако наблюдалась противоположная тенденция. По-видимому, электростатическим зарядом также можно пренебречь, поскольку удельное сопротивление образца недостаточно велико, а в режиме вторичных электронов при низких дозах облучения не наблюдалось никаких эффектов зарядки. Повышение температуры при фиксированном сфокусированном электронном пучке может быть оценено как $\Delta T = 1,5 \times E_b \times I_b / (\pi \times \kappa \times R)$, где κ – теплопроводность [157]. Теплопроводность MAPbBr_3 довольно низкая ($\kappa = 0,35 \text{ Вт}^{-1} \text{ К}^{-1}$) [158], тем не менее, даже для наихудшего сценария с $I_b = 1 \text{ нА}$ и $E_b = 2,5 \text{ кэВ}$ возможное повышение температуры ΔT может быть оценено как $\sim 50^\circ\text{C}$, т.е. температура образца может достигать $70\text{--}75^\circ\text{C}$. При E_b , равном 5 и 10 кэВ, ΔT составляет около 30 и 19°C соответственно. Эти значения будут еще ниже, поскольку приведенные выше оценки были сделаны для неподвижного пучка. На самом деле луч сканируется на довольно большой площади (обычно $5 \times 10^4 \text{ см}^2$). Принимая во внимание, что кристаллы MAPbBr_3 стабильны до 85°C [159], критическим нагревом образца под воздействием LEEBI также можно пренебречь. Таким образом, наиболее вероятным механизмом

повреждения при LEEBI является радиолиз, при котором электронное возбуждение и/или ионизация могут привести к разрыву связей. Следует также отметить, что, как показано в [160], разложение приповерхностных слоев на начальной стадии LEEBI может происходить за счет десорбции CH_3NH_2 в присутствии гидроксильных радикалов (OH) и гидроксид-ионов (OH^-), образующихся при стимулированном LEEBI разложении воды, адсорбированной на поверхности. Возможность разложения воды под воздействием LEEBI с последующей диффузией водорода уже была продемонстрирована на примере Si [147].

Если основным механизмом повреждения MAPbBr_3 при LEEBI действительно является радиолиз, то скорость разложения должна зависеть от концентрации неравновесных носителей, генерируемых электронным пучком. Эта концентрация может быть оценена как $B \times G / (D \times R)$, где G - общая скорость генерации носителей, D - коэффициент диффузии носителей и B - параметр ($0,1 < B < 0,4$) [161]. G может быть рассчитано как общая поглощённая энергия, деленная на энергию ионизации E_i , которая может быть оценено как $E_i = 2,8 \times E_g + 0,6$ эВ, где E_g - ширина запрещенной зоны [162,163]. Таким образом, G пропорционален общей поглощённой энергии, то есть произведению $I_b \times E_b$, и поскольку R пропорционально $E_b^{1,75}$ (уравнение 2), при фиксированном I_b концентрация неравновесных носителей заряда пропорциональна $E_b^{-0,75}$. Эта зависимость близка к экспериментально полученной зависимости ($D_0 \sim E_b^{0,7}$) для затухания полосы излучения 2,26 эВ, что позволяет сделать вывод о том, что скорость разложения MAPbBr_3 пропорциональна концентрации неравновесных носителей заряда, что хорошо коррелирует с механизмом радиолиза.

В результате радиолиза происходит разложение MAPbBr_3 , и образующиеся летучие продукты могут диффундировать из образцов. Такой механизм широко обсуждался, и в качестве возможных путей разложения рассматривались следующие процессы: диссоциация иона метиламмония ($(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ на CH_3NH_2 и водород, которые оба являются высокоподвижными при комнатной температуре [106,164]; и диссоциация MAPbBr_3 на MABR , Br_2 и Pb [122]. Предполагалось, что MAPbI_3 для диссоциации через промежуточную надстройку $\text{MAPbI}_{2,5}$ в конечный PbI_2 [165] или

путем разрыва связей C-N, что приводит к образованию газообразных продуктов NH_3 и HI [166].

Изменение энергии спектров излучения в зависимости от дозы облучения, является довольно необычным явлением, о котором ранее не сообщалось в исследованиях эффекта LEEBI на перовските или других полупроводниковых материалах. Для объяснения появления таких полос можно рассмотреть несколько возможных причин. Первый из них связан с пространственной неоднородностью скорости генерации пары e-h, как в поперечном направлении, так и в глубину, что в случае радиолиза приводит к пространственной неоднородности скорости разложения MAPbBr_3 . Кроме того, скорость разложения вблизи поверхности может быть увеличена как за счет повышения чувствительности OHPs к LEEBI после воздействия воздуха [151], так и за счет ускорения испарения летучих продуктов с поверхности. В этом случае общий спектр КЛ состоит из спектров, сформированных на разных стадиях разложения, и может плавно смещаться. Но, по-видимому, в этом случае пик должен уширяться с увеличением дозы облучения. Уширение действительно наблюдается, но оно не столь велико и может быть объяснено разупорядочением кристаллов. Кроме того, должно быть сформировано несколько промежуточных фаз с перекрывающимися пиками, чтобы обеспечить плавный сдвиг максимума выбросов. Второй вариант — это формирование промежуточных фаз с переменным составом [115]. Как показано в [164], на поверхности может образовываться поликристаллическая фаза, которая также может приводить к голубому смещению энергии излучения [155]. Образование новых фаз в условиях LEEBI может приводить к высоким упругим напряжениям, которые также могут смещать полосу излучения. Наличие таких напряжений проявляется в растрескивании поверхности при высокодозном облучении (рисунок 42). Однако следует отметить, что, как было показано выше, образование трещин сильно зависит от E_b . Доза облучения в 25 мкКл/см^2 при 10 кэВ не оказала вредного воздействия на поверхность MAPbBr_3 , в то время как при 30 кэВ трещины появляются после дозы около 5 мкКл/см^2 . Аналогичная зависимость от E_b была описана в работе [167], где растрескивание не наблюдалось после облучения энергией 5 кэВ, но появляется после облучения

энергией 15 кэВ с дозой, превышающей 100 мкКл/см². Это означает, что напряжение возрастает с увеличением E_b , вероятно, из-за увеличения толщины поврежденного слоя с увеличением E_b . Поскольку скорость преобразования спектра увеличивается с уменьшением E_b , кажется, что эффект напряжения вряд ли может объяснить монотонное увеличение энергии полос излучения var1-var3.

Выводы к главе 5

Таким образом, с помощью катодолюминесцентной спектроскопии была изучена эволюция спектров излучения монокристаллов MAPbBr_3 под воздействием низкоэнергетического электронного пучка. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что измерения КЛ могут предоставить ценную информацию о квазихимических реакциях в MAPbBr_3 , под воздействием LEEBI, и механизмах разложения. Было показано, что радиолиз является наиболее вероятным механизмом повреждения MAPbBr_3 электронным пучком. Этот процесс приводит к разложению MAPbBr_3 и последующему удалению летучих продуктов со скоростью, пропорциональной избыточной концентрации носителя. Анализ спектров КЛ при различных дозах LEEBI показывает появление полос излучения с энергией, возрастающей с увеличением дозы, что может указывать на образование промежуточных фаз с переменным составом. Показано, что использование больших энергий электронного пучка (> 20 кэВ) предпочтительно для минимизации повреждения перовскита при LEEBI.

Заключение

В процессе подготовки диссертационной работы были выполнены и достигнуты все поставленные задачи и цели.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Тип проводимости подложки структуры $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ влияет на чувствительность оксидного слоя к облучению;
2. Электроны, так же как и дырки, участвуют в дефектообразовании в оксиде кремния;
3. Введённые дислокации в GaN могут смещаться под воздействием электронного пучка при температуре, близкой к температуре жидкого азота;
4. Динамикой дислокаций в GaN управляют два механизма, преодоление барьера Пайерлса и преодоление локализованных препятствий, которые работают одновременно;
5. Радиолиз является наиболее вероятным механизмом повреждения MAPbBr_3 при облучении электронным пучком подпороговой энергии;
6. Для минимизации повреждения материала MAPbBr_3 , необходимо использовать электронный пучок с энергией более 20 кэВ.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. P. S. Vergeles, Yu. O. Kulanchikov, E.B Yakimov, Charging Effects in Al-SiO₂-p-Si Structures After Low-Energy Electron Beam Irradiation // Journal of electronic materials, 49 (2020) 5178-5183. 10.1007/s11664-020-08080-3
2. Yu. O. Kulanchikov, P. S. Vergeles, E.B Yakimov, Investigation of the Effect of Irradiation by a Low-Energy Electron Beam on the Capacitance-Voltage Characteristics of SiO₂ // Journal of surface investigation, 15 (2021) 1045-1048. 10.1134/S1027451021050323
3. P. S. Vergeles, Yu. O. Kulanchikov, A. Y. Polyakov, E.B Yakimov, S. J. Pearton, Communication-Electron-Beam Stimulated Release of Dislocations from Pinning Sites in GaN // ECS Journal of Solid State Science and Technology, 11 (2022) 015003. 10.1149/2162-8777/ac4bae
4. E.B. Yakimov, Yu.O. Kulanchikov, P.S. Vergeles, An Experimental Study of Dislocation Dynamics in GaN. // Micromachines, 14 (2023) 1190. 10.3390/mi14061190
5. Препринт: Yu. O. Kulanchikov, P.S. Vergeles, K. Konstantinova, A.R. Ishteev, D.S. Muratov, E.E. Yakimov, E.B. Yakimov, D.S. Saranin // MAPbBr₃ monocrystals under electron beam radiolysis and degradation revealed by cathodoluminescence spectroscopy. 10.48550/arXiv.2305.06783

Тезисы

1. Куланчиков Ю.О., Вергелес П.С., Якимов Е.Б. Исследование влияния облучения низкоэнергетичным электронным пучком на вольт-фарадные характеристики SiO₂. XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии 2020. Сборник тезисов том 3 – 255, 81-82. 10.37795/RCEM.2020.85.72.070
2. Куланчиков Ю.О. Вергелес П.С., Якимов Е.Б., Орлов В.И., Поляков А.Я. Исследование свойств дислокаций в GaN методом катодолюминесценции в РЭМ Объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» 2021. Тезисы докладов. С. 17-19

3. Куланчиков Ю.О. Исследование влияния облучения электронным пучком на электрические свойства SiO₂. Седьмой Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего - наука молодых». Сборник тезисов докладов участников. С. 280

4. Куланчиков Ю.О. Вергелес П.С., Якимов Е.Б. Исследование влияния облучения низкоэнергетическим электронным пучком на люминесцентные характеристики SiO₂. XXIX Российская конференция по электронной микроскопии 2022. Сборник тезисов .421-423

5. Кулачиков Ю.О., Вергелес П.С., Якимов Е.Б. Исследование влияния облучения низкоэнергетичным пучком на свойства свежевведенных дислокаций GaN. III Международная конференция «Физика конденсированных состояний» ФКС-2023, Сборник тезисов. С. 161. 10.26201/ISSP.2023/FKS-3.158

6. Куланчиков Ю.О., Вергелес П.С., Якимов Е.Б. Исследования влияния облучения электронным пучком на электрические свойства SiO₂ // Вторая объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» 2023. Сборник тезисов. С. 38-39

Список цитируемой литературы

- 1 Bradby E. et al. Indentation-induced damage in GaN epilayers // Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 383–385.
- 2 Jahn U. et al. Indentation of GaN: A Study of the Optical Activity and Strain State of Extended Defects // Phys. Status Solidi A 2002, 192, 79–84.
- 3 Jian S.R. Berkovich indentation-induced deformation behaviors of GaN thin films observed using cathodoluminescence and cross-sectional transmission electron microscopy // Appl. Surf. Sci. 2008, 254, 6749–6753.
- 4 Huang J. et al. Dislocation cross-slip in GaN single crystals under nanoindentation // Appl. Phys. Lett. 2011, 98, 221906.
- 5 Ratschinski I. et al. Dislocations and cracks at vickers indentations in (0001) GaN single Crystals // Philos. Mag. Lett. 2011, 90, 565–571.
- 6 Medvedev O.S., Vyvenko O.F., Bondarenko, A.S. On the luminescence of freshly introduced a-screw dislocation in low-resistance GaN // Semiconductors 2015, 49, 1181–1186.
- 7 Vergeles P.S. et al. Recombination and optical properties of dislocations gliding at room temperature in GaN under applied stress // J. Alloys Compd. 2019, 776, 181.
- 8 Orlov V.I. et al. Estimations of Low Temperature Dislocation Mobility in GaN. Phys // Status Solidi A 2019, 216, 1900163.
- 9 Vergeles P.S., Yakimov E.B., Orlov V.I. Comparative Study of Optical and Electrical Properties of Grown-In and Freshly Introduced Dislocations in GaN by SEM Methods // J. Electr. Mater. 2020, 49, 5173–5177.
- 10 Orlov V.I. Estimations of Activation Energy for Dislocation Mobility in p-GaN // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021, 10, 026004.
- 11 Vergeles P.S. et al. Communication—Electron-Beam Stimulated Release of Dislocations from Pinning Sites in GaN // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2022, 11, 015003.
- 12 Polyakov A.Y. et al. Deep traps determining the non-radiative lifetime and defect band yellow luminescence in n-GaN // J. Alloys Compd. 2016, 686, 1044–1052.

- 13 Yakimov E. B. et al. Radiation enhanced basal plane dislocation glide in GaN // Jpn. J. Appl. Phys. 2016, 55, 05FM03.
- 14 Красников Г.Я, Зайцев Н.А. Система кремний - диоксид кремния субмикронных СБИС, г. Москва, Техносфера, 2003г. 384 стр.
- 15 Зайцев Н.А, Красников Г.Я, Огурцов О. Зарядовые состояния МОП-структур. Стандартизированная терминология. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2002, № 1(37), С. 64—65.
- 16 Куланчиков Ю. О., Вергелес П. С.,Якимов Е. Б. Влияние облучения пучком низкоэнергетических электронов на вольт-фарадные характеристики структуры Al/SiO₂/Si // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С. 112—117.
- 17 Jbara O. et al. Charging effects of PET under electron beam irradiation in a SEM // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41, № 21. P. 245504.
- 18 Jbara O. et al. Surface potential measurements of electron-irradiated insulators using backscattered and secondary electron spectra from an electrostatic toroidal spectrometer adapted for scanning electron microscope applications // Rev. Sci. Instrum. 2001. V. 72, Iss. 3. P. 1788—1795.
- 19 Cazaux J. Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations // J. Appl. Phys. 2004. V. 95, Iss. 2. P. 731—742.
- 20 Di Santo G. et al. Spatial, energy, and time-dependent study of surface charging using spectroscopy and microscopy techniques // J. Appl. Phys. 2007. V. 102, № 11. P. 114505
- 21 Cornet N. et al. Electron beam charging of insulators with surface layer and leakage currents // J. Appl. Phys. 2008. V. 103, Iss. 6. P. 064110.
- 22 Fitting H.-J. et al. Selfconsistent electrical charging in insulators // J. Europ. Ceramic Soc. 2005. V.25, Iss.12. P. 2799—2803.
- 23 Belhaj M. et al. Analysis of two methods of measurements of surface potential of insulators in SEM: electron spectroscopy and X-ray spectroscopy methods // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 177, Iss. 1–2. P. 58—65.

- 24 Рау Э. И. Сравнительный анализ методов измерения потенциалов зарядки диэлектриков при электронном облучении в сканирующем электронном микроскопе // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2017. № 10. С. 69—76.
- 25 Рау Э. И. и др. Электроннолучевая зарядка диэлектриков, предварительно облученных ионами и электронами средних энергий // ФТТ. 2017. Т. 59, Вып. 8. С. 1504—1513.
- 26 Рау Э. И., Евстафьева Е. Н., Андрианов М. В. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий // ФТТ. 2008. Т. 50, № 4. С. 599—607.
- 27 Oldham T. R., McLean F. B. Total Ionizing Dose Effects in MOS Oxides and Devices // IEEE Trans. Nucl. Sci., 2003, 50, №3, 483-498.
- 28 Schwank J. R. et al. Radiation Effects in MOS Oxides // IEEE Trans. Nucl. Sci., 2008, 55, №4, 1833-1853.
- 29 Yacobi B.G., Holt D.B. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids // Plenum Press, N.Y., 1990, p. 292.
- 30 O'Reilly E.P., Robertson J. Theory of defects in vitreous silicon dioxide // Phys. Rev. B 1983. V. 27, Iss. 6. P. 3780.
- 31 L. Skuja, J. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO₂ // Non-Cryst. Solids. 1994. V. 179. P. 51-69.
- 32 Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // J. Non-Cryst. Solids, 1998. V. 239, № 1-3. P. 16.
- 33 Skuja L. et al. Defects in oxide glasses // Phys. Status Solidi (c), 2005. Vol. 2, №1, P.15.
- 34 Tohmson R. et al. Relation between the 1.9 eV luminescence and 4.8 eV absorption bands in high-purity silica glass // Appl. Phys. Lett. 1989. V.54 1650-1652.
- 35 Rebohle L. et al. Ion beam processing for Si/C-rich thermally grown SiO₂ layers: photoluminescence and microstructure // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 184, Iss. 1-4. P 156-160.

- 36 Rebohle L. et al. Transient behaviour of the strong violet electroluminescence of Ge-implanted SiO₂ layers // *Appl. Phys. B*. 2002. V. 74. P. 53-56.
- 37 Rebohle L. et al. Strong blue and violet photo- and electroluminescence from Ge- and Si-implanted silicon dioxide // *Phys. Status Solidi (a)*. 1998. V. 165. P. 31.
- 38 Baraban A.P. et al. Luminescence of SiO₂ layers on silicon at various types of excitation // *Journal of Luminescence*, 2019. V. 205, P. 102–108.
- 39 Hirth J.P., Lothe J. *Theory of Dislocations* // JohnWiley & Sons: Toronto, ON, Canada, 1982.
- 40 Alexander H. et al. Dislocations. In *Handbook of Semiconductor Technology*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2000; pp. 291–376.
- 41 Schröter W., Labusch, R. Electrical Properties of Dislocations in Ge and Si // *Phys. Stat. Sol. B*. 1969. V. 36. P. 539–550.
- 42 Hirsch, P.B. The Structure and Electrical Properties of Dislocations in Semiconductors. *J. Microsc.* 1980, 118, 3–12.
- 43 Reiche M. et al. Electronic properties of dislocations // *Appl. Phys. A* 2016, V. 122, 389.
- 44 Termentzidis K. et al. Impact of screw and edge dislocations on the thermal conductivity of individual nanowires and bulk GaN: A molecular dynamics study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, V. 20, P. 5159–5172.
- 45 Szot K. et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃ // *Nature Mater.* 2006, V. 5, P. 312–320.
- 46 Yakimov E.B. What is the real value of diffusion length in GaN? // *J. Alloys Compd.* 2015, V. 627, P. 344–351.
- 47 Lee I.-H. et al. Studies of deep level centers determining the diffusion length in epitaxial layers and crystals of undoped n-GaN // *J. Appl. Phys.* 2016, V. 119, 205109.
- 48 Lee I.-H. et al. Defects responsible for lifetime degradation in electron irradiated n-GaN grown by hydride vapor phase epitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 2017, V. 110, 112102.

- 49 Rosner S.J. et al. Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 1997, V. 70, P. 420–422.
- 50 Yakimov, E.B. Electron-beam-induced-current study defects in GaN; experiments and simulation // J. Phys. Condens. Matter 2002, V. 14, 13069.
- 51 Yakimov E.B. et al. Recombination properties of dislocation in GaN // J. Appl. Phys. 2018. V. 123, 161543.
- 52 Nakano T. et al. Screw dislocation that converts p-type GaN to n-type: Microscopic study on Mg condensation and leakage current in p–n diodes // Appl. Phys. Lett. 2020, V. 117, 012105.
- 53 Usami S. et al. Correlation between nanopipes formed from screw dislocations during homoepitaxial growth by metal-organic vapor-phase epitaxy and reverse leakage current in vertical p–n diodes on a free-standing GaN substrates // Jpn. J. Appl. Phys. 2019, V 58, SCCB24.
- 54 Ohta H. et al. Impact of threading dislocations in GaN p–n diodes on forward I–V characteristics // Jpn. J. Appl. Phys. 2020. V. 59, 106503.
- 55 Hinoki A. et al. Effects of Traps Formed by Threading Dislocations on Off-State Breakdown Characteristics in GaN Buffer Layer in AlGaIn/GaN Heterostructure Field-Effect Transistors // Appl. Phys. Express. 2008. V. 1, 011103.
- 56 Law J.J.M. et al. Low defect-mediated reverse-bias leakage in (0001) GaN via high-temperature molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96, 102111.
- 57 Gao F. et al. Role of oxygen in the OFF-state degradation of AlGaIn/GaN high electron mobility transistors // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99, 223506.
- 58 Polyakov A.Y., Lee I.H. Deep traps in GaN-based structures as affecting the performance of GaN devices // Mater. Sci. Eng. R 2015. V. 94, P. 1–56.
- 59 Benzarti Z. et al. Effect of SiN Treatment on Optical Properties of In_xGa_{1-x}N/GaN MQW Blue LEDs // J. Electron. Mater. 2017. V. 46, P. 4312–4320.
- 60 Yakimov E.B. et al. Dislocations introduced in n-GaN at room temperature cause conductivity inversion // J. Alloys Compd. 2021. V. 877, 160281.

- 61 Boughrara N. Comparative study on the nanomechanical behavior and physical properties influenced by the epitaxial growth mechanisms of GaN thin films // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 579, 152188.
- 62 Weyher J.L. et al. Study of individual grown-in and indentation induced dislocations in GaN by defect-selective etching and transmission electron microscopy // Mater. Sci. Eng. B 2001. V. 80, P. 318–321.
- 63 Caldas P.G. et al. Plasticity and optical properties of GaN under highly localized nanoindentation stress fields // J. Appl. Phys. 2017. V. 121, 125105.
- 64 Medvedev O.S. Recombination- Related Properties of a-Screw Dislocations in GaN: A Combined CL, EBIC, TEM Study // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1748, 020011.
- 65 Medvedev O. S. Intrinsic luminescence and core structure of freshly introduced a-screw dislocations in n-GaN. J. Appl. Phys. 2018. V. 123, 161427.
- 66 Yonenaga I., Itoh S., Goto T. Dislocation mobility and photoluminescence of plastically deformed GaN // Phys. B Condens. Matter 2003. V. 340–342, P. 484–487.
- 67 Harafuji K., Tsuchiya T., Kawamura K. Molecular dynamics simulation of dislocations in wurtzite-type GaN crystal // J. Appl. Phys. 2004. V. 96, P. 2513–2524.
- 68 Weingarten N.S., Chung P.W. a-Type edge dislocation mobility in wurtzite GaN using molecular dynamics // Scripta Mater. 2013. V. 69, P. 311–314.
- 69 Weingarten N.S. Dislocation Mobilities in GaN from Molecular Dynamics Simulations // MRS Online Proc. Libr. 2015. V. 1741, P. 1-6.
- 70 Belabbas I. Core properties and mobility of the basal screw dislocation in wurtzite GaN: A density functional theory study. Modelling Simul // Mater. Sci. Eng. 2016. V. 24, 075001.
- 71 Weingarten N.S. Dislocation mobility and Peierls stress of c-type screw dislocations in GaN from molecular dynamics // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 153, P. 409–416.
- 72 Sugiura, L. Dislocation motion in GaN light-emitting devices and its effect on device lifetime // J. Appl. Phys. 1997. V. 81, P. 1633–1638.

- 73 Yonenaga I. Hardness, Yield Strength, and Dislocation Velocity in Elemental and Compound Semiconductors. *Mater. Trans.* 2005. V. 46, P. 1979–1985.
- 74 Yonenaga I. Atomic structures and dynamic properties of dislocations in semiconductors: Current progress and stagnation // *Semicond. Sci. Technol.* 2020. V. 35, 043001.
- 75 Messerschmidt, U. *Dislocation Dynamics during Plastic Deformation*; Springer Series in Materials Science; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2010; pp. 113–116.
- 76 Yonenaga I., Motoki K. Yield strength and dislocation mobility in plastically deformed bulk single-crystal GaN // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90, P. 6539–6541.
- 77 Alexander H. Dislocations in covalent crystals. In *Dislocations in Solids*; Nabarro, F.R.N., Ed.; Elsevier Science Publ.: Amsterdam, The Netherlands, 1986; Volume 7, Chapter 35.
- 78 Hirsch P.B. A mechanism for the effect of doping on dislocation mobility // *J. Physiq.* 1979. V. 40, P. 117–121.
- 79 Maeda K. Electronically induced dislocation glide motion in hexagonal GaN single crystals // *Phys. B Condens. Matter.* 1999. V. 273, P. 134–139.
- 80 Yakimov E.B. et al. Movement of basal plane dislocations in GaN during electron beam irradiation // *Applied Physics Letters*, 2015. P. 106.
- 81 Yakimov E.E., Yakimov E.B. Kink Migration along 30°c Si-Core Partial Dislocations in 4H-SiC. *Phys. Status Solidi A* 2022. V. 219, 2200119.
- 82 Yakimov E.E., Yakimov E.B. Cathodoluminescence and EBIC investigations of stacking fault expansion in 4H-SiC due to e-beam irradiation at fixed points // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55, 245101.
- 83 Shmidt N.M., Sirotkin V.V., Usikov A.S. et al // *Inst.Phys. Conf. Ser.* 2003. No 180. P. 597.
- 84 Albrecht M. et al. Carrier Recombination at Screw Dislocations in n-Type AlGaIn Layers // *Phys. Stat. Sol. (b)* 1999. V. 216. P. 409.
- 85 Huang J. et al. Dislocation luminescence in GaN single crystals under nanoindentation // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9, 649.

- 86 Cacovich S. et al. Unveiling the Chemical Composition of Halide Perovskite Films Using Multivariate Statistical Analyses // ACS Appl. Energy Mater., 2018, V. 1, P. 7174.
- 87 Nia N. Y. et al. Perovskite solar cells, in Sol. Cells Light Manag., (Eds. F. Enrichi, G.C. Righini), Elsevier, 2020, Ch. 5, P. 163–228.
- 88 Saikia D. et al. Progress and challenges of halide perovskite-based solar cell- a brief review // Mater. Sci. Semicond. Proces., 2022. V. 150, P. 106953.
- 89 Liang Z. et al. Organic–Inorganic Lead Halide Perovskite Single Crystal: From Synthesis to Applications // Nanomaterials, 2022. V. 12, P. 4235.
- 90 Stranks S.D. et al. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber // Science, 2013, V. 342, P. 341-344.
- 91 Kiermasch D. et al. Improved charge carrier lifetime in planar perovskite solar cells by bromine doping // Sci. Reports, 2016, V. 6, P. 39333.
- 92 Guo J. et al. Ultralong Carrier Lifetime Exceeding 20 μ s in Lead Halide Perovskite Film Enable Efficient Solar Cells // Adv. Mater., 2023, V. 35, P. 2212126.
- 93 Lim J. et al. Long-range charge carrier mobility in metal halide perovskite thin-films and single crystals via transient photo-conductivity // Nature Comm., 2022, V. 13, P. 4201.
- 94 Gostishchev P. et al. Cl-Anion Engineering for Halide Perovskite Solar Cells and Modules with Enhanced Photostability // Solar RRL, 2023, V. 7, P. 2200941.
- 95 Cao F.R. et al Novel perovskite/TiO₂/Si trilayer heterojunctions for high-performance self-powered ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) photodetectors // Nano Res., 2018, V. 11, P. 1722.
- 96 Yu D.J. et al. Broadband and sensitive two-dimensional halide perovskite photodetector for full-spectrum underwater optical communication // Nano Res., 2021, V. 14, P. 1210.
- 97 Wang H. et al. A Review of Perovskite-Based Photodetectors and Their Applications // Nanomaterials 2022, V. 12, P. 4390.
- 98 Liu W. et al. Electron-beam irradiation-hard metal-halide perovskite nanocrystals // J. Mater. Chem. A, 2019, V. 7, P. 10912.

- 99 Wie H. and Huang J. Halide lead perovskites for ionizing radiation detection // Nature Comm., 2019, V. 10, P. 1066.
- 100 Liu F. et al. Recent Progress in Halide Perovskite Radiation Detectors for Gamma-Ray Spectroscopy // ACS Energy Lett., 2022, V. 7, P. 1066.
- 101 Wang W. et al. Metal halide perovskite single crystal growth and application for X-ray detectors // J. Mater. Chem. C, 2023, V. 11, P. 12105.
- 102 You J. et al. Low-Temperature Solution-Processed Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Flexibility // ACS Nano, 2014, V. 8, P. 1674.
- 103 Bag S. and Durstoc M.F. Large Perovskite Grain Growth in Low-Temperature Solution-Processed Planar p-i-n Solar Cells by Sodium Addition // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, V. 8, P. 5053.
- 104 Li N. et al. Towards commercialization: the operational stability of perovskite solar cells // Chem. Soc. Rev., 2020, V. 49, P. 8235.
- 105 Ava T.T. et al. A Review: Thermal Stability of Methylammonium Lead Halide Based Perovskite Solar Cells // Appl. Sci., 2019, V. 9, P. 188.
- 106 Abdelmageed G. et al. Mechanisms for light induced degradation in MAPbI₃ perovskite thin films and solar cells // Appl. Phys. Lett., 2016, V. 109, P. 233905.
- 107 Ginting R.T. et al Degradation Mechanism of Planar-Perovskite Solar Cells: Correlating Evolution of Iodine Distribution and Photocurrent Hysteresis // J. Mater. Chem. A, 2017, V. 5, P. 4527.
- 108 Chen B. et al. A critical review on the moisture stability of halide perovskite films and solar cells // Chem. Engineer. J., 2022, V. 430, P. 132701.
- 109 Li X. et al. Chemical anti-corrosion strategy for stable inverted perovskite solar cells // Sci. Adv., 2020, V. 6, eabd1580.
- 110 Ran J. et al. Electron-Beam-Related Studies of Halide Perovskites: Challenges and Opportunities // Adv. Energy Mater., 2020, V. 10, P. 1903191.
- 111 Chen S. et al. Transmission electron microscopy of organic-inorganic hybrid perovskites: myths and truths // Sci. Bull., 2020, V. 65, P. 1643.
- 112 Guthrey H. and Moseley J. A Review and Perspective on Cathodoluminescence Analysis of Halide Perovskites // Adv. Energy Mater., 2020. V. 10, P. 1903840.

- 113 Wu X., Ke X. and Sui M. Recent progress on advanced transmission electron microscopy characterization for halide perovskite semiconductors // *J. Semicond.*, 2022, V. 43, P. 041106.
- 114 Du H.-Q. et al. Transmission electron microscopy studies of organic–inorganic hybrid perovskites: Advances, challenges, and prospects // *Appl. Phys. Rev.*, 2023, V. 10, P. 021314.
- 115 Xiao C. et al. Mechanisms of Electron-Beam-Induced Damage in Perovskite Thin Films Revealed by Cathodoluminescence Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*, 2015, V. 119, P. 26904.
- 116 Klein-Kedem N., Cahen D. and Hodes G. Effects of Light and Electron Beam Irradiation on Halide Perovskites and Their Solar Cells // *Acc. Chem. Res.*, 2016, V. 49, P. 347.
- 117 Egerton R.F. Radiation damage to organic and inorganic specimens in the TEM // *Micron*, 2019, V. 119, P. 72.
- 118 Cai Z., Wu Y. and Chen S. Energy-dependent knock-on damage of organic–inorganic hybrid perovskites under electron beam irradiation: First-principles insights // *Appl. Phys. Lett.*, 2021, V. 119, P. 123901.
- 119 Lin W.C. et al. High efficiency hierarchical porous composite microfiltration membrane for high-temperature particulate matter capturing // *Npj Mater. Degrad.*, 2021, V. 5, P. 13.
- 120 Jiang Y. et al. Mitigation of Vacuum and Illumination-Induced Degradation in Perovskite Solar Cells by Structure Engineering // *Joule*, 2020, V. 4, P. 1087.
- 121 Chen S. et al. Atomic-scale imaging of CH₃NH₃PbI₃ structure and its decomposition pathway // *Nat. Commun.*, 2021, V. 12, P. 5516.
- 122 Syafutra H. et al. Surface Degradation Mechanism on CH₃NH₃PbBr₃ Hybrid Perovskite Single Crystal by a Grazing E-Beam Irradiation // *Nanomaterials*, 2020, V.10, P. 1253.
- 123 McGovern L. et al. Understanding the Stability of MAPbBr₃ versus MAPbI₃: Suppression of Methylammonium Migration and Reduction of Halide Migration // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, V. 11, P. 7127.

- 124 Abdel-Aal S.K. et al. Crystal structure, vibrational spectroscopy and optical properties of a one-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite of $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3)\text{CH}_2]\text{BiCl}_5$ // *Acta Cryst. B*, 2019, V. 75, P. 880.
- 125 Вергелес.П.С. (2017). Диссертация. Исследование методами растровой электронной микроскопии плёнок и гетероструктур на основе нитрида галлия., 140. Черноголовка.
- 126 Maniatty A., Karvani P. Constitutive Relations for Modeling Single Crystal GaN at Elevated Temperatures // *J. Eng. Mater. Technol.* 2015. V. 137, 011002.
- 127 Gridneva I.V. et al. Analysis of Dislocation Mobility under Concentrated Loads at Indentations of Single Crystals // *Phys. Status Solidi A*. 1979. V. 54, P. 195–206.
- 128 Ishteev A. et al Investigation of structural and optical properties of MAPbBr_3 monocrystals under fast electron irradiation // *J. Mater. Chem. C*, 2022, V. 10, P. 5821.
- 129 Deng Y.-H., Yang Z.-Q. and. Ma R.-M. Growth of centimeter-scale perovskite single-crystalline thin film via surface engineering // *Nano Conver.*, 2020, V. 7, P. 25.
- 130 Ляпин А. (2015). Визуализация тонких структур – современные технологии. *Электроника НТБ*, 142-144
- 131 Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов. Учебное пособие / Полонянкин Д.А., Блесман А.И., Постников Д.В. и др. – Омск: Издательство ОмГТУ, 2019. – 116 с.
- 132 В. А Гуртов. Твердотельная электроника: Учеб. Пособие, Москва, 2005. 492 с.
- 133 Рау Э. И. др. Сравнительный анализ методов измерения потенциалов зарядки диэлектриков при электронном облучении в сканирующем электронном микроскопе // *Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования*. 2017. № 10. С. 69—76.

- 134 Локальная катодолюминесценция. (2010). Санкт-Петербург: ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе.
- 135 Svintsov A.A., Knyazev M.A. and Zaitsev S.I. Calculation of the Absorbed Electron Energy 3D Distribution by the Monte Carlo Method, Presentation of the Proximity Function by Three Parameters α , β , η and Comparison with the Experiment // Materials, 2022, V. 15, P. 3888.
- 136 Куланчиков Ю.О. (2020). Магистерская диссертация. Исследование влияния облучения электронным пучком на МДП структуру алюминий-оксид кремния-кремний, 49, Москва.
- 137 Rau E. I. et al. Second crossover energy of insulating materials using stationary electron beam under normal incidence // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2008. V. 266, P. 719-729.
- 138 Borisov S. S., Vergeles P. S., Yakimov E. B. Investigations of electron beam induced conductivity in silicon oxide thin films // J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotr. Neutron Techniq. 2010. V. 4, P. 754-757.
- 139 Vergeles P. S., Kulanchikov Yu O., Yakimov E. B. Charging Effects in Al-SiO₂-p-Si Structures After Low-Energy Electron Beam Irradiation // Journal of electronic materials. 2020. V. 49, P. 5178-5183.
- 140 Vuillaume D., Bravaix A., Goguenheim D. Hot-carrier injections in SiO₂ // Microel. Reliab. 1998. V. 38. P. 7-22.
- 141 Cho M. et al. Channel Hot Carrier Degradation Mechanism in Long/Short Channel n-FinFETs // IEEE Trans. Electron Dev. 2013. V. 60. P. 4002-4007.
- 142 Борисов С.С., Вергелес П.С., Якимов Е.Б. Исследование проводимости, индуцированной электронным пучком в тонких пленках оксида кремния // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. Т. 9. С. 62.
- 143 Lelis A. J. et al. The nature of the trapped hole annealing process // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1989. V. 36. P. 1808.

- 144 Zhang J. et al. Study of radiation damage induced by 12 keV X-rays in MOS structures built on high-resistivity n-type silicon // J. Synchrotron Rad., 2012. V.19. P. 340.
- 145 Tuttle B.R., McMahon W., Hess K. Hydrogen and hot electron defect creation at the Si (100)/SiO₂ interface of metal-oxide-semiconductor field effect transistors // Superlattices and Microstructures. 2000. V. 27. № 2-3. P. 229-233.
- 146 Феклисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А. Дефектообразование в кремнии, легированном золотом, при облучении низкоэнергетичными электронами // ФТП. 1994. В. 12. С. 2179.
- 147 Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N.A. Effect of irradiation in SEM on electrical properties of silicon // Mater. Science & Engineering B. 1996. V. 42. P. 274-276.
- 148 Феклисова О.В., Якимов Е.Б., Ярыкин Н.А. Моделирование проникновения водорода в кремний р-типа в процессе жидкостного химического травления // ФТП. 2002. В. 3. С. 301.
- 149 Fukata N. et al. Hydrogen Passivation of Donors and Hydrogen States in Heavily Doped n-Type Silicon // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 3937-3941.
- 150 Weber J. et al. Hydrogen penetration into silicon during wet-chemical etching // Microelectronic Engineering. 2003. V. 66. P. 320-326.
- 151 Sharma R. et al. Effect of Air Exposure on Electron-Beam-Induced Degradation of Perovskite Films // ACS Nanosci. Au, 2023, V. 3, P. 230-240.
- 152 Diab H. et al. Impact of Reabsorption on the Emission Spectra and Recombination Dynamics of Hybrid Perovskite Single Crystals // J. Phys. Chem. Lett., 2017. V. 8, P. 2977-2983.
- 153 Liu Y. et al. Two-inch-sized perovskite CH₃NH₃PbX₃ (X= Cl, Br, I) crystals: growth and characterization // Adv. Mater., 2015. V. 27, P 5176-5183.
- 154 Fang X. et al. Effect of excess PbBr₂ on photoluminescence spectra of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite particles at room temperature // Appl. Phys. Lett., 2016. V. 108, P. 071109.

- 155 Kanemitsu Y. et al. Optical responses of lead halide perovskite semiconductors // *Semicond. Sci. Technol.*, 2020. V. 35, P. 093001.
- 156 Amman M. Atomic force microscopy study of electron beam written contamination structures // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, V. 14, P. 54-62.
- 157 Egerton R.F., Li P., Malac M. Radiation damage in the TEM and SEM // *Micron*, 2004, V. 35, P. 399-409.
- 158 Ge C. et al. Ultralow Thermal Conductivity and Ultrahigh Thermal Expansion of Single-Crystal Organic–Inorganic Hybrid Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) // *J. Phys. Chem. C*, 2018, V. 122, P. 15973-15978.
- 159 Kaslasi H. et al. Single-Crystal Growth and Thermal Stability of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbBr}_3$ // *Cryst. Growth Des.*, 2020, V. 20, P. 4366.
- 160 Choi J.I.J. et al. Atomic-scale view of stability and degradation of single-crystal MAPbBr_3 surfaces // *J. Mater. Chem. A*, 2019. V. 7, P. 20760-20766.
- 161 Yakimov E.B. Electron beam induced excess carrier concentration // *Phys. Status Solidi C*, 2017. V. 14, P. 1600266.
- 162 Yakimov E.B. et al. Experimental estimation of electron–hole pair creation energy in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ // *Appl. Phys. Lett.*, 2021. V. 118, P. 202106.
- 163 Klein C.A. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors // *J. Appl. Phys.*, 1968. V. 39, P. 2029–2038.
- 164 Nickel N.H. et al. Unraveling the Light-Induced Degradation Mechanisms of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Films // *Adv. Electron. Mater.*, 2017. V. 3, P. 1700158.
- 165 Chen S. et al. General Decomposition Pathway of Organic–Inorganic Hybrid Perovskites through an Intermediate Superstructure and its Suppression Mechanism // *Adv. Mater.*, 2020. V. 32, P. 2001107.
- 166 Milosavljević A.R. et al. Low-Energy Electron-Induced Transformations in Organolead Halide Perovskite // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016. V. 55, P. 10083-10087.
- 167 Yadavalli S.K. et al. Electron-beam-induced cracking in organic-inorganic halide perovskite thin films // *Scripta Material.*, 2020. V. 187, P. 88-92.