

537.31.33

## ПРИРОДА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*B. C. Вавилов*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование радиационных нарушений в монокристаллах валентных полупроводников достаточно скоро привело к выводу о том, что простые модели и представления об энергетическом спектре уровней, определяемом случайным распределением в кристалле разделенных «пар Френкеля», почти всегда осложнены процессами миграции первичных дефектов и их взаимодействием с примесями или нарушениями, присутствующими в исходном кристалле.

Чувствительные методы, например изучение структуры спектра фотопроводимости, в некоторых случаях обнаруживали в облученных кристаллах устрашающее богатство локальных уровней.

В настоящий момент, благодаря использованию измерений электронного спинового резонанса и комбинаций низкотемпературного облучения, оптических и электрических измерений, представления о природе и энергетическом спектре радиационных нарушений в валентных полупроводниках сильно прояснились. В последнее время появилась возможность экспериментировать с кристаллами (например, германием), в которых концентрация электрически активных примесей достаточно мала (около  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), для того чтобы при относительно невысокой концентрации дефектов (например,  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) число вероятных комплексов с участием примесей оставалось относительно малым. Новые возможности дают эксперименты с бездислокационными кристаллами.

Относительные достоинства оптических и фотоэлектрических измерений при изучении полупроводников достаточно известны, а их применение к исследованию радиационных дефектов было прекрасно проиллюстрировано в работах Фэна и Рамдаса<sup>1</sup>. Следует обратить внимание на особенность, иногда сильно затрудняющую сопоставление и интерпретацию данных о поглощении и спектров фотопроводимости: для того чтобы обнаруживалось поглощение в кристаллах обычной толщины, необходимы концентрации локальных уровней порядка  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Эти концентрации достигаются при сравнительно больших потоках жесткой радиации, когда после первичного процесса нарушения структуры почти неизбежно играют важную роль вторичные явления, связанные с миграцией точечных дефектов, их взаимодействием и образованием комплексов. Как было показано в наших предыдущих работах, например, в кремнии при большой концентрации дефектов структура энергетического спектра расплывается и многие из ее характерных деталей исчезают<sup>2</sup>. Поэтому,

несмотря на отдельные преимущества метода исследования оптического поглощения, к которым прежде всего надо отнести возможности прямого наблюдения электронных переходов в возбужденные состояния, часто оказывается затруднительным сравнивать и пытаться уложить в рамки одной модели процесса данные, полученные, с одной стороны, по поглощению в сильно нарушенных кристаллах, с другой стороны — по фотопроводимости.

## 2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННОМ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

За время примерно с 1957 по 1962 г. были проведены детальные экспериментальные исследования, приведшие к выяснению природы рекомбинационных центров, возникающих в наибольшей концентрации при облучении кремния, содержащего кислород и донорные примеси, жесткой радиацией. Было показано, что так называемые *A*-центры, имеющие энергетический уровень вблизи  $E_C = 0,16 \text{ эв}$ <sup>\*)</sup>, являются ассоциациями атомов внедренного кислорода и вакансий, а центры с более глубоким уровнем — ассоциациями вакансий с донорной примесью (*E*-центры). Для примеси фосфора уровень *E*-центров оказался расположенным вблизи  $E_C = 0,40 \text{ эв}$ . Особенно важную роль для выяснения пространственной симметрии этих центров и однозначного определения их сложной природы сыграл метод измерений спинового электронного резонанса<sup>14, 32</sup>.

Исследование фотопроводимости в облученном кремнии, проводившееся Фэном и Рамдасом<sup>3</sup>, а также А. Ф. Плотниковым, В. Д. Ткачевым и автором<sup>2, 4, 5, 10</sup>, подтвердили сведения о положении уровней в природе *A*- и *E*-центров. Из опытов по низкотемпературному облучению выяснилось, что «первичный» спектр фотопроводимости лишен структуры и, возможно, соответствует набору френкелевских пар с разными расстояниями между внедренными атомом и вакансиями.

В дополнение к уровням, соответствовавшим *A*- и *E*-центрам, была обнаружена структура спектров фотопроводимости, проявлявшаяся особенно отчетливо при сравнительно малых интегральных потоках облучения. Совпадение некоторых ступенек в этом «спектре второго порядка интенсивности» с положениями уровней ряда типичных остаточных химических примесей заставило поставить специальные эксперименты по облучению, с одной стороны, особо чистого кремния, с другой стороны, — кремния, в который «подозреваемые» примеси вводились умышленно. Рассмотрим вначале данные измерений фотопроводимости, проведенных с кремнием, выращенным в специальных условиях и содержащим кислород в концентрации, по косвенным оценкам не превышавшей  $10^{11} \text{ см}^{-3}$ , и химические примеси, вносящие глубокие уровни в концентрациях ниже пределов обнаружения электрическими методами. Исследовавшиеся монокристаллы имели до облучения дырочную электропроводность, при комнатной температуре удельное сопротивление, равное  $9500 \text{ ом} \cdot \text{см}$ , и время жизни неравновесных носителей около 1 мсек. Основным новым результатом, принципиально отличающим действие электронного облучения на такой кремний, является отсутствие дискретной структуры, которая соответствовала бы *A*- и *E*-центрам, а также уровням остаточных примесей (в наших предыдущих опытах — прежде всего меди и золоту<sup>6</sup>). Спектр фотопроводимости одного из подобных образцов приводится

<sup>\*)</sup>  $E_C$  — энергия, соответствующая дну зоны проводимости;  $E_V$  — энергия, соответствующая верхнему краю валентной зоны.

на рис. 1, где он сравнивается с типичным спектром «обычного» кремния *P*-типа. Бесструктурную область фотопроводимости, в основном сосредоточенную вблизи края основной полосы поглощения, но простирающуюся до 4 мк, как уже упоминалось, можно связать с уровнями пар точечных дефектов, разделенных различными расстояниями.

Эта бесструктурная область появляется немедленно после облучения как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота и, в последнем случае, не обнаруживает дискретной структуры после нагрева до комнатной температуры. В отличие от приведенных результатов, относящихся к очень чистым кристаллам, большое число «ступенек», систематически наблюдавшихся в спектрах фотопроводимости «обычного» облученного кремния при достаточно малых интегральных дозах<sup>2, 4</sup>, частично связано с остаточными примесями. Некоторые ступеньки в спектрах фотопроводимости хорошо совпадают со значениями соответствующих глубоких уровней *Al* и *Cu*, определенных независимо от данных о температурной зависимости э.д.с. Холла и проводимости, а также из рекомбинационных опытов. Эксперименты с необлученными кристаллами кремния, содержащими в одних случаях умышленно введенные золото и медь, в других случаях — эти же элементы в качестве остаточных примесей, позволили установить, что в изучавшихся образцах, выращенных бестигельной зонной плавкой в вакууме, золото присутствует в концентрации  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , а медь — в концентрации  $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Кремний, выращенный в кварце, обычно содержал  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$  электрически активных атомов золота<sup>6</sup>.

Первоначально предполагалось, что облучение быстрыми электронами или другими видами жесткой радиации, приводящее в кремнии к увеличению удельного сопротивления, в первую очередь создает более благоприятные условия для обнаружения и разрешения структуры спектров фотопроводимости, связанной с остаточными примесями. Более тщательное рассмотрение показало, что облучение быстрыми электронами, кроме того, приводит к резкому относительному возрастанию «ступенек» спектров, связанных с уровнями меди и золота в кремнии<sup>7</sup>. На рис. 2 сравниваются спектры образцов кремния, содержавшего медь, до и после облучения  $2.5 \cdot 10^{17}$  электронами на  $1 \text{ см}^2$  (энергия  $1 \text{ МэВ}$ ). Кривая 1 представляет спектр фотопроводимости необлученного образца, содержавшего около  $10^{15}$  атомов меди в  $1 \text{ см}^3$  при  $100^\circ \text{ К}$ . Кривая 2 соответствует тому же образцу после облучения.

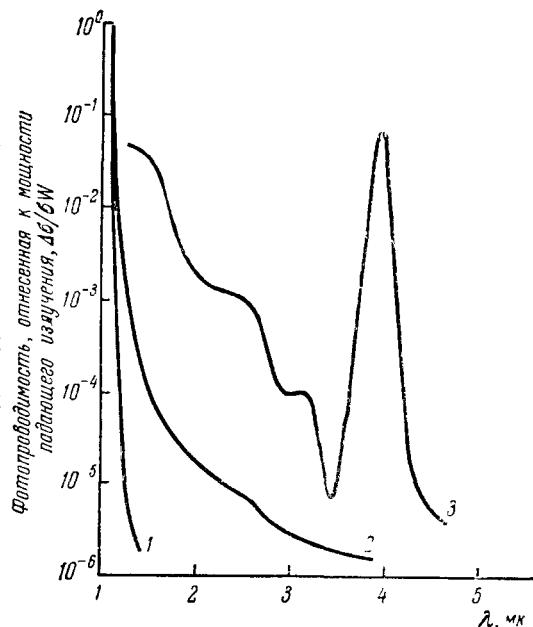


Рис. 1. Спектры фотопроводимости очень чистого монокристалла кремния *P*-типа с содержанием кислорода, не превышающим  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  к удельным сопротивлениям до облучения при  $300^\circ \text{ К}$  9500 о.м. см. (Температура около  $100^\circ \text{ К}$ .)

1 — До облучения, 2 — после облучения потоком  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} 1 \text{ МэВ}$  (электронов) на  $1 \text{ см}^2$ , 3 — кремний, содержащий около  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов кислорода и акцепторную примесь бора, после облучения тем же потоком электронов.

Подъем сигнала фотопроводимости в области  $2,8 \text{ мк}$  связан с переходами электронов из валентной зоны на акцепторный уровень меди  $E_V + 0,49 \text{ эв}$ , а подъем в области  $5,3 \text{ мк}$  — с донорным уровнем меди  $E_V + 0,24 \text{ эв}$ . Небольшие ступеньки вблизи  $3$  и  $3,75 \text{ мк}$ , возможно, связаны с присутствием в исходном материале примесей цинка ( $E_V + 0,4 \text{ эв}$ ) и золота ( $E_V + 0,35 \text{ эв}$ ).

Из кривой 2 видно, что после облучения быстрыми электронами ступенька, связанная с акцепторными уровнями меди  $E_V + 0,49 \text{ эв}$  сильно возросла. Численные оценки показали, что концентрация уровней возросла в  $4-5$  раз.

Следует считать, что точечные дефекты (вероятно, вакансии), возникающие при облучении, приводят к возрастанию концентрации атомов меди в электрически активном состоянии \*), т. е. облучение «активирует» химическую примесь. Аналогичные результаты были получены с образцами кремния, легированными золотом.

На зависимость концентрации электрически активной меди в германии от числа вакансий указывалось, например, в работе Фуллера и Дитценбергера <sup>9</sup>, обнаруживших, что в деформированных образцах скорость насыщения электрически активной медью значительно выше, чем в недеформированных. Это, по-видимому, связано с появлением,

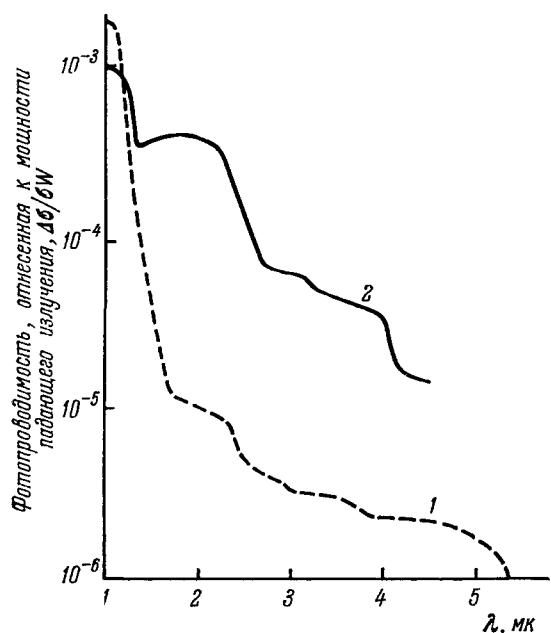
Рис. 2. Спектры фотопроводимости кремния, содержащего медь, до и после облучения потоком  $2,5 \cdot 10^{17} \text{ эл/см}$  (энергия  $1 \text{ Мэв}$ ).

Кривая 1 — до облучения, температура  $100^\circ \text{ К}$ ; кривая 2 — после облучения.

нием, помимо дислокаций, большого числа вакансий при пластической деформации. Сравнение спектров фотопроводимости, а также анализ кинетики нарастания сигналов фотопроводимости, давший возможность определить сечение захвата носителей на отдельные уровни <sup>2</sup>, позволил прийти к заключению, что некоторые из неидентифицированных ранее уровней, обнаруженных в облученном кремнии *P*-типа, связаны с «активированными» примесями.

Уровни  $E_V + 0,24 \text{ эв}$  и  $E_V + 0,35 \text{ эв}$  представляют собой донорные уровни меди и золота соответственно. Уровни  $E_V + 0,49$  и  $E_C - 0,54 \text{ эв}$  представляют собой акцепторные уровни этих же двух примесей. Некоторые другие уровни, «вводимые» в малых концентрациях при облучении кремния, также, вероятно, возникают вследствие возрастания концентраций электрически активных примесных центров за счет взаимодействия с вакансиями. На рис. 3 показаны энергетические положения центров, наблюдавшихся в облученном кремнии, и энергии ионизации ряда примесей.

\*) Имеются в виду состояния с глубокими энергетическими уровнями. Мы не обсуждаем вопроса об энергетических уровнях меди в междоузлиях.



Надо заметить, что центр с уровнем вблизи  $E_C - 0,55$  эв обнаруживает некоторые особенности, говорящие в пользу предположения Бемского, Шиманского и Райта о том, что в данном случае наблюдается эффект, связанный с дивакансиями или другим комплексом с участием нескольких простых дефектов. Сравнение спектров фотопроводимости кристаллов, облученных 1 Мэв-электронами и небольшими потоками быстрых нейтронов, показало, что в последнем случае относительная эффективность введения центров с уровнем  $E_C - 0,55$  эв более чем на порядок величины выше. Кроме того, в экспериментах по облучению нейтронами кремния, содержащего золото в известной концентрации, концентрация возникавших центров с уровнями  $E_C - 0,55$  эв при достаточных дозах превышала концентрацию атомов золота. Поэтому следует считать, что по положению в запрещенной полосе уровни сложных комплексов (по-видимому, дивакансий<sup>11)</sup> и золота примерно совпадают.

Схема, изложенная на рис. 3, иллюстрирует некоторые из итогов выяснения зависимости от примесного состава энергетического спектра локальных центров в облученном кремнии.

### 3. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ЛИТИЕМ

Введенные в кремний атомы лития легко мигрируют по междоузлиям и активно взаимодействуют с другими примесями и дефектами. Литий в междоузлии решетки кремния представляет собой мелкий донорный уровень с энергией ионизации, равной 0,033 эв. В кремнии, содержащем кислород, возникают комплексы  $\text{LiO}^+$ ,

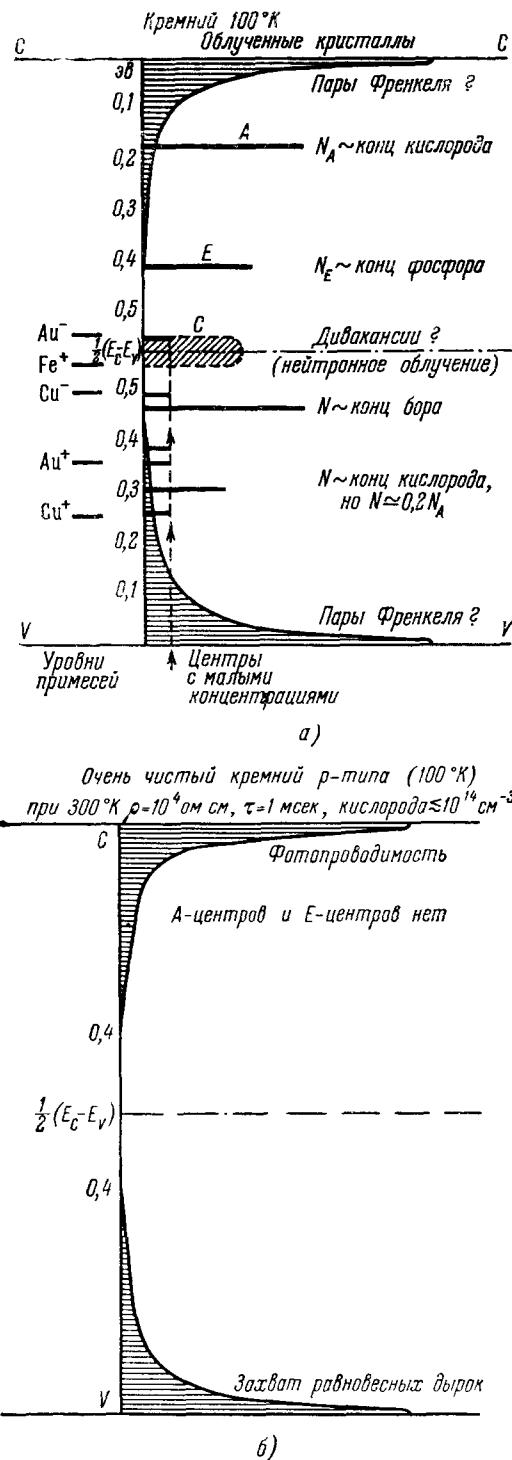


Рис. 3. Энергетические уровни некоторых примесей в кремнии (слева) и центров, наблюдавшихся после облучения электронами и нейтронами.

а) «Обычный» Si; б) очень чистый Si.

устойчивые при комнатной температуре и также являющиеся мелкими донорными центрами<sup>12</sup>. Было предположено, что процессы взаимодействия лития, заранее введенного в кремний, с радиационными дефектами окажутся сравнительно простыми для анализа. В экспериментах, проведенных в МГУ И. В. Смирновой, В. А. Чапниным и автором, литий вводился путем термодиффузии из расплава олово — литий при 550—650° С в кремний *P*-типа, выращенный в кварцевых тиглях и содержащий бор (акцептор) и кислород. После термодиффузии образцы приобретали электронную проводимость с концентрацией электронов от  $3 \cdot 10^{14}$  до  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Облучение проводилось в ФИАН при комнатной температуре 0,9 Мэв-или 1 Мэв-электронами, а также нейтронами в реакторе при температуре около 60° С. Энергетический спектр дефектов и его изменение при отжиге определялось по данным о температурной зависимости концентрации на основе измерений эффекта Холла и электропроводности<sup>13</sup>.

Облученные электронами образцы с содержанием литиевых доноров, превосходившим  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , обнаруживали систему сравнительно мелких уровней вблизи дна зоны проводимости. Уровень, соответствовавший *A*-центрам на глубине  $E_C = 0,16 \text{ эв}$ , в таких образцах по данным об э.д.с. Холла проявлялся слабо. С другой стороны, в кристаллах с концентрацией равновесных электронов менее  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  бомбардировка электронами вызывала появление *A*-центров. Однако эффективность введения *A*-центров в этом случае составляла лишь  $0,04 \text{ см}^{-1}$  в сравнении с  $0,1 \text{ см}^{-1}$  для *N*-кремния с донорной примесью фосфора и тем же содержанием кислорода. Такую же разницу наблюдали Уоткинс и др. в своей работе<sup>14</sup>. Учитывая возникновение комплексов  $\text{LiO}^+$ , можно предполагать, что в образцах с достаточно высокой концентрацией лития (более  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) число оставшихся свободными для взаимодействия с вакансиями и образования *A*-центров атомов кислорода было малым.

Как уже говорилось в связи с анализом спектров фотопроводимости, включая сюда новые измерения, проводившиеся с особо чистым кремнием, наиболее естественным кажется приписать набор сравнительно мелких уровней захвата электронов парами Френкеля с различным разделением внедренного атома и вакансии.

Данные о «смещении» края области сильного оптического поглощения не противоречат такому предположению. К сожалению, даже при гелиевой температуре в этой области не удается разрешить структуру, соответствующую дискретным типам перехода из валентной зоны на локальные уровни.

При кратковременном (10 мин) нагреве до 70° С образцов, облученных электронами и имевших до облучения концентрацию литиевых доноров порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , концентрация равновесных электронов сильно падала (рис. 4). Это уменьшение концентрации связывалось авторами<sup>15</sup> со взаимодействием ионов лития и дефектов, созданных радиацией, т. е. осаждением или выпадением лития. По-видимому, литий осаждается на дефекте как атом, вследствие чего равновесная концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается и существование новых комплексов (например, атомов лития с вакансиями) не влияет на температурную зависимость эффекта Холла.

Одновременно с уменьшением концентрации электронов в зоне проводимости исчезают уровни захвата электронов на глубине  $E_C = 0,16 \text{ эв}$ , обусловленные, по-видимому, *A*-центрами. Процесс осаждения лития на радиационных дефектах протекает и при комнатной температуре, но значительно более медленно. Это связано с тем, что в кремнии, содержащем кислород, скорость диффузии лития при низких температурах ограничивается его взаимодействием с кислородом. Эффективный коэффициент

диффузии ионов лития

$$D_{\text{эфф}} = D_0 \left( 1 + \frac{[O]}{C} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии в кристалле, не содержащем кислорода,  $[O]$  — концентрация кислорода,  $C$  — константа реакции



При концентрации кислорода около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  и комнатной температуре  $D_{\text{эфф}}$  примерно в сто раз меньше, чем  $D_0$ . Повышение температуры на  $60-70^\circ$  увеличивает  $D_{\text{эфф}}$  в  $50-100$  раз, и процесс взаимодействия с дефектами ускоряется. При таких температурах ионы лития диффундируют быстрее, чем вакансии.

Обнаруженное в опытах с быстрыми электронами взаимодействие лития с простыми радиационными дефектами дает возможность интерпретировать и ранее полученные результаты облучения кремния, содержащего  $(2-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  лития, быстрыми нейтронами в реакторе (потоки нейтронов от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ). Температура в реакторе достигала  $70-80^\circ$  С. Наблюдавшиеся изменения в облученных образцах ограничивались уменьшением концентрации электронов проводимости; уровней в интервале  $0,05-0,23 \text{ эВ}$  от дна зоны проводимости обнаружено не было. По-видимому, ионы лития во время облучения успевали осадиться на дефектах, не давая им возможности для дальнейшего движения в кристалле.

Для анализа кинетики взаимодействия лития с радиационными дефектами вначале <sup>15</sup> использовалась теория осаждения из пересыщенного раствора, в которой допускается образование скоплений частиц осаждающейся фазы. Однако было выяснено, что и после осаждения концентрация «литиевых» доноров остается выше концентрации, равновесной при данной температуре. Это заставило считать, что с одним дефектом взаимодействует один ион лития. Такой процесс аналогичен отжигу простейших дефектов — анигиляции междуузельного атома и вакансии, с той разницей, что с вакансиями взаимодействует ион лития.

Согласно сделанному предположению число осажденных на вакансиях ионов лития должно быть равным уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости. Используя теорию отжига «гетерогенных» пар дефектов, можно записать выражение для доли провзаимодействовавших к моменту  $t$  дефектов:

$$1 - f(t) = \frac{1}{1 + 4\pi r_{\min} D C_A^0 t}, \quad (3)$$

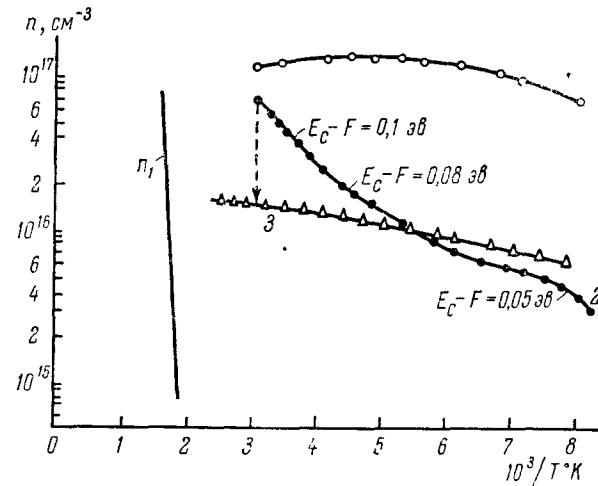


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации носителей в кремнии.

После диффузии лития при комнатной температуре концентрация электронов составила  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Кривая 1 — до облучения, кривая 2 — после облучения потоком  $2,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  электронов с энергией 0,9 МэВ; кривая 3 — после осаждения лития на радиационных дефектах при  $70^\circ$  С (10 мин.).

где  $t$  — время отжига,  $r_{\min}$  — радиус захвата, сближаясь на который «частицы» образуют комплекс,  $D$  — сумма коэффициентов диффузии «частиц»,  $C_A^0$  — их первоначальная концентрация. Сравнение теории с экспериментом позволило определить радиус захвата, оказавшийся равным  $5,4 \cdot 10^{-8}$  см. Это значение близко к величине постоянной решетки кремния.

Было обнаружено, что в кремнии с проводимостью  $N$ -типа, достигнутой путем диффузии лития в кристаллы, имеющие первоначально  $P$ -проводимость за счет примеси бора, при достаточно большой дозе облучения

типа проводимости меняется. Такое обращение имело место при комнатной температуре — через десятки суток после облучения, а при  $200^\circ\text{C}$  достигалось в течение часа. Причина обращения проводимости, очевидно, связана с исчезновением литиевых доноров, которые, осаждаясь на дефектах, захватывают «свои» электроны, вследствие чего перекомпенсация акцепторных центров исчезает.

Перекомпенсированные литием кристаллы удобно использовать для исследования энергетического спектра локальных центров в обеих половинах запрещенной полосы, вначале проводя измерения эффекта Холла, дающие сведения о верхней половине запрещенной полосы, а затем, после изменения типа проводимости, исследуя уровни, лежащие ближе к валентной зоне.

При исследовании высокотемпературного отжига кристаллов, вновь приобретших  $P$ -проводимость в результате осаждения лития на радиационных дефектах, была обнаружена необычно высокая устойчивость дефектов, с ко-

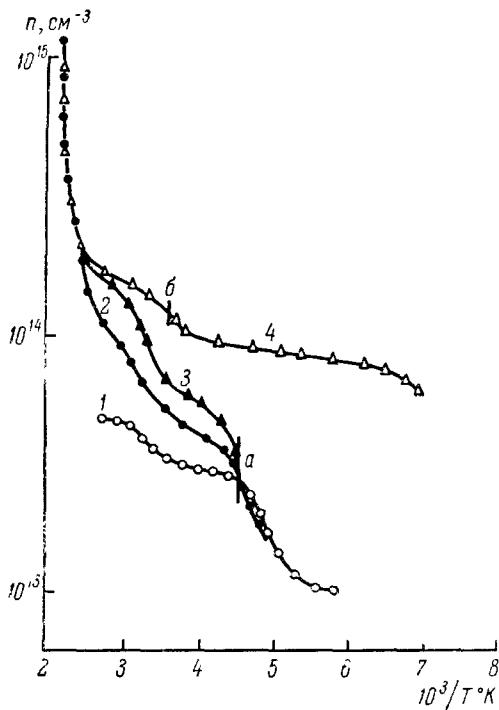


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации дырок в образце кремния с литием и остаточным бором.

Проводимость после облучения стала дырочной. Отжиг в течение часа при каждой из указанных температур:  $210^\circ\text{C}$ ;  $340^\circ\text{C}$ ;  $390^\circ\text{C}$ ;  $450^\circ\text{C}$ .

торыми связан уровень  $E_V + 0,28$  эв. В работах Холла<sup>17</sup>, а также Бемского и Августиняка<sup>18</sup> указывалось, что при температуре вблизи  $450^\circ\text{C}$  радиационные дефекты отжигаются почти полностью в течение нескольких минут. На рис. 5 приводятся температурные зависимости концентрации дырок в одном из «обращенных» образцов после отжига при разных температурах в течение часа. Кривые последовательно поднимаются вдоль оси ординат, по мере того, как с отжигом дефектов растет концентрация дырок. На кривой, соответствующей отжигу при  $450^\circ\text{C}$ , ступенька «б», соответствующая уровню  $E_V + 0,28$  эв, сохраняется, в то время как ступенька «а» (уровень  $E_V + 0,21$  эв) исчезает.

Можно предложить для объяснения наблюдаемой устойчивости центров следующую гипотезу: при отжиге радиационных нарушений в кремнии, не содержащем лития, полному отжигу соответствует аннигиляция вакансии и внедренного атома. Если считать, что дефекты, ответственные за возникновение уровня  $E_V + 0,28$  эв, включают внедренные атомы

(например, комплекс с атомом кислорода<sup>19</sup>), то исчезновение таких дефектов в условиях, когда вакансии заняты, будет затруднено.

Известно, что в результате взаимодействия примесных центров с дефектами структуры могут исчезать рекомбинационные уровни<sup>20</sup>. Исходя из явлений, наблюдавшихся в результате облучения кремния, легированного литием, можно было надеяться обнаружить подобный эффект. Для определения времени жизни был использован метод измерений тока короткого замыкания ( $I_s$ ), который возникает из-за диффузии избыточных носителей, возникших в кристалле за счет энергии электронного возбуждения сквозь  $P-N$ -переход. Этот метод удобен для получения данных о рекомбинации непосредственно в процессе облучения, причем быстрые электроны (ток  $I_e$ ) используются и как источник возбуждения, и как средство создания дефектов. В работе исследовались образцы кремния с поверхностными барьерами, изготовленными обычным методом, применяемым для счетчиков заряженных частиц. На

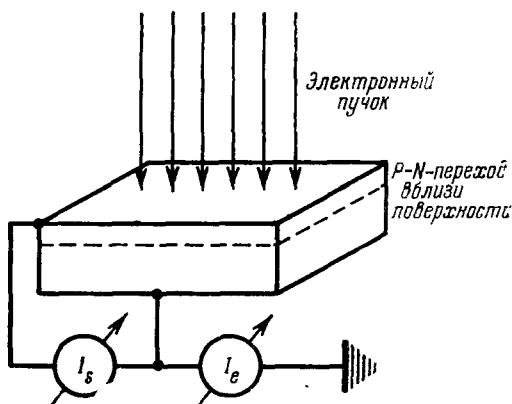


Рис. 6. Схема опыта по определению скорости рекомбинации неравновесных носителей и пороговой энергии возникновения радиационных дефектов в полупроводнике.

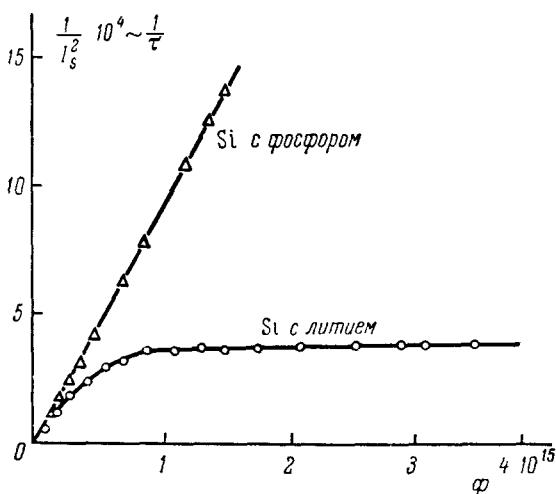


Рис. 7. Возрастание величины  $1/I_s^2$ , пропорциональной скорости объемной рекомбинации неравновесных носителей, в кристаллах кремния  $N$ -типа, легированных фосфором (верхняя кривая) и литием (нижняя кривая).

По горизонтальной оси отложен интегральный поток  $1 M\text{эв-электронов}$ .

ково, но затем в образце с литием это уменьшение замедляется, а в дальнейшем почти прекращается. Значение квадрата  $I_s$  в образце с литием остается почти неизменным вплоть до потока электронов  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , в то время как в образце с фосфором оно продолжает падать линейно.

На рис. 6 дана схема опыта, а на рис. 7 приведены данные об изменении обратной величины квадрата  $I_s$ , пропорциональной обратному значению времени жизни неравновесных носителей, от интегрального потока  $1 M\text{эв-электронов}$  для двух образцов с одинаковым удельным сопротивлением  $\rho = 0,2 \text{ ом} \cdot \text{см}$  и, следовательно, одинаковым положением уровня Ферми. Один образец был легирован литием, а другой — фосфором. Содержание кислорода, по данным инфракрасного поглощения, было практически одинаковым и составляло  $(2-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Опыты проводились при комнатной температуре. Из графика видно, что в начальный момент времени уменьшается с ростом потока электронов одинаково, но затем в образце с фосфором это уменьшение замедляется, а в дальнейшем почти прекращается. Значение квадрата  $I_s$  в образце с фосфором оно продолжает падать линейно.

Мы предполагаем, что процесс образования рекомбинационных центров ограничен диффузией лития, т. е. взаимодействие лития с *A*-центрами идет в процессе облучения.

С другой стороны, скорость возникновения доминирующих рекомбинационных центров может быть ограничена и большей вероятностью возникновения центров иного типа, например, упоминавшихся выше центров с мелкими уровнями.

#### 4. О ПРИРОДЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ОЧЕНЬ ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНИЯ И ГЕРМАНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ЗОЛОТОМ

Начиная с первых работ К. Ларк-Горовица и его сотрудников<sup>23</sup>, германий был классическим объектом исследования радиационных дефектов

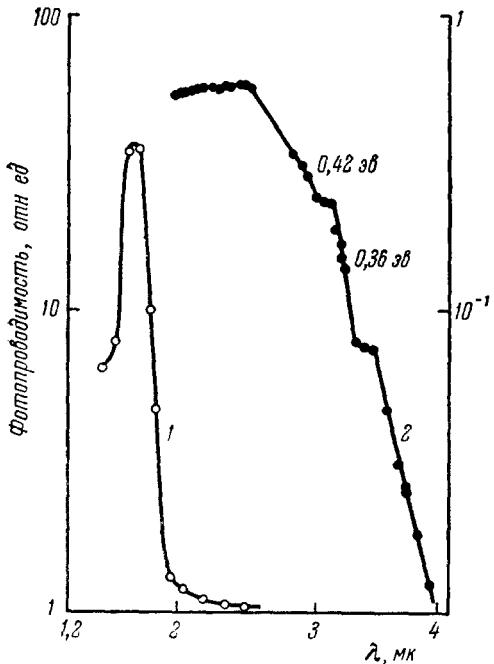


Рис. 8. Спектры фотопроводимости чистого монокристалла германия *N*-типа до (кривая 1) и после облучения интегральным потоком  $2.2 \cdot 10^{15}$  эл./см<sup>2</sup> (энергия 1 МэВ). После облучения образец приобрел электропроводность *P*-типа. Температура 100° К.

ограничимся анализом попыток выделения простых дефектов и эффектов взаимодействия их с примесями.

В работе, проведенной И. П. Акимченко, А. Ф. Плотниковым и автором<sup>25</sup>, использовались монокристаллы германия высокой чистоты, с концентрацией остаточных примесей 3 и 5 групп, не превышавшей  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Эти кристаллы имели при комнатной температуре удельное сопротивление около 56 ом·см. В контрольных опытах использовались образцы *P*-типа, легированные золотом в концентрации около  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Основными методами в работе были измерения спектров и кинетики фотопроводимости, а также э.д.с. Холла. Облучение германия проводилось при комнатной температуре 1 МэВ-электронами. После облучения потоком порядка  $10^{16}$  эл./см<sup>-2</sup> при температуре около 100° К равновесная концентрация

и их влияния на электронные процессы в полупроводнике. Ряд обстоятельств, подробно обсуждавшихся на Гатлингбургской конференции в 1959 г.<sup>24</sup>, затруднял и до настоящего времени затрудняет идентификацию спектра локальных уровней в облученном германии. Одним из таких обстоятельств, кажущимся нам важным, представляется трудность в наблюдении парамагнитного резонанса.

В связи с этим, исследование свойств облученного германия довольно часто идет по пути выяснения механизмов неравновесных электронных процессов (фотопроводимость, примесный пробой и т. п.), связанных с радиационными дефектами, но не требующих для своей интерпретации или практического применения знания физической природы и происхождения дефекта в той мере, в какой последние выяснены, например для *A*-центров в кремнии. Придерживаясь основной темы обзора, мы не будем рассматривать результаты таких работ и

дырок в образцах *P*-типа уменьшалась до значений порядка  $10^8 \text{ см}^{-3}$ . Измерение фотопроводимости проводилось на установке, описанной в <sup>26</sup>.

На рис. 8 показан спектр фотопроводимости исходного германия *N*-типа (кривая 1) и спектр фотопроводимости того же образца после облучения потоком  $2,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  электронов (кривая 2). Облучение изменило тип электропроводности на дырочный. В примесной области возникла фотопроводимость со ступеньками вблизи  $2,8$  и  $3,8 \text{ мк}$ , которые можно связать с переходами электронов из валентной зоны на уровня  $E_V + 0,36 \text{ эв}$  и  $E_V + 0,42 \text{ эв}$ . Контрольные опыты, подробно описанные в <sup>25</sup>, показали, что наблюдавшийся примесный спектр обусловлен центрами, возникшими в объеме кристалла. В отличие от спектров монокристаллов *N*-типа, в чистом германии *P*-типа уровни  $E_V + 0,36 \text{ эв}$  и  $E_V + 0,42 \text{ эв}$  обнаруживались и в исходном, необлученном материале. Подобный спектр приведен на рис. 9 (кривая 1). Облучение потоком  $4 \cdot 10^{15} \text{ эл/см}^2$  не привело к появлению в изучавшейся области спектра новых уровней, а лишь вызвало возрастание концентрации дефектов. Естественным кажется предположение о том, что *P*-проводимость исходных кристаллов обусловлена врожденными дефектами, возникшими при их выращивании.

В работах Кертиса и Кроуфорда <sup>27</sup>, <sup>28</sup>, изучавших отжиг радиационных дефектов в германии *N*-типа, высказано предположение о том, что уровень  $E_V - 0,36 \text{ эв}$  принадлежит вакансии. В работе <sup>25</sup> предположено, что уровень  $E_V + 0,42 \text{ эв}$  соответствует внедренному атому. Логан и Рентон показали, что при больших скоростях закалки в образцах германия на электропроводность влияют вакансии. Логан предположил, что междоузельные атомы захватываются дислокациями и не проявляются в качестве электрически активных центров <sup>29</sup>. Если это справедливо, то в спектре фотопроводимости закаленного германия уровень  $E_V + 0,42 \text{ эв}$  должен отсутствовать. Опыты по закалке германия в этиленгликоле от температур  $600 - 800^\circ \text{C}$  показали, что действительно в таких образцах возникал лишь уровень  $E_V - 0,36 \text{ эв}$ , а уровень  $E_V + 0,42 \text{ эв}$  отсутствовал <sup>25</sup>. Более того, последующие эксперименты с бездислокационными монокристаллами германия <sup>30</sup> показали, что в этом случае в нагретых и закаленных от  $600 - 700^\circ \text{C}$  образцах возникают центры с уровнем  $E_V + 0,42 \text{ эв}$ , что дополнительно подтверждает предположение о том, что уровень принадлежит междоузельным атомам.

Опыты по облучению германия, легированного золотом, по нашему мнению, подтверждают приведенные выше заключения о природе центров с уровнями  $E_V + 0,36 \text{ эв}$  (вакансия) и  $E_V + 0,42 \text{ эв}$  (междоузельный

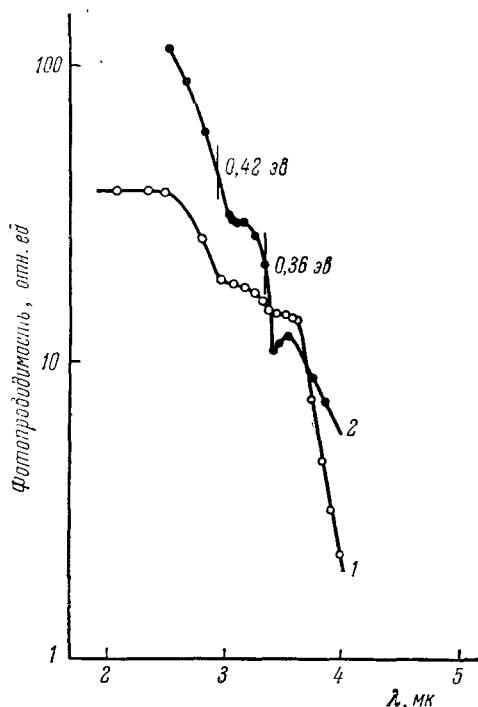


Рис. 9. Спектры фотопроводимости германия *P*-типа с высоким удельным сопротивлением и малой концентрацией примесей (около  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) до облучения (кривая 1) и после облучения потоком  $4 \cdot 10^{15} \text{ эл/см}^2$ . Энергия электронов  $1 \text{ MeV}$ . Температура опыта  $100^\circ \text{ K}$ .

атом). Было найдено, что присутствие золота влияет на скорость возникновения упомянутых центров при облучении. На рис. 10 показаны спектры фотопроводимости необлученного и облученного образца германия, легированного золотом. Кривая 1 относится к необлученному образцу, кривая 2 — к образцу, облученному потоком  $8 \cdot 10^{15}$  эл/см<sup>2</sup>. Оба спектра одинаковы: облучение потоками до  $1,5 \cdot 10^{16}$  эл/см<sup>2</sup> не приводит к изменению их характера.

На них виден уровень  $E_V + 0,2$  эв, принадлежащий золоту. Минимум в области около 0,4 эв связан с конкурирующим поглощением свободными дырками.

Облучение достаточно большими потоками электронов ( $6 \cdot 10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>, кривая 3) меняет форму спектра и приводит к появлению уровней  $E_V + 0,36$  эв и  $E_V + 0,42$  эв. Было предположено, что при потоках электронов, создающих концентрацию вакансий меньше концентрации атомов золота, возникающие вакансии ассоциируют с атомами золота. Поэтому при комнатной температуре, когда скорость миграции вакансий достаточно велика, мы не замечаем образования простых дефектов. При концентрации вакансий, превышающей концентрацию золота, часть вакансий остаются свободными и уровень  $E_V + 0,36$  эв наблюдается. Если предполагать, что междоузельные атомы германия менее интенсивно взаимодействуют с вакансиями, чем атомы золота, то концентрация свободных междоузельных атомов будет превышать концентрацию свободных вакансий. Поэтому относительно более интенсивное проявление уровня  $E_V + 0,42$  эв может быть дополнительным аргументом в пользу того, что уровень принадлежит атому в междоузлии.

Рис. 10. Фотопроводимость необлученного и облученного разными потоками электронов образца германия, легированного золотом. Кривая 1 — до облучения; кривая 2 — поток  $8 \cdot 10^{15}$  эл/см<sup>2</sup>; кривая 3 — поток  $6 \cdot 10^{16}$  эл/см<sup>2</sup>.

Анализ кинетики нарастания и спадания сигналов фотопроводимости, связанной с уровнями  $E_V + 0,36$  эв и  $E_V + 0,42$  эв, позволили определить сечения захвата дырок этими уровнями, оказавшиеся для  $T \approx 100^\circ$  К равными:

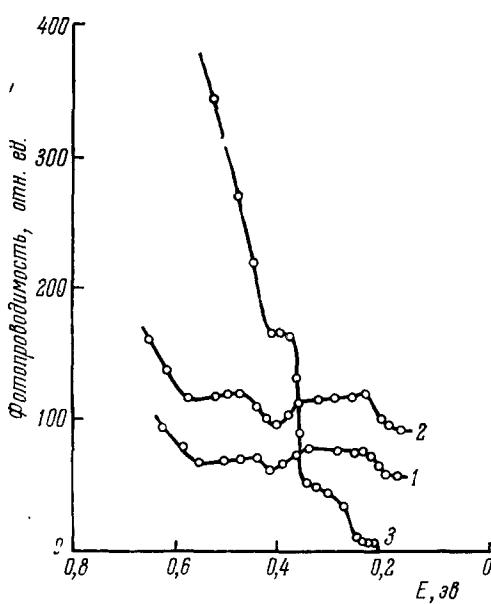
$$E_V + 0,36 \text{ эв}, \quad \sigma_p \approx 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2;$$

$$E_V + 0,42 \text{ эв}, \quad \sigma_p \approx 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2.$$

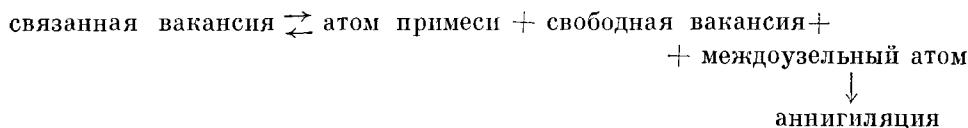
На основе данных о сечениях захвата были определены эффективности введения этих уровней облучением; оказалось, что в пределах ошибки эксперимента они совпадают.

##### 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ С ПРИМЕСЯМИ, ПОЯВЛЯЮЩЕСЯ ПРИ ОТЖИГЕ

В работе Брауна и Августиняка в 1959 г.<sup>31</sup> было показано, что отжиг радиационных дефектов в германии сильно зависит от типа проводимости, концентрации дефектов и дополнительной подсветки. Влияние кислорода и меди на отжиг дефектов в кремнии отмечалось Бемским



и Августиньяком<sup>18</sup>. Однако в теории отжига, например, в известных работах Вэйта<sup>33</sup>, влияние примесей не учитывалось. А. В. Спицын и Л. С. Смирнов<sup>34</sup> предположили, что атомы примеси могут играть роль «центров прилипания», затягивающих процесс рекомбинации вакансий и междоузельных атомов, и проанализировали отжиг на основе кинетической схемы, подобной той, которая часто встречается в теории люминесценции. Процесс отжига, согласно их модели, описывается схемой:



(предполагалось, что вакансии значительно более подвижны, чем междоузельные атомы).

Ко времени появления работы<sup>34</sup> не было проведено экспериментов, которые можно было бы использовать для однозначной проверки модели. Однако применение ее, например, к отжигу *N*-германия, изучавшемуся в работах<sup>31, 32</sup>, дало хорошее согласие с экспериментом.

Наиболее подробное исследование отжига радиационных дефектов, вызванных гамма-лучами в германии с примесями Sb и As, провели Ишино, Накадзава и Хасигуты<sup>35</sup>. Отжиг проводился в области от 310 до 560°К. Концентрация электронов  $n_0$  до облучения,  $n_i$  после облучения и  $n$  — после отжига определялась при 90°К. В качестве меры отжига использовалась доля неотожженных дефектов

$$f' \equiv \frac{n_0 - n}{n_0 - n_i} < 1. \quad (4)$$

Учитывая энергетический спектр дефектов в кристаллах германия *N*-типа<sup>36</sup> и температуру измерений, следует считать, что значение  $f'$  соответствует относительному изменению концентрации ионизованных акцепторных уровней радиационного дефекта. Согласно модели Джемса — Ларк-Горовица<sup>23</sup> разность  $n_0 - n$  пропорциональна концентрации вакансий. Согласно модели Блаунта<sup>37</sup> и у вакансии, и у внедренного атома есть по одному акцепторному и по одному донорному уровню. В этом случае, разность  $n_0 - n$  пропорциональна суммарной концентрации внедренных атомов In и вакансий *V*.

Применяя изохронный отжиг (15 мин), авторы<sup>35</sup> обнаружили три различные стадии изменения величины  $f'$ .

Стадия I — отжиг в области 370°К. Энергия активации 0,7—0,8 эв близка к оцененному независимо значению энергии активации для междоузельной диффузии атома. Кинетика процесса отжига — почти первого порядка, как это должно быть для реакции близко расположенных вакансий и внедренных атомов<sup>33, 38</sup>. Однако авторы<sup>35</sup> обнаружили, что эта стадия протекает в материале, легированном сурьмой, существенно по-другому, чем в *N*-германии с мышьяком. При этом, в последнем случае, подвижность в области примесного рассеяния восстанавливается на этой стадии отжига почти полностью, хотя восстановление концентрации носителей только начинается. Такое поведение подвижности можно связать с образованием нейтральных (при низкой температуре) комплексов InAs<sup>+</sup>. Отрицательный заряд атома в междоузлии при низких температурах следует из модели Блаунта. При температуре отжига, когда уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны, по этой модели внедренный атом нейтрален и идет реакция  $\text{In}^0 + \text{As}^+ \rightleftharpoons \text{InAs}^+$  и  $\text{In}^0 + \text{Sb}^+ \rightleftharpoons \text{InSb}^+$ . В последнем случае равновесие

должно быть сдвинуто в сторону большой концентрации свободных атомов в междоузлиях (как показывают данные <sup>35</sup>).

Стадия II — отжиг вблизи 430° К. Энергия активации процесса составляет около 1,2 эв, что примерно соответствует энергии активации для диффузии вакансий. В образцах, легированных сурьмой, подвижность носителей заряда при низких температурах достигает иногда значений больших, чем до облучения, т. е. образование нейтральных комплексов идет и в этой стадии, например



Стадия может быть интерпретирована как результат диффузии вакансий к атомам в междоузлии и атомам доноров.

Стадия III — температуры отжига вблизи 530° К. Энергия активации  $(2,20 \pm 0,2)$  эв для материала, легированного мышьяком, и  $(2,5 \pm 0,3)$  эв для материала, легированного сурьмой. Кинетика процесса 2-го порядка. Стадию можно связать с диссоциацией комплексов  $(V-As^+)$  и  $(V-Sb^+)$ , а энергия активации должна соответствовать, приближенно, сумме энергии связи комплекса и энергии активации диффузии вакансий <sup>34, 38</sup>. Тогда для энергии связи вакансии с атомом As получается значение около 1 эв, а для Sb  $\sim 1,3$  эв.

Исходя из найденной авторами <sup>35</sup> энергии ассоциации, можно подсчитать число перескоков атома в междоузлии или вакансии при данной температуре за данное время отжига \*). Поскольку в стадиях I и II явно заметно взаимодействие компонент пары Френкеля с примесями, это число перескоков должно, по порядку величины, соответствовать среднему расстоянию  $l$  между радиационными дефектом и примесью (учитывая радиус захвата) \*\*). В случае стадии I, когда нейтральные внедренные атомы уходят к примесям, взаимодействие, определяющее захват, не кулоновское. Радиус захвата близок к постоянной решетки, а среднее расстояние, которое должен пройти атом в междоузлии до захвата примесью, велико. При этом требуемое число перескоков получается в  $10^2 - 10^3$  большим, чем рассчитанное на основании энергии активации 0,75 эв. Авторы полагают, что существует барьер  $R$  для аннигиляции пар Френкеля, и наблюдающуюся экспериментальную энергию активации  $E$  можно представить как  $E = E_m - R$ , где  $E_m$  — «истинная» энергия активации диффузии атома.

Полагая  $R$  равным 0,15 эв и вычисляя число перескоков по энергии активации диффузии  $E_m = E - R$ , авторы устранили расхождение.

Остается непонятным, как внедренный атом «чувствует» на больших расстояниях разницу в ионных радиусах атомов мышьяка и сурьмы (1,19 Å для  $As^+$  и 1,39 Å для  $Sb^+$ ).

Завершение некоторой стадии отжига соответствует «истощению» определенного механизма аннигиляции пар Френкеля и образованию комплексов с примесями. Поэтому завершению стадии I должна соответствовать ситуация, когда практически все внедренные атомы захвачены примесями (по крайней мере в германии, легированном мышьяком). Следующая стадия II не может происходить, как полагают авторы, после диссоциации комплексов  $InSb^+$  или  $InAs^+$ , так как скорость реакции определялась бы тогда скоростью этой диссоциации и была бы существенно различной в случаях  $As$  и  $Sb$ . На деле, видимо, в стадии II должны идти процесс диффузии вакансий к связанным внедренным атомам и анниги-

\*) Число перескоков  $n_j \approx 4v\tau - C \hbar T t$ , где  $v \approx 10^{13} \text{ см}^{-1}$ .  $E$  — энергия активации диффузии,  $T$  — температура отжига,  $t$  — время.

\*\*)  $l \approx 1/2 (N_d)^{-1/3} - r_t$ , где  $N_d$  — концентрация примесей,  $r_t$  — радиус захвата.

ляция пар Френкеля вблизи атомов примеси. При этом может частично происходить образование комплексов (вакансия + атом примеси), диссоциирующих в стадии III. Данная интерпретация не доказана окончательно и нуждается в проверке.

В работе Ишино и соавторов не изучалось влияние дислокаций (их плотность не контролировалась). Возможное одновременное воздействие дислокаций и примесей на процессы диффузии в полупроводнике затрудняет интерпретацию данных по отжигу дефектов. Желательно разделять влияние дислокаций и примесей, исследуя отжиг на заведомо бездислокационном материале с разными примесями и, наоборот, на материале с меняющейся плотностью дислокаций и постоянной (невысокой) концентрацией примесей.

Витовский, Машовец и Рывкин<sup>39</sup> изучали изотермический отжиг  $\gamma$ -радиационных дефектов на образцах с концентрацией сурьмы  $4 \cdot 10^{13}$  и  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при температурах  $120^\circ$  и  $200^\circ \text{ С}$ . В данном случае исследовалось уменьшение в ходе отжига концентрации отдельных энергетических уровней радиационного дефекта. Было показано следующее:

а) Концентрация уровней  $E_C = 0,2 \text{ эв}$ ,  $E_{V+} = 0,27 \text{ эв}$  и  $E_{V+} = 0,11 \text{ эв}$  уменьшается при отжиге с одной энергией активации, равной  $1,3 \pm 0,2 \text{ эв}$ , что совпадает с энергией активации II стадии отжига в работе<sup>35</sup> и, как указывалось, лишь незначительно превышает энергию активации для диффузии вакансий.

б) Основным механизмом отжига является биполярный, т. е. одновременное уменьшение концентрации донорного уровня  $E_C = 0,2 \text{ эв}$  или  $E_{V+} = 0,27 \text{ эв}$  и акцепторного  $E_{V+} = 0,11 \text{ эв}$ . Наряду с этим, наблюдается монополярный отжиг, как правило, донорных уровней, но иногда и акцепторных. Концентрация каких именно компонент дефекта уменьшалась монополярно во время высокотемпературного отжига зависела от того, происходил ли интенсивный монополярный отжиг уровня  $E_C = 0,2 \text{ эв}$  во время облучения. Этот отжиг шел частично в образцах с разной концентрацией доноров. Однако результаты Клиленда и соавторов<sup>40</sup> заставляют предполагать, что причиной различий были разные плотности дислокаций, не измеренные в работе Витовского и др.

в) Уже на ранних стадиях отжига при  $200^\circ \text{ С}$  образцов, перешедших в P-тип, уровень  $E_{V+} = 0,27 \text{ эв}$  изменялся на  $E_{V+} = 0,22 \text{ эв}$ . Когда после длительного отжига образец опять становился электронным, авторы, кроме того, обнаружили исчезновение уровня  $E_C = 0,2 \text{ эв}$  и появление уровня  $E_C = 0,13 \text{ эв}$ . Изменение положения уровней авторы связывают с перестройкой структуры дефекта. Надо отметить, что по модели Блаунта уровень  $E_{V+} = 0,27 \text{ эв}$  не связывается с ваканссией и имеет акцепторный характер. Из общих соображений следует ожидать понижения акцепторных уровней вакансии, находящейся вблизи донорного атома. Поэтому уровень  $E_{V+} = 0,22 \text{ эв}$  можно интерпретировать как принадлежащий вакансии, близко расположенной к атому примеси.

## 6. О ВОЗНИКНОВЕНИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПИТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Несмотря на сложность явлений, обусловленных обсуждавшимися выше для случаев германия и кремния процессами взаимодействия дефектов с примесями, эксперименты по облучению полупроводников монознергетическими электронами вблизи порога возникновения дефектов дали новые интересные сведения о первичном процессе смещения атомов. Не останавливаясь на «пороговых» экспериментах, проведенных с Ge и Si и достаточно подробно описанных в литературе<sup>24, 10</sup>, мы кратко

рассмотрим последние данные, полученные за последние годы Р. Бойерлейном<sup>42</sup>, исследовавшим возникновение радиационных дефектов в ряде интерметаллических полупроводников. Как и в других работах<sup>21</sup>, в качестве параметра, особенно сильно изменявшегося вследствие появления дефектов, использовалась скорость объемной рекомбинации неравновесных носителей. Принципиальная схема экспериментов была показана на рис. 6. Приготовленные автором плоские образцы интерметаллических полупроводников имели  $P$  —  $N$ -переходы, полученные методом диффузии примесей и расположенные на малой (около 10 мк) глубине под плоской поверхностью, сквозь которую в кристалл проникал моноэнергетический пучок электронов, которому соответствует «первичный» ток  $I_s$ .

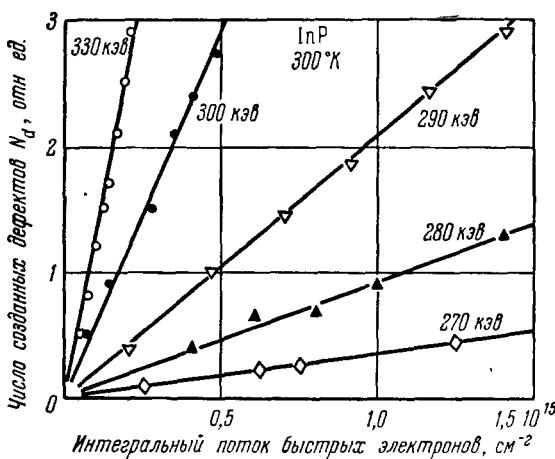


Рис. 11. Рост числа радиационных дефектов, влияющих на скорость рекомбинации в InP в зависимости от дозы облучения при разных энергиях электронов.

Ионизация быстрыми электронами приводит к возникновению вблизи  $P$  —  $N$ -перехода неравновесных носителей. О концентрации неравновесных носителей можно судить, измеряя ток короткого замыкания  $I_s$  между  $P$ - и  $N$ -областями.

В случае, если энергия быстрых электронов превышает порог возникновения дефектов, по мере возрастания интегральной дозы облучения отношение  $I_s/I_e$  будет уменьшаться. При достаточно больших, в сравнении с длиной диффузии носителей, толщине образца и глубине проникновения электронов и при условии, что дефекты достаточно устойчивы при температуре опыта, число  $N_d$  возникающих дефектов, являющихся центрами рекомбинации, пропорционально соответствующему приращению величины  $(I_s/I_e)^{-2}$ :

$$N_d \sim \Delta \left( \frac{I_s}{I_e} \right)^{-2}. \quad (5)$$

Примером типичных экспериментальных данных могут быть зависимости, изображенные на рис. 11, относящиеся к соединению InP. Интересным обстоятельством, обнаруженным Бойерлейном при анализе зависимостей отношения  $N_d/N_e$ , где  $N_e$  — интегральная доза электронов, от энергии электронов представляется существование для каждого из бинарных по-

лупроводников не одного, а двух пороговых энергий. Каждый из порогов естественно связать с процессом удаления из узлов решетки одной из двух компонент соединения. В случае атомов с большим различием в массах, таким, например, как у Р и In, не вызывает особых сомнений утверждение, что нижнему порогу — 110 кэв соответствует удаление из узлов атомов фосфора, в то время как порог, связанный с атомами индия, лежит вблизи 270 кэв.

В случае, центрального соударения электрона с энергией  $E$  с атомом, последнему передается энергия

$$T_m = 2 \frac{m}{M} E \left( \frac{E}{mc^2} + 2 \right) \quad (6)$$

или

$$T_m = \frac{560,8}{A} \varepsilon (\varepsilon + 2) [\text{эв}], \quad (7)$$

где  $A$  — атомный вес,  $\varepsilon = mc^2$ ,  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса атома,  $c$  — скорость света. Энергию ударного смещения атомов из узлов решетки  $E_d$  можно вычислить из этого выражения, подставив в него экспериментальное значение пороговой энергии электронов и известное значение  $M$  или  $A$ .

Полное число смещенных атомов, возникающих при прохождении электрона сквозь слой вещества толщиной  $d$ , можно вычислить из следующего выражения:

$$\frac{N_d}{N_e} = N_A \int_0^d \sigma (T_m, E_d) dx, \quad (8)$$

где  $N_A$  — концентрация атомов с массой  $M$  и  $T_m$  соответствует начальной энергии электронов  $E$ ; последнее выражение можно также записать как

$$\frac{N_d}{N_e} = N_A \int_{E_d}^{T_m} \frac{\sigma (T_m, E_d)}{-\frac{dT_m}{dx}} dT_m. \quad (9)$$

Пределы интегрирования взяты здесь в предположении, что в пределах слоя толщиной  $d$  электроны тормозятся до энергии ниже порога образования дефектов;  $T_m$  обозначает энергию, которую электрон с начальной энергией  $E_0$  может передать атому решетки. Согласно теории, развитой Ф. Зейтцем и Дж. Келером<sup>43</sup>, вблизи порога сечения образования дефектов  $\sigma$  можно считать линейной функцией разности  $T_m - E_d$ , т. е.  $\sigma \sim (T_m - E_d)$ . Производная  $-\frac{dT_m}{dx}$ , входящая в выражение для  $N_d/N_e$ , определяется дифференциальными потерями энергии электронами при торможении в веществе  $-\frac{dE}{dx}$  и изменением значения  $T_m$  с  $E$ :

$$-\frac{dT_m}{dx} = -\frac{dE}{dx} \frac{dT_m}{dE}. \quad (10)$$

На рис. 12 последнее соотношение использовано для определения порогов возникновения простых радиационных дефектов в соединении InP. Вместо обычного линейного масштаба по оси ординат использована шкала, пропорциональная квадратному корню отношения  $N_d/N_e$ . По оси абсцисс отложено произведение  $\varepsilon(\varepsilon + 2)$ , пропорциональное  $T_m$ . Левая кривая

соответствует удалению из узлов атомов фосфора. В примененных координатах начальный участок кривой соответствует линейному росту числа дефектов с  $T_m$ , и в пределах точности сделанных приближений возможна

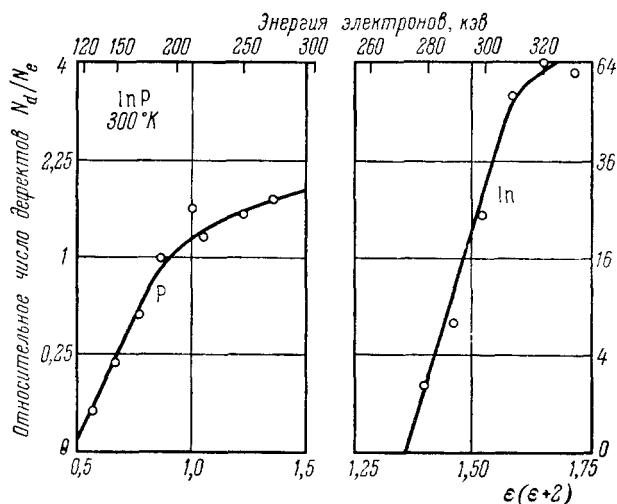


Рис. 12. Кривые, используемые для определения пороговых энергий удаления атомов P и In из узлов решетки соединения InP.

экстраполяция к нулю. При определении порога, соответствующего удалению атомов тяжелой компоненты, автор<sup>42</sup> вычитает часть, относящуюся к легкой компоненте. Это сделано, в частности, для кривой рис. 12.

Пороговые энергии возникновения радиационных дефектов в полупроводниках

Вещество	Si	Ge	GaAs		InP		InAs		InSb		ZnSe		CdS		Примечание
Смещаемый атом	Si	Ge	Ga	As	In	P	In	As	In	Sb	Zn	Se	Cd	S	
Пороговая энергия, кэВ	145— 173	355— 380	—228	273	270	110	277	236	247	286	238	325	290	115	
Энергия смещения, эВ	15,8	14,5	8,8	10,1	6,6	8,8	6,7	8,5	5,8	6,8	9,9	11,9	7,3	8,7	
Энергия самодиффузии		2,98	5,6	10,2	3,85	5,65			1,82	1,94					Данные об энергиях самодиффузии по 42
Ссылка на литературу	21, 42	21, 41	42		42		42		42				42		

Следует заметить, что этот прием вносит большую ошибку в определение верхнего порога, так как экстраполяция зависимости (10) в область энергий, значительно превышающих пороговую, не оправдана сделанными выше допущениями. Обнаруженное экспериментально хорошее совпадение с выражением (10) может определяться действием дополнительных

факторов, например, зависимостью значений  $\sigma$  от взаимной ориентации электронного пучка и осей кристалла<sup>44</sup>.

Результаты, полученные в работе Бойерлейна и некоторых других авторов, приводятся в таблице. Для того чтобы подчеркнуть разницу в энергиях, необходимых для «ударного» возникновения дефектов и для перемещения атомов путем термического возбуждения, в той же таблице приводятся в некоторых случаях энергии самодиффузии.

Возникновение более или менее устойчивых центров рекомбинации «радиационного» происхождения определяет стабильность в работе и срок службы полупроводниковых приборов, в частности, счетчиков частиц и квантовых генераторов с электронным возбуждением<sup>46</sup>.

Вопрос об устойчивости радиационных дефектов в полупроводниковых соединениях требует дальнейшего исследования, для которого в первую очередь необходимы кристаллы с воспроизводимыми свойствами. Предварительные данные, относящиеся к InSb и GaAs, показывают, что большая доля возникающих дефектов отжигается при комнатной температуре<sup>45</sup>.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Ramdas, H. Y. Fan, *J. Phys. Soc. Japan* 18, Suppl. 2, 33 (1963).
2. B. C. Вавилов, А. Ф. Плотников, *J. Phys. Soc. Japan* 18, Suppl. 3, 230 (1963).
3. H. Y. Fan, A. K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* 30, 1127 (1959).
4. B. C. Вавилов, А. Ф. Плотников, В. Д. Ткачев, *ФТТ* 4, 3446 (1962).
5. В. Д. Ткачев, А. Ф. Плотников, В. С. Вавилов, *ФТТ* 5, 3575 (1962).
6. А. Ф. Плотников, В. Д. Ткачев, В. С. Вавилов, *ФТТ* 4, 3575 (1962).
7. В. Д. Ткачев, А. Ф. Плотников, В. С. Вавилов, *ФТТ* 5, 3188 (1963).
8. Б. Болтакс, *Диффузия в полупроводниках*, М., Физматгиз, 1961, стр. 264.
9. C. Fuller, J. Ditzelberg, *J. Appl. Phys.* 28, 40 (1957).
10. B. C. Вавилов, *Действие излучения на полупроводники*, М., Физматгиз, 1963.
11. G. Bemsky, B. Szimansky, K. Wright, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 1 (1963).
12. E. M. Peill, *J. Appl. Phys.* 32, 1048 (1961).
13. B. C. Вавилов, И. В. Смирнова, В. А. Чапин, *ФТТ* 4, 1128 (1962).
14. G. Watkins, J. Corbett, R. Walker, *J. Appl. Phys.* 30, 1198 (1959) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», под ред. Н. А. Пенина, М., ИЛ, 1962, стр. 339, 350).
15. И. В. Смирнова, В. С. Вавилов, В. А. Чапин, *ФТТ* 4, 3373 (1962), *J. Phys. Soc. Japan* 18, Suppl. 3, 136 (1963).
16. E. M. Peill, *Phys. Rev.* 119, 1222 (1960).
17. D. Hill, *Phys. Rev.* 114, 1414 (1959).
18. G. Bemski, W. Augustiniak, *Phys. Rev.* 108, 645 (1957).
19. Г. Н. Галкин, В. М. Маловецкая, В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, *ФТТ* 4, 1969 (1962).
20. D. Roberts et al., *Nature* 180, 665 (1957).
21. J. Loferski, P. Rapaport, *Phys. Rev.* 111, 432, (1958).
22. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, *ФТТ* 3, 985 (1961).
23. К. Марк-Горовиц, в сб. «Полупроводниковые материалы», М., ИЛ, 1954, стр. 62.
24. Труды конференции по действию излучений на полупроводники, *J. Appl. Phys.* 30(8), (1959).
25. И. Н. Акимченко, В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, *ФТТ* 5, 1417 (1962).
26. А. Ф. Плотников, В. С. Вавилов, Б. Д. Копыловский, *ИТЭ*, № 3, 183 (1962).
27. O. Curtis, J. Crawford, *Phys. Rev.* 124, 173 (1961).
28. O. Curtis, J. Crawford, *Phys. Rev.* 126 (4), 1342 (1962).
29. R. Logan, *Phys. Rev.* 101, 1455 (1956).
30. И. Н. Акимченко, В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, *ФТТ* (1964) (в печати).

31. W. Brown, W. Augustiniak, *J. Appl. Phys.* **30**, 1258 (1959).
  32. G. Bemski, *J. Appl. Phys.* **30**, 1195 (1959).
  33. T. Waite, *Phys. Rev.* **107**, 463, 471 (1957).
  34. A. B. Спицын, Л. С. Смирнов, *ФТТ* **4**, 3456 (1962).
  35. S. Ishinpo et al., *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1033 (1963).
  36. Н. Витовский, Б. Коноваленко, Т. Машовец, С. Рывкин, И. Ярошенский, *ФТТ* **5**, 1833 (1963).
  37. E. Воппн, *J. Appl. Phys.* **30**, 1218 (1959).
  38. Б. Я. Юрков, *ФТТ* **3**, 3563 (1961).
  39. Н. Витовский, Т. В. Машовец, С. М. Рывкин, *ФТТ* **6** (1964) (в печати).
  40. J. Celand et al., *Appl. Phys. Letts.* **2**, 113 (1963).
  41. Л. С. Смирнов, П. Я. Глазунов, *ФТТ* **1**, 1376 (1959).
  42. R. Baueglein, *Zs. Phys.* **176** (4), 498 (1963).
  43. F. Seitz, J. Koehler, *Solid State Phys.* **2**, 305 (1956).
  44. W. Kohn, *Phys. Rev.* **94**, 1409A (1954).
  45. L. Aukerman, *J. Appl. Phys.* **30** (8), 1239 (1959).
  46. Н. Г. Басов, О. В. Богданович, А. Г. Девятков, *ДАН СССР* **155**, 783 (1964).
-