

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

И. А. Аброян

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение		15
II. Исследование структурных нарушений		16
III. Изменение электрических свойств полупроводников при бомбардировке ионами		27
IV. Воздействие ионной бомбардировки на оптические и некоторые другие свойства полупроводников		42
V. Заключение		45
Цитированная литература		45

I. ВВЕДЕНИЕ

Торможение движущегося в веществе иона происходит в результате неупругих и упругих взаимодействий. В класс неупругих соударений выделяют те процессы, в которых кинетическая энергия иона (атома) передается непосредственно электронам мишени. Обусловленное возбуждением электронов изменение свойств полупроводников (ионно-электронная эмиссия, радиационная проводимость, ионoluminesценция) рассматривалось в ¹, и я не буду касаться этого вопроса в данном обзоре. К упругим, или, как их иногда называют, ядерным, столкновениям относят процессы передачи энергии от движущейся частицы атомам среды, не сопровождающиеся (непосредственно) возбуждением электронов. В результате упругих столкновений энергия иона расходуется на образование дефектов (смещение атомов из узлов кристаллической решетки) и генерацию фононов. Изменение физических свойств полупроводников при ионной бомбардировке, связанное с введением различных дефектов, и является предметом настоящего обзора.

Следует оговориться, что поведение радиационных дефектов, создаваемых в полупроводниках быстрыми электронами, нейтронами и легкими ядрами с энергией ~ 1 Мэв и выше, достаточно подробно (и регулярно) рассматривалось в ряде монографий и обзорных статьях (см., например, ²⁻⁵). Однако обобщенные в ²⁻⁵ результаты можно лишь с большой осторожностью, да и то не всегда, переносить на случай радиационного воздействия ионов с энергиями 1—100 кэв. Это связано в первую очередь с тем, что ионы, проникая лишь в поверхностный слой полупроводника, делают его неоднородным по толщине. Кроме того, хотя ионы создают радиационные дефекты, по-видимому, идентичные тем, которые образуются при облучении быстрыми нейтронами, окончательный эффект все равно может быть иным, ибо при ионной бомбардировке одновременно вводятся дефекты внедрения (сами бомбардирующие частицы). Малая глубина проникновения ионов приводит к изменению поверхностных

свойств полупроводника, в частности, к значительному изменению скорости рекомбинации носителей на поверхности, которое не существенно при использовании сильно проникающих излучений. Ограниченность пробега ионов может заметно сказаться и на последующей (после образования) судьбе радиационных дефектов, так как близость поверхности полупроводника безусловно способна повлиять на их отжиг. С другой стороны, одновременное введение в одну и ту же область кристалла радиационных дефектов и частиц бомбардирующего пучка также должно внести свой вклад в ход отжига, если возможно образование комплексов атом внедрения — радиационный дефект. Перечисление особенностей, присутствующих воздействию ионной бомбардировки на полупроводники, можно было бы продолжить, но я не буду сейчас этого делать, чтобы не дублировать во введении все то, что подробно и последовательно излагается в последующих разделах статьи.

При изучении влияния ионной бомбардировки на физические свойства полупроводников необходимо знать характер торможения частиц в веществе, пробеги и распределение по глубине внедрившихся частиц, количество и пространственное распределение радиационных дефектов и т. п. Теоретическое рассмотрение некоторых из указанных вопросов выполнено для аморфных сред Линдхардом с сотрудниками⁶⁻⁸. Методы расчета числа дефектов, создаваемых первично смещенными атомами, подробно изложены в^{2, 3, 5}. Влияние кристаллической решетки на движение ионов рассмотрено в обзорах^{9, 10} и в ряде теоретических работ (см., например, ^{11, 12}). Указанный круг вопросов в настоящей статье практически не обсуждается; при необходимости читателю предлагается обратиться к специальной литературе^{2, 3, 5-12} и др.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НАРУШЕНИЙ

1. В и д ы д е ф е к т о в

Простейшими дефектами, создаваемыми в кристаллах быстрыми ионами, являются дефекты Френкеля, т. е. выбитые из своих равновесных положений и переведенные в междоузлия атомы мишени и образовавшиеся при этом пустые узлы (вакансии). К точечным дефектам относятся также внедренные в полупроводник частицы первичного пучка, которые в общем случае могут «осесть» как в узлах, так и в междоузлиях решетки. Если добавить к этим несовершенствам антиизоморфный беспорядок (в веществе АВ атомы А попадают в подрешетку В или наоборот)¹³ и учесть возможность образования комплексов с участием радиационных дефектов (см., например, ⁴), список радиационных нарушений все еще окажется незавершенным.

Дело в том, что для большинства ионов существует такой диапазон скоростей, когда доля энергии, передаваемая атомам мишени, еще может заметно превышать пороговую энергию смещения в междоузлие, а средняя длина свободного пробега между столкновениями с образованием дефектов становится практически равной межатомному расстоянию. Это приводит к образованию разупорядоченных областей в кристалле, называемых обычно клиньями или пиками смещения². Непосредственно в процессе торможения иона могут возникать также тепловые клинья², представляющие собой «нагретые до высоких температур» небольшие объемы вещества, испытывающие затем резкое охлаждение. К макроскопическим радиационным дефектам следует отнести и обедненные зоны Зеегера — области, содержащие вакансии в количестве, значительно превышающем равновесное значение¹⁴⁻¹⁶.

С помощью электронной микроскопии действительно удается обнаружить в облученных ионами полупроводниках маленькие разупорядоченные области диаметром в несколько десятков ангстрем¹⁷⁻¹⁹. По мере увеличения дозы, т. е. полного числа ионов N , упавших на поверхность мишени, количество таких областей возрастает. При достаточно больших N они могут перекрыться, создав сплошной разупорядоченный слой вблизи поверхности, который, по-видимому, является аморфным^{17, 19}.

С другой стороны, известны эксперименты, результаты которых указывают на возможность обратного процесса — кристаллизации аморфных пленок. Авторы²⁰ наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа, что ионы ксенона создавали в аморфных пленках германия кристаллические области, линейные размеры которых возрастали с увеличением энергии (в диапазоне 20—100 кэв) от ~ 250 до 350 Å. По мнению авторов²⁰, кристаллизация происходит в клиньях смещения при их взаимодействии с одновременно возникающими тепловыми клиньями. Отсутствие эффекта при бомбардировке ионами с $E < 20$ кэв связывается с тем, что в этих случаях энергия, вносимая в микрообласть мишени падающей частицей, оказывается меньше энергии активации для процесса кристаллизации.

Как уже упоминалось выше, ионная бомбардировка приводит к множественному образованию точечных дефектов Френкеля, сравнительно недалеко расположенных друг от друга, или даже к возникновению разупорядоченных областей. Поэтому при не слишком низких температурах, когда дефекты способны мигрировать, их коагуляция может приводить к возникновению дислокаций. Образование дислокаций наблюдалось в работе¹⁷ при отжиге германия, облученного ионами O^- , и в работе²¹ при бомбардировке монокристаллов кремния ионами бора с энергией 60 кэв. Как оказалось²¹, дозы $N = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ достаточно для увеличения плотности дислокаций (их выявление производилось химическим травлением) от $5 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Появление дислокаций при кристаллизации аморфных слоев кремния, созданных ионами неона, кремния, фосфора и бора с энергиями 10—90 кэв, было зарегистрировано также в работе¹⁹.

Специфика ионной бомбардировки состоит еще и в том, что при достаточно больших дозах может происходить образование новых фаз^{19, 22}. В связи с этим следует указать на возможность синтеза полупроводниковых соединений, осуществленную в²³ при бомбардировке пленок теллура толщиной 0,1 мкм ионами кадмия с энергией 5—15 кэв. Полученные слои имели дырочную проводимость (избыток теллура), спектры оптического поглощения и фотопроводимости были характерны для CdTe. Облучение полупроводников ионами газов также способно приводить к образованию новых фаз — пузырьков газа, в которые собираются внедренные частицы^{24, 25}.

2. Методы и результаты исследования структурных нарушений

Наиболее часто для изучения радиационных дефектов, образовавшихся в твердых телах при облучении ионами, применяют электронную микроскопию и дифракцию быстрых или медленных электронов.

Использование электронного микроскопа позволяет не только контролировать рельеф поверхности, подвергнутой ионной бомбардировке, но и изучать (при работе с тонкими слоями полупроводника) образование и поведение различных дефектов, размеры которых достигают нескольких десятков ангстрем^{17-20, 24-26, 173-176}. Полученные в этих экспериментах

наиболее интересные результаты (кроме упоминавшихся выше) сводятся к следующему.

Размеры разупорядоченных областей, создаваемых в германии ионами O^- с энергией 100 кэв, оказались по данным Парсонса¹⁷ зависящими от температуры образца во время облучения (рис. 1). Согласно Парсонсу, увеличение размеров этих областей при понижении температуры связано с ускорением процесса охлаждения в тепловых клиньях, которые вместе с обедненными зонами Зеегера считаются ответственными за образование

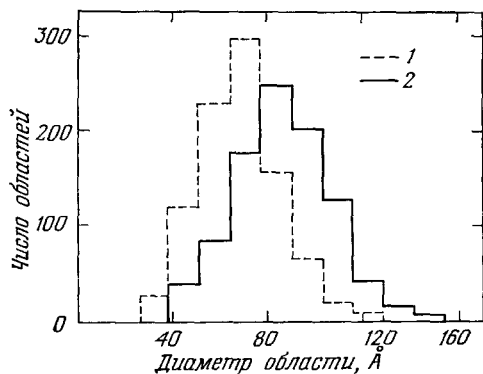


Рис. 1. Распределение разупорядоченных областей в германии по размерам.

Бомбардировка производилась при температурах образца: 1—300° К; 2—30° К (по данным¹⁷).

разупорядоченных районов *). Если бомбардировку осуществлять при температуре 320° С ($N \approx 1 \times 10^{15}$ ионов/см², плотность потока $10^{10} - 10^{12}$ ионов/см²сек), то разупорядоченных областей вообще не появляется. Очевидно, что если даже в этом случае и образуются указанные области, быстро происходит их эпитаксиальная кристаллизация на окружающей решетке. При нагреве мишени до $T > 320^\circ \text{C}$ созданные в результате низкотемпературного облучения разупорядоченные области исчезают. Однако в тех участках мишени, где ее толщина сравнительно велика (имеется монокристаллический подслон, не затронутый ионной бомбар-

дировкой), появляются дислокационные петли, число и размеры которых постепенно уменьшаются в процессе отжига за счет миграции вакансий. Отсутствие дислокаций на тонких участках мишени естественно связать с быстрой диффузией избыточных вакансий, имевшихся в разупорядоченных областях, к обеим поверхностям кристалла (облучавшейся и обратной), которые являются прекрасными стоками.

Структура разупорядоченных областей в германии исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии авторами¹⁷³.

По данным^{19, 174, 175} отжиг слоев кремния, переведенных в аморфное состояние бомбардировкой ионами Ne^+ , P^+ , Si^+ , B^+ и Au^+ с энергией 10—90 кэв, также приводил к образованию дислокаций в процессе кристаллизации, причем размеры дислокационных петель увеличивались в температурном диапазоне 700—850° С. В образцах, облученных ионами B^+ , после прогрева в течение 4 час при $T = 800^\circ \text{C}$ наблюдалось осаждение бора. Появление и рост дислокационных петель в процессе высокотемпературного отжига наблюдалось также в слоях арсенида галлия, предварительно разрушенных ионами неона¹⁷⁶.

Применение дифракции быстрых электронов для массивных монокристаллов (на отражение) показало, что когда бомбардировка ведется при температурах $T \leq 100^\circ \text{C}$, по мере увеличения дозы приповерхностный слой мишени становится все менее и менее совершенным и, наконец, при достаточно высоких дозах делается полностью аморфным²⁸⁻³⁴. В некоторых случаях^{29, 33} получались поликристаллические слои. Объектами исследования в указанных работах являлись кремний²⁸⁻³⁰, германий^{31, 32} теллурид кадмия³³ и алмаз³⁴. Отжиг дефектов по изменению электроно-

*) Следует указать, что в недавно опубликованной работе²⁷ предлагается другой механизм образования разупорядоченных областей.

грамм изучался в работах ^{28, 30}. Согласно ²⁸, прогрев предварительно облученного ионами гелия кремниевого образца при температуре 850° С в течение часа приводит лишь к частичному отжигу дефектов. По данным ³⁰ для полного восстановления структуры Si, разрушенной ионами фосфора, необходимы температуры выше 900° С.

Метод съемки электронограмм на отражение при изучении дефектов, вносимых ионной бомбардировкой, обладает тем существенным недостатком, что дающие дифракционную картину электроны содержат информацию о состоянии лишь очень тонкого поверхностного слоя, толщина которого, как правило, значительно меньше глубины проникновения ионов с энергиями ≈ 10 кэв и выше. В связи с этим и рядом других причин в последние годы многие исследователи обратились к изучению электронограмм на просвет, получаемых при прохождении быстрых электронов через приготовленные травлением тонкие края массивных монокристаллов ^{17, 19, 177} или через свободные пленки ^{20, 35, 178}. Как показали исследования, при достаточно больших дозах на электронограммах с участков, насквозь простреливаемых ионами, содержатся только диффузные кольца, соответствующие аморфному состоянию вещества мишени. При бомбардировке германия ионами Ag⁺ с энергией 50 кэв ³⁵ и O⁻ с $E = 100$ кэв ¹⁷ переход в аморфное состояние наблюдался при дозах $N \sim (1-5) \times 10^{14}$ ионов/см². Примерно такие же дозы требовались и для аморфизации кремния при облучении ионами Ne⁺, P⁺, Si⁺ с энергиями 20—90 кэв ¹⁹. Детально зависимость дозы, необходимой для аморфизации кремния, от заряда ядра бомбардирующей частицы исследовалась Гусевым с сотрудниками ¹⁷⁷. Согласно ¹⁷⁷, при изменении Z_1 от 3 до 83 количество ионов с начальной энергией 30 кэв, требуемое для перевода поверхностного слоя в аморфное состояние, уменьшается при комнатной температуре от $6 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{14}$ см⁻². Вопрос о том, обусловлен ли переход в аморфное состояние перекрытием разупорядоченных областей или накоплением точечных дефектов Френкеля, к настоящему времени окончательно не выяснен (ср. ^{177, 178}). Отжиг аморфизированного ионной бомбардировкой кремния изучался в работе ¹⁹. Было установлено, что прогрев в течение 1 часа при температуре 650° С приводит к эпитаксиальной рекристаллизации аморфного слоя на нижележащих слоях Si, не поврежденных бомбардировкой. Рекристаллизовавшиеся слои были текстурированы. В тех случаях, когда образец был тонким и простреливался насквозь (не было монокристаллической подложки), отжиг давал поликристаллическую структуру.

Дифракция медленных электронов применялась в основном для анализа структуры поверхностного слоя полупроводников при использовании чередующихся циклов катодного распыления и прогревов в высоком вакууме для получения атомно-чистых поверхностей (см., например, ³⁶⁻⁴²). Согласно этим исследованиям *), бомбардировка сравнительно медленными ионами ($E \sim 100-500$ эв) приводит к аморфизации поверхностного слоя, однако даже кратковременный отжиг при $T = 400-550^\circ$ С восстанавливает дифракционную картину. Установлено ³⁸, что ионная бомбардировка в сочетании с отжигом дает такую же дифракционную картину, как и поверхности скола после прогрева в высоком вакууме. Основные результаты экспериментов, выполненных с применением дифракции медленных электронов, обобщены в обзоре ⁴². Поэтому далее мы остановимся лишь на работе Джекобсона и Венера ⁴¹, которыми было проведено подробное количественное изучение образования и отжига

*) Объектами исследований являлись германий, кремний и полупроводниковые соединения Al_{III}Ву.

дефектов, созданных в германии ионами аргона при комнатной температуре. Авторы работы ⁴¹ нашли, что интенсивность I какого-либо пика на дифракционной картине после облучения дозой N выражается через исходную интенсивность этого же пика I_0 формулой

$$I = I_0 \exp(-2\bar{a}N), \quad (1)$$

где \bar{a} — средняя площадь нарушений в поверхностном слое в расчете на один ион. Полученная в работе ⁴¹ зависимость I/I_0 представлена

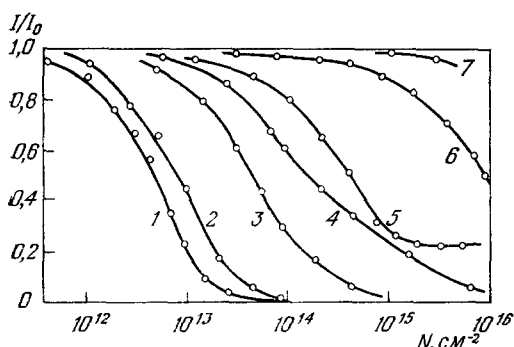


Рис. 2. Изменение интенсивности дифракционных рефлексов при увеличении дозы облучения.

Энергии ионов аргона в эв равны: 1—1000; 2—500; 3—250; 4—100; 5—50; 6—20; 7—10 (по данным ⁴¹).

тем более высокая температура, чем выше были доза или энергия ионов. Выделение внедренного в германий аргона происходило при тех же температурах, что и восстановление дифракционной картины, впрочем такая корреляция вряд ли является неожиданной.

Осуществление экспериментов по дифракции медленных электронов технически представляет собой довольно сложную задачу. С другой стороны, применение дифракции быстрых электронов для анализа радиационных нарушений, как указывалось выше, также не всегда удобно и целесообразно. В дополнение к этому при работе с интенсивным пучком быстрых электронов последние могут менять состояние исследуемого объекта, что и наблюдалось в работах ^{20, 35}. Эти изменения, по-видимому, в первую очередь связаны с разогревом мишени электронным пучком. Однако не исключено, что заметный вклад в наблюдавшийся эффект способны внести образование дефектов *) (например, по механизму, предложенному в работе ⁴³) или стимулированный электронным облучением отжиг.

В связи с этим представляет интерес описанный в работе ⁴⁴ метод изучения радиационных дефектов по угловым зависимостям вторичной

на рис. 2, а величины \bar{a} для ионов аргона разной энергии — в табл. I.

Видно, что чем выше энергия бомбардирующих ионов, тем меньше нужны дозы для разрушения поверхности. Интересно, что при $E < 50$ эв величины \bar{a} меньше площади, приходящейся на 1 атом на поверхности, т. е. не все падающие ионы в этом случае производят нарушения структуры. Пятнадцатиминутного прогрева при $T = 300 - 400^\circ \text{C}$ было достаточно для почти полного восстановления интенсивности пиков I , причем для этого процесса требовалась

Таблица I

Энергия ионов E , эв	Средняя площадь нарушений \bar{a} , см^2	Эквивалентное число поверхностных атомов
20	$7 \cdot 10^{-17}$	0,05
30	$7 \cdot 10^{-16}$	0,5
40	$1 \cdot 10^{-15}$	0,7
50	$1,4 \cdot 10^{-15}$	1
100	$2,6 \cdot 10^{-15}$	2
250	$8 \cdot 10^{-15}$	6
500	$4 \cdot 10^{-14}$	28
1000	$7 \cdot 10^{-14}$	50

*) Это в особенности относится к кристаллам с ионной связью (см. 2, 5, ⁴⁵).

электронной эмиссии. Идея метода состоит в использовании того факта, что структура зависимостей коэффициента вторичной эмиссии σ от угла падения первичного пучка электронов определяется совершенством приповерхностного слоя монокристалла. Достоинство предложенного в работе ⁴⁴ способа заключается в возможности изменения в широких пределах толщины зондируемого слоя путем изменения энергии электронов и диапазона углов падения. Использование импульсной методики измерений ⁴⁶ с автоматической записью кривых позволяет значительно уменьшить дозу электронов, необходимую для получения информации о структуре исследуемых объектов.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии σ от угла падения электронов с энергией 2 кэв на поверхность монокристалла германия ⁴⁴. Все кривые представлены в одинаковом масштабе, но сдвинуты для удобства одна относительно другой по оси ординат. Из графика видно, что по мере увеличения полного числа ионов калия, упавших на поверхность мишени (бомбардировка осуществлялась при комнатной температуре в направлении $\langle 110 \rangle$ частицами с энергией 6 кэв), структура функций $\sigma(\varphi)$ сглаживается и при $N = 2 \cdot 10^{14}$ ионов/см² угловая зависимость принимает вид, характерный для аморфных и поликристаллических мишеней. Прогрев образца при 650° К в течение 15 мин приводит к восстановлению первоначального вида кривой, что свидетельствует о полном отжиге радиационных дефектов. Недавно аналогичные исследования были выполнены также для арсенида галлия, бомбардируемого ионами кадмия ¹⁸⁹.

Эта же методика применялась в нашей лаборатории для исследования нарушений в германии, производимых ионами водорода. Оказалось, что при комнатной температуре необходимо направить на 1 см² поверхности кристалла $(2 - 5) \cdot 10^{16}$ ионов водорода с энергией 0,5—5 кэв, чтобы получить гладкую угловую зависимость $\sigma(\varphi)$. Таким образом, разрушающее воздействие ионов водорода примерно в 100 раз слабее по сравнению с ионами калия. Зато дефекты, образовавшиеся в кристалле при бомбардировке ионами водорода, оказались значительно более устойчивыми *) — даже двухчасовой прогрев при 800—850° С не привел к полному восстановлению первоначального вида кривых $\sigma(\varphi)$. Интересно, что облучением германия ионами водорода с энергией меньше 180 эв также удастся сгладить кривую $\sigma(\varphi)$, хотя радиационные дефекты столь медленными ионами, по-видимому, почти не образуются. Особенность бомбардировки частицами с малой энергией проявляется и в том, что прогрев в вакууме полностью возвращает кривую $\sigma(\varphi)$ к исходному виду.

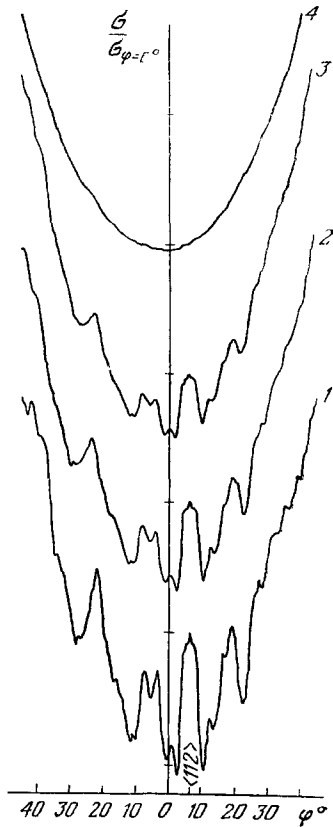


Рис. 3. Зависимости $\sigma/\sigma_{\varphi=0^\circ}$ от угла падения электронов ⁴⁴.

Доза (ионов/см²): 1—0; 2— $1,2 \times 10^{13}$; 3— $4 \cdot 10^{13}$; 4— $2 \cdot 10^{14}$

*) Имеются в виду нарушения, возникающие в сильно поврежденных слоях; подробнее см. ниже.

В работе ⁴⁷ было предложено использовать для изучения структуры приповерхностного слоя твердых тел присущую монокристаллам немонотонность угловых зависимостей вторичной эмиссии при бомбардировке ионами. В применении к радиационному разрушению кристаллов идея этого метода заключается в контролировании вида угловой зависимости коэффициента вторичной эмиссии и может быть легко понята из рис. 4. Разрушение монокристаллов Ge, Si, GaAs и InSb ионами неона, аргона, криптона и ксенона изучалось таким методом в работах ^{48-51, 179, 180}. Обнаружено, что минимальная температура мишени T_K , при которой

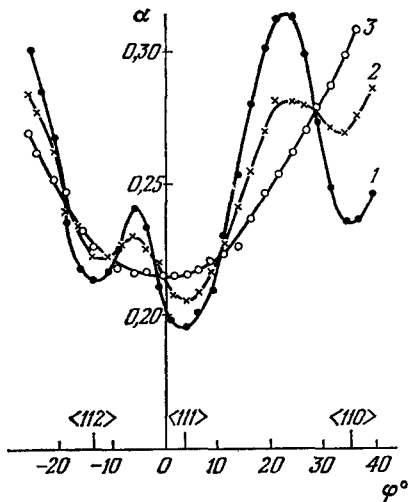


Рис. 4. Зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии германия от угла падения ионов ксенона с энергией 10 кэВ.

Плотность первичного ионного тока $j = 8$ мка/см². Температура мишени равна: 1—611° К; 2—604° К; 3—593° К.

угловые зависимости коэффициентов вторичной эмиссии еще не отличаются от кривых, полученных для совершенного монокристалла, является функцией массы бомбардирующих частиц ^{48, 49} и плотности их потока ⁵⁰.

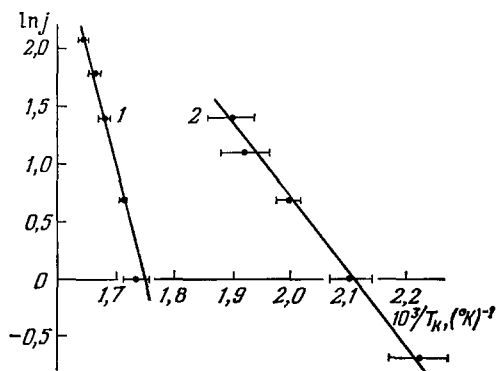


Рис. 5. Зависимости логарифма плотности ионного тока j от обратной величины температуры T_K .

Величина j менялась в пределах 0,5—8 мка/см². 1 — ксенон ⁵⁰; 2 — водород.

Авторами ⁵⁰ было показано, что при использовании постоянно действующего ионного пучка для установившихся состояний мишени логарифм плотности первичного ионного тока j должен быть линейной функцией обратной температуры T_K^{-1} , причем тангенс угла наклона прямой $\ln j (1/T_K)$ определяется энергией активации ΔE удаления наиболее устойчивых дефектов, введенных ионной бомбардировкой. Это иллюстрируется графиками, построенными на рис. 5. Для германия энергии активации оказались равными $1,8 \pm 0,3$ эв и $0,6 \pm 0,2$ эв для ионов ксенона и водорода соответственно. Значительная разница в энергиях активации показывает, что по крайней мере в одном из двух случаев свойства наиболее устойчивых дефектов определяются сортом бомбардирующих частиц. Опытами, выполненными автором совместно с Беляковым и Цехновичером, было установлено, что при 20° С для аморфизации поверхностного слоя германия и кремния требуется при бомбардировке ионами водорода и гелия с энергией ~ 3 кэВ ($2-5$) $\cdot 10^{16}$ ионов/см². Отжиг предварительно разрушенных образцов в течение 2—3 час при 800—850° С не приводит к полному восстановлению структуры. В то же время отжиг кристаллов, разрушенных ионами ксенона, завершается уже при $T \leq 350^\circ$ С. Следует отметить, что если производить бомбардировку ионами гелия или водорода при $T > T_K$, то увеличение дозы до

$\sim 1 \cdot 10^{18}$ ионов/см², т. е. на два порядка, не вызывает заметного изменения угловых зависимостей. Отсюда ясно, что «неотжигаемые» нарушения не являются дефектами, создаваемыми непосредственно тормозящимся ионом. Очевидно, что устойчивые дефекты возникают лишь в том случае, когда концентрация радиационных дефектов или внедренных атомов станет достаточно велика для образования каких-то сложных нарушений структуры. Такими дефектами могут быть, например, комплексы (ассоциации) с участием внедренных ионов, вакансий, выбитых в междоузлия атомов полупроводника, или даже более крупные образования — дислокации, пузырьки газа.

Катодное распыление ионами также чувствительно к структуре приповерхностных слоев мишени⁵²⁻⁵⁷. Это может быть обусловлено, например, тем, что при переходе от монокристаллического к аморфному состоянию меняется связь поверхностных атомов с твердым телом, а также исключается возможность фокусированных столкновений. Исследование температурных зависимостей коэффициента катодного распыления при различных плотностях ионного тока, как показано в работе⁵⁵, позволяет по графикам, аналогичным рис. 5, определить энергию активации отжига. Согласно⁵⁵, для германия, бомбардируемого ионами аргона с энергией 100—800 эв, величина ΔE составляет $1,15 \pm 0,2$ эв. Необходимо отметить, что изучать радиационное разрушение кристаллов и отжиг дефектов с помощью катодного распыления менее удобно, чем по ионно-электронной эмиссии, из-за большей сложности методики.

В последние годы была разработана и успешно применена к изучению дефектов, создаваемых ионной бомбардировкой в германии и кремнии, новая методика, позволяющая, в частности, определять местоположение внедренных атомов в кристаллической решетке^{58-63, 181-187}. Идея метода может быть легко понята из рис. 6, на котором изображено распределение по энергиям ионов гелия, рассеянных монокристаллом кремния на угол 150°. Начальные энергии ионов гелия были одинаковы и равны 1 Мэв, поэтому после резерфордского рассеяния на заданный угол энергия частицы должна зависеть от того, на каком ядре мишени произошло однократное рассеяние. На энергетическом спектре рис. 6 видны пики, соответствующие рассеянию на ядрах сурьмы, кремния, кислорода и углерода, сосредоточенных в тонком поверхностном слое монокристалла Si (ядра C и O входят в состав поверхностных загрязнений, ядра Sb были введены в Si ионной бомбардировкой). Сплошной спектр, простирающийся влево от пика Si, создается ионами гелия, испытавшими многократное или однократное рассеяние в глубине кристалла и потерявшими заметную долю своей энергии в неупругих столкновениях. Легко понять, что площадь, ограничиваемая каким-либо пиком, прямо пропорциональна числу рассеивающих ядер соответствующего сорта, «видимых» ионам гелия. Если для простоты рассмотреть квадратную решетку, образованную

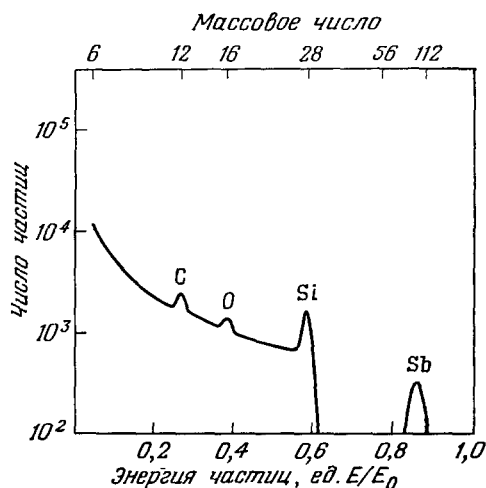


Рис. 6. Спектр ионов гелия, рассеянных монокристаллом кремния⁵⁸. Начальная энергия ионов He^+ $E_0 = 1$ Мэв.

атомами сорта А (рис. 7, а), то при бомбардировке в направлении $\langle 10 \rangle$ рассеяние может происходить лишь на атомах А левого ряда. Если же часть атомов А выйдет из узлов (рис. 7, б), то число рассеивающих центров возрастет и пропорционально ему увеличится площадь пика в энергетическом спектре отраженных частиц. (Для того чтобы атом вышел из тени, создаваемой предыдущими атомами кристалла, в условиях экспериментов^{58-63, 181-187} достаточно было сместить его от оси атомной цепочки на расстояние $\sim 0,2 \text{ \AA}$.) Если же в кристалл введены в качестве примеси атомы сорта В, то определить их местоположение в решетке можно, сравнивая энергетические спектры при облучении в разных направлениях. В частности, для случая, изображенного на рис. 7, в, пик от атомов сорта В будет отличен от нуля при бомбардировке в направлении $\langle 10 \rangle$ и равен нулю для облучения в направлении $\langle 11 \rangle$.

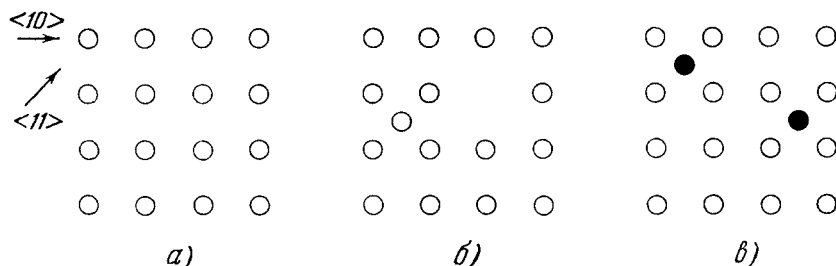


Рис. 7. Модели плоской квадратной решетки из атомов сорта А (○). а) решетка без дефектов; б) решетка с дефектами Френкеля; в) решетка, содержащая в междоузлиях примесные атомы сорта В (●).

Основные результаты, полученные в работах^{58-63, 181-187} при бомбардировке германия и кремния ионами Ga, As, Sb, In, Tl, P, Bi, Pb и Xe с энергиями $\sim 40 \text{ кэв}$, сводятся к следующему. При комнатной температуре каждый тяжелый ион смещает несколько тысяч атомов из узлов решетки *), благодаря чему около траекторий отдельных частиц создаются изолированные разупорядоченные районы. Согласно¹⁸¹, количество дефектов, создаваемых в кремнии ионами висмута, линейно растет с увеличением их энергии в диапазоне 20—225 кэв. При дозах $N \leq 10^{13} \text{ ионов/см}^2$, когда эти разупорядоченные районы еще не перекрываются, для восстановления решетки необходим отжиг при температурах 180°C для Ge и 260°C для Si. Увеличение дозы приводит к перекрытию ранее изолированных областей и росту температур, необходимых для восстановления структуры. При дозах $N \sim 10^{15} \text{ ионов/см}^2$, когда поверхностный слой становится аморфным, эти температуры достигают уже 380 и 570°C для германия и кремния соответственно. Результаты изохронного ($t = 10 \text{ мин}$) отжига кремния приведены на рис. 8. Из рисунка видно, что для уменьшения радиационного разрушения полупроводника следует проводить ионное легирование не при комнатной, а при повышенной температуре.

Уменьшение скорости накопления радиационных дефектов с ростом температуры, при которой производится внедрение, наблюдалось для кремния также авторами¹⁸²⁻¹⁸⁴. В работе¹⁸⁴ отмечается, кроме того, что

*) Напомним, что в данных опытах атом, отклонившийся от равновесного положения более чем на $0,2 \text{ \AA}$, уже регистрировался как смещенный атом. Но поскольку введение одного дефекта (например, вакансии) должно приводить к искажению решетки в его окрестности, регистрируемое в работах^{58, 61} число дефектов должно заметно превышать число атомов, смещенных из узлов непосредственно движущимися частицами.

степень беспорядка при постоянной дозе заметно зависит от плотности ионного тока. Так, например, при бомбардировке ионами бора снижение плотности тока от 2 до $0,2 \text{ мка/см}^2$ привело к уменьшению степени беспорядка в 3 раза (легирование осуществлялось при комнатной температуре, $N = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Скорость разрушения кристалла оказалась также функцией направления бомбардировки — при облучении вдоль оси $\langle 110 \rangle$ она примерно в два раза меньше, чем для неупорядоченного направления.

Локализация внедренных атомов в решетке зависит от многих параметров: сорта ионов, дозы, температуры, при которой производилось легирование, температуры отжига. Согласно ^{185, 186}, когда внедрение осуществляется при комнатной температуре, около 80% ионов висмута и таллия оседает в узлах, если доза не превышает 10^{13} см^{-2} . В случае больших доз $N \geq 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для перевода внедренных частиц в узлы решетки необходим дополнительный прогрев, если легирование производилось при $T \approx 20^\circ \text{C}$, причем оккупация узлов происходит одновременно с отжигом радиационных нарушений. Максимально возможного заполнения узлов внедренными атомами можно достигнуть также, бомбардируя кристаллы при температурах $350\text{—}450^\circ \text{C}$.

По-разному ведут себя атомы третьей и пятой групп периодической таблицы элементов. Доля пентавалентных атомов (As, Sb, Bi), занимающих узлы, достигает 75—90% и не зависит от дозы в интервале $10^{13} \leq N \leq 10^{15} \text{ см}^{-2}$, если структура решетки во время легирования сохраняется. С другой стороны, по данным ^{62, 186, 187} при облучении нагретого до $350\text{—}450^\circ \text{C}$ кремния ионами трехвалентных элементов (Ga, In, Tl) внедренные атомы располагаются приблизительно равновероятно в узлах и нормальных междоузлиях, лежащих вдоль рядов $\langle 111 \rangle$. В процессе отжига при $T > 450^\circ \text{C}$ число трехвалентных атомов в узлах падает, а в междоузлиях соответственно растет, причем междоузельные атомы III группы, по-видимому, являются в Si донорами, а не акцепторами (см., например, ¹⁹³).

Более сложное поведение атомов III группы связывают ¹⁸⁹, в частности, с возможностью обмена местами между атомом замещения и атомом основного вещества, находящимся в междоузлии. Интересно, что количество трехвалентных атомов, оккупировавших узлы решетки, может быть изменено путем введения в кристалл пентавалентных атомов (последовательность бомбардировки не имеет значения) ¹⁸⁷. Так, например, при облучении кремния ионами мышьяка и таллия 50% атомов Tl занимает узлы, если $N_{\text{As}} = N_{\text{Tl}}$. Для $N_{\text{As}} = 6N_{\text{Tl}}$ в узлах решетки оказывается уже 75% трехвалентных атомов.

В табл. II приведены сведения о локализации в Ge и Si внедренных ионной бомбардировкой атомов, взятые из ⁶³. Видно, что все примеси, кроме индия, ведут себя в германии и кремнии примерно одинаково, 80—90% всех внедренных атомов Sb, Bi, Sn и Pb могут быть переведены в узлы решетки. Количество атомов Tl, занимающих узлы и нормальные

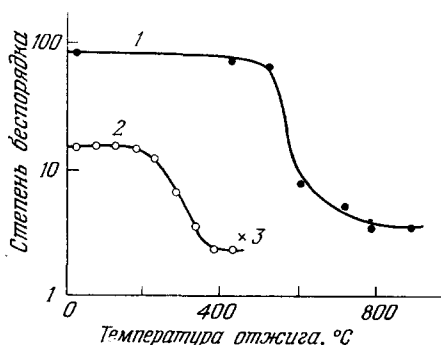


Рис. 8. Изменение степени беспорядка, созданного в решетке кремния ионами Sb^+ , в процессе отжига.

1, 2 — легирование производилось при 25°C ; 3 — легирование производилось при 450°C . Дозы (ионов/см²) составляли: 1— $4,5 \cdot 10^{14}$; 2— $1,1 \cdot 10^{13}$; 3— $3 \cdot 10^{14}$ ⁵⁸.

Таблица II

Сорт примеси	Процент атомов примеси, расположенных вдоль ряда				Сорт примеси	Процент атомов примеси, расположенных вдоль ряда			
	Ge, $\langle 111 \rangle$	Ge, $\langle 110 \rangle$	Si, $\langle 111 \rangle$	Si, $\langle 110 \rangle$		Ge, $\langle 111 \rangle$	Ge, $\langle 110 \rangle$	Si, $\langle 111 \rangle$	Si, $\langle 110 \rangle$
Sb	90	85	89	87	Tl	65	35	84	46
Bi	76	80	87	86	Sn			92	96
In	75	75	52	25	Pb	87	85		

междуузлия на пересечении рядов $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, приблизительно равны. Это же характерно и для атомов In в Si. В то же время в германии в узлах удается сосредоточить 75% всех атомов индия.

К сожалению, описанный выше метод исследования обладает тем недостатком, что для проведения надежных измерений требуются большие дозы зондирующих ионов — $\sim 6 \cdot 10^{15}$ ионов/см². (Напомним, что по нашим данным для аморфизации поверхностного слоя ионами гелия с энергией 3 кэв необходимо всего 10^{16} частиц на 1 см².) Наблюдавшееся отсутствие изменений в энергетических спектрах рассеянных частиц в процессе эксперимента⁵⁸ объясняется, по-видимому, лишь тем, что при использовании быстрых ионов с энергией 1 Мэв радиационные нарушения сконцентрированы в конце пробега, т. е. далеко от поверхности кристалла.

Если примесные атомы являются радиоактивными, то их локализация в решетке может быть определена при изучении углового распределения выходящих из монокристалла α -частиц, электронов или позитронов. В этом случае используется то обстоятельство, что вследствие эффекта теней (см., например,⁶⁴) для легких положительных частиц, вылетевших из узлов кристаллической решетки, будут наблюдаться минимумы выхода в направлении атомных цепочек. Для электронов картина противоположна. Этот метод использовался, в частности, авторами⁶⁵ при определении локализации атомов иттербия, введенных в монокристалл Si ионной бомбардировкой. Были обнаружены минимум выхода β -электронов в направлении $\langle 110 \rangle$ и пик в направлении $\langle 111 \rangle$. Это свидетельствует о том, что атомы Yb¹⁷⁵ располагаются в ряду $\langle 111 \rangle$, но вне ряда $\langle 110 \rangle$.

Эффект теней использовался также для исследования с помощью так называемых протонограмм аморфизации и отжига полупроводников (см., например,⁶⁶).

Следует отметить, что чувствительность описанных методов к обнаружению дефектов может быть значительно повышена, если направлять зондирующий пучок и проводить детектирование рассеянных частиц вдоль низкоиндцированных направлений^{190, 60, 191}. В этом случае выполняются условия каналирования для первичных ионов и условия затенения для частиц, рассеянных на большой угол на атомах решетки, благодаря чему существенно подавляется вклад в сигнал детектора от ионов, рассеянных на упорядоченной части кристалла.

Дифракция рентгеновских лучей также может быть использована для изучения дефектов, создаваемых ионной бомбардировкой. Примером таких экспериментов является работа¹⁹², авторы которой установили, в частности, что хотя толщина слоя, разрушенного в алмазе ионами лития с энергией 40 кэв, составляет примерно 0,6 мкм, упругие напряжения кристаллической решетки простираются вглубь кристалла на расстояния ~ 180 мкм.

III. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ БОМБАРДИРОВКЕ ИОНАМИ

Основным результатом облучения полупроводников ионами является введение различного рода дефектов в приповерхностный слой мишени, толщина которого определяется глубиной проникновения бомбардирующих частиц. Эти дефекты в общем случае могут служить как поставщиками подвижных носителей заряда (донорами или акцепторами), так и центрами рассеяния, рекомбинации и захвата носителей. Поэтому в результате бомбардировки изменяется не только электропроводность приповерхностного слоя, но и ряд других электрофизических свойств полупроводника. Причем в ряде случаев действие дефектов может распространяться далеко за пределы слоя, обработанного ионами. Это имеет место, например, в явлении радиационной проводимости, когда диффузионная длина носителей тока в полупроводнике заметно превышает глубину проникновения ионов.

1. Создание $p-n$ -переходов ионной бомбардировкой

Работы по изучению взаимодействия ионов с полупроводниками были в значительной степени стимулированы, с одной стороны, необходимостью повышения радиационной устойчивости полупроводниковых приборов, а с другой стороны — надеждами (уже частично оправдавшимися) на то, что с помощью ионного легирования удастся создать полупроводниковые устройства более совершенные, чем те, которые получают методом диффузии или сплавления. Ниже мы остановимся на тех преимуществах, которыми обладает ионное легирование по сравнению с другими способами изготовления $p-n$ -переходов.

Метод ионного легирования удобен прежде всего тем, что использование пучка заряженных частиц позволяет управлять процессом изготовления полупроводниковых приборов с помощью электрических и магнитных полей. Действительно, пучок можно перемещать по поверхности мишени, менять его поперечные размеры и форму. Контролируя величину ионного тока и время бомбардировки, можно вводить в полупроводник строго определенные количества легирующей примеси, причем использование масс-сепараторов обеспечивает высокую химическую чистоту технологического процесса. При этом необходимо иметь в виду, что облучаемая поверхность должна быть свободна от макроскопических «непростреливаемых» загрязнений⁶⁷, ибо в противном случае после нанесения контактов появятся участки, шунтирующие переход. Желательно также, чтобы поверхность не содержала адсорбционного покрытия или других загрязнений, так как их атомы будут «вкочлачиваться» первичными частицами в глубь полупроводника, в результате чего могут измениться электрофизические свойства приповерхностного слоя (рис. 9). Иногда, однако, на поверхности полупроводника умышленно создают инородную пленку, например защитную пленку SiO_2 , через которую и осуществляют ионное легирование^{21, 69-71}. Распределение частиц, внедренных в полупроводник ионной бомбардировкой (см., например, обзор¹⁰), отличается от распределения примесей, введенных при диффузии или сплавлении. Причем, изменяя энергию бомбардирующих частиц и ориентацию пучка относительно кристаллографических осей монокристаллической мишени, можно управлять не только глубиной внедрения, но и профилем распределения примесей. Одновременно с этим будет изменяться полное число^{2, 72, 73} и распределение по глубине радиационных дефектов.

Достоинство ионного легирования состоит также в том, что при бомбардировке удастся вводить в полупроводник такие примеси, которые нельзя по тем или иным причинам (низкие коэффициенты диффузии, малая растворимость и т. д.) ввести иным способом. Так, например, авторам ⁷⁴ не удалось конвертировать *p*-Si в *n*-тип ни диффузией, ни вплавлением натрия. В то же время бомбардировка ионами натрия приводила к образованию у поверхности слоя *n*-типа, причем могла быть достигнута концентрация активных центров (доноров) $\sim 10^{20}$ см⁻³. Интересно, что атомы натрия, внедренные в кремний ионной ионной бомбардировкой, проникают по ⁷⁴ за 1 час при $T = 600^\circ \text{C}$ на такую же глубину, на которую удается

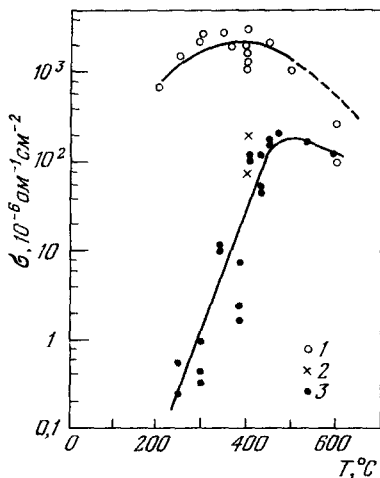


Рис. 9. Зависимость проводимости легированного слоя от температуры монокристалла кремния во время бомбардировки.

$E = 8$ кэв, грань (110), $j = 0,3$ мка/см² для Na⁺, $j = 3$ мка/см² для Cs⁺. 1 — $p \approx 10^{-8}$ тор, мишень предварительно прогревавалась, Na⁺; 2 — $p \approx 10^{-8}$ тор, Na⁺; 3 — $p \approx 10^{-8}$ тор, Cs⁺.

их ввести при диффузии из расплава ($T = 800^\circ \text{C}$) за одну неделю! Столь существенные различия в коэффициентах диффузии и в электрической активности атомов, внедряемых различными способами, авторы ⁷⁴ объясняют следующим образом. При ионной бомбардировке значительная доля атомов, затормозившись, останавливается в междоузлиях (в связи с этим см. ⁷⁵). В таком положении атом натрия дает мелкий донорный уровень, причем коэффициент диффузии по междоузлиям сравнительно высок. Если же пытаться ввести натрий термодиффузией или вплавлением, то в этом случае (условия близки к равновесным) его атомы будут перемещаться по вакансиям (малая скорость диффузии); кроме того, атом натрия, находящийся в узле кристаллической решетки, является в кремнии электрически неактивным.

Согласно ⁷⁶, поведение азота в кремнии и германии также зависит от способа легирования. При диффузии азот проникает в решетку в виде молекул N₂, имеющих достаточно малые размеры и высокую энергию диссоциации. Молекулы электрически активных центров не дают. При ионной бомбардировке азот вводится в атомарном состоянии. Донорные центры, по мнению авторов ⁷⁶, образуются в результате перехода атомов азота в узлы кристаллической решетки. Переходы, полученные в ⁷⁶ при бомбардировке *p*-Si ионами азота с энергией ~ 60 кэв, имели после отжига ($T \geq 700^\circ \text{C}$) коэффициент выпрямления $\sim 10^5$ при 1 в.

Что касается примесей, которые сравнительно легко удастся вводить в полупроводник обычными способами, то и здесь ионное легирование обладает тем существенным преимуществом, что позволяет создавать концентрации, значительно превышающие предел растворимости при равновесных условиях. Это было замечено еще в 1957 г. Лэндером ⁷⁷, которому удалось ионной бомбардировкой получить в ZnO концентрацию водорода, в 10^5 раз большую равновесной (водород является донорной примесью с энергией активации 0,05 эв). Такого же перенасыщения кремния цезием удалось добиться Мак-Калдину и Уидмеру ⁷⁸ при создании слоев с электронной проводимостью путем бомбардировки *p*-Si ионами Cs⁺ с $E = 10$ кэв. Особо следует отметить, что осаждение (выпадение)

цезия в этом случае не наблюдалось даже при сравнительно высоких температурах вследствие малости коэффициента диффузии *).

Положительным качеством ионного легирования является то, что для отжига радиационных дефектов и перевода внедренных атомов в активные положения (если таковой требуется), как правило, необходимы более низкие температуры, чем те, при которых осуществляют диффузию или сплавление. Благодаря этому исключаются необратимые процессы, происходящие в полупроводниках при высокой температуре, — диффузия и возникновение рекомбинационных центров. Таким образом облегчается возможность создания интегральных схем^{69, 79} и удастся уменьшить объемную рекомбинацию^{68, 80, 81}, что существенно, например, для преобразователей световой энергии в электрическую — так называемых солнечных батарей.

Первые работы по изучению воздействия ионной бомбардировки на полупроводники^{82–86, 28, 29} были выполнены в связи с попытками улучшить электрические характеристики точечного контакта металл — полупроводник. Хотя в ряде случаев удавалось получить положительный практический результат, однозначного ответа на вопрос о зависимости эффекта от сорта ионов этими работами дано не было. Лишь в 1961 г. Бредов с сотрудниками⁸⁷ рассмотрели влияние радиационных дефектов и дефектов внедрения на электрические свойства полупроводника и показали, что при определенных условиях действие последних может преобладать. Вскоре после этого появились сообщения о первых *p* — *n*-переходах, созданных в кремнии бомбардировкой ионами III и V групп⁸⁸ и ионами лития⁸⁹.

Проведение отжига радиационных дефектов в процессе или после ионной бомбардировки довольно быстро позволило освоить изготовление полупроводниковых приборов, не только не уступающих, но зачастую и превосходящих по своим параметрам лучшие образцы, полученные диффузионным методом^{90–93, 69, 80}.

К настоящему времени *p* — *n*-переходы были созданы ионным внедрением в германии, кремнии, арсениде галлия^{94, 95}, селениде и сульфиде кадмия^{71, 96–98, 194}, теллуриде цинка¹⁹⁵ и др. Особо следует отметить работы по легированию алмазов^{34, 68, 69, 91, 99, 196–199}. В работе³⁴ слои с электронной проводимостью получали при бомбардировке полупроводниковых алмазов *p*-типа ионами водорода и азота, в⁶⁹ — фосфора, а в⁶⁸ — ионами щелочных металлов. Легирование алмазов ионами лития, бора, углерода, алюминия и фосфора изучалось Вавиловым и сотрудниками^{99, 197–199}. Было обнаружено, что, варьируя дозу, можно изменять электропроводность поверхностного слоя на 5–10 порядков. Бомбардировка ионами Li^+ , C^+ , P^+ приводила к появлению донорных центров, а облучение ионами B^+ и Al^+ — акцепторных; энергия активации электропроводности лежала в интервале 0,2–0,45 эв.

В последнее время было выполнено также несколько интересных работ по легированию кристаллов арсенида галлия различными ионами^{200–204}.

2. Электропроводность слоев, полученных методом ионного легирования

а) Ионы щелочных металлов. Изменение электропроводности *p*-Si при бомбардировке ионами щелочных металлов исследовалось Мак-Калдином с сотрудниками^{68, 74, 78, 79, 91, 100} и Медведем с сотрудниками^{101, 102}. (Некоторые результаты, полученные в этих

*) Подробнее о работах в этом направлении см. обзор⁶⁸.

работах, уже рассматривались выше.) Было выяснено, что бомбардировка p -Si даже сравнительно медленными ионами Na^+ , K^+ , Cs^+ с энергиями ~ 5 кэв приводит к образованию поверхностного слоя n -типа, т. е. все щелочные ионы, включая и Li^+ ⁸⁹, являются донорами. При этом оказалось, что полное число активных центров всегда мало по сравнению с количеством ионов, направленных на поверхность полупроводника. По крайней мере качественно эта разница может быть объяснена отражением бомбардирующих частиц (коэффициент внедрения меньше единицы), образованием радиационных дефектов преимущественно акцепторного характера, катодным распылением ранее внедренных частиц и десорбцией легирующей примеси при прогреве образцов *). Электропроводность легированного слоя и профиль распределения активных центров зависят от энергии и сорта ионов, от направления бомбардировки, от температуры образца в процессе облучения. В частности, по¹⁰² ионы калия при прочих одинаковых условиях дают на порядок больше донорных центров, чем ионы цезия. Если производить облучение полупроводника при комнатной температуре, то радиационные дефекты не будут успевать отжигаться и их воздействие на электропроводность будет преобладающим. Повышение температуры приводит к подавлению отрицательной роли радиационных дефектов. При этом следует иметь в виду, что низкотемпературное облучение в сочетании с последующим отжигом отнюдь не эквивалентно бомбардировке нагретого образца. Это связано с тем, что при достаточной высокой концентрации точечные дефекты могут объединиться в сложные устойчивые комплексы⁷⁹. Последнее замечание находится в полном соответствии с результатами структурных исследований, описанных в гл. II.

б) И о н ы а з о т а и а р г о н а. Воздействие ионов азота и аргона на электрические свойства германия и кремния изучалось в^{87, 67, 31, 32, 76, 103, 104}.

Сопоставление разрушающего воздействия ионов аргона и азота на германий показывает³¹, что, в соответствии с имеющимися представлениями о механизмах торможения атомных частиц в веществе, ионы аргона создают радиационные дефекты в большем количестве, чем ионы азота, и в более тонком поверхностном слое. Толщина инверсионного слоя, образованного в n -Ge радиационными дефектами, увеличивается с ростом дозы и энергии бомбардирующих частиц.

Установлено^{76, 104}, что азот, введенный в Ge и Si ионной бомбардировкой, является донором. Причем, как показали измерения температурной зависимости электропроводности и постоянной Холла легированного азотом поверхностного слоя¹⁰⁴, энергия активации примеси азота в Si составляет $0,045 \pm 0,005$ эв. Это наводит на мысль, что азот является нормальным донором, занимающим узлы решетки.

Для того чтобы создать вблизи поверхности p -Si- или p -Ge-слой n -типа, необходимо было после бомбардировки ионами азота провести отжиг при температурах соответственно $T \geq 750^\circ \text{C}$ и $T = 450^\circ \text{C}$. Интересно, что прогрев кремния при $T > 1000^\circ \text{C}$ приводит к исчезновению слоя n -типа, что, возможно, связано с переходом атомов азота в электрически неактивное состояние (например, объединение в молекулы N_2).

Внедренные в германий и кремний ионы аргона, как и следовало ожидать, электрически неактивны⁷⁶.

*) Электрические свойства дефекта внедрения определяются его местоположением в кристаллической решетке. По данным¹⁸⁶ 20—25% атомов цезия, введенных в Si ионной бомбардировкой, оседают в узлах, что также может уменьшать коэффициент использования примеси.

в) Ионы элементов III группы. Легирование кремния ионами трехвалентных элементов изучалось в ²¹, ⁶⁹, ⁹², ^{105–110}, ¹⁹³, ²⁰⁵ — бор, ³⁰, ¹⁹³, ²⁰⁵ — алюминий, ¹¹¹, ¹⁹³ — галлий. Было показано, что бомбардировка в сочетании с высокотемпературным отжигом всегда приводит к появлению новых акцепторных уровней. Поскольку атомы третьей группы являются акцепторами при нахождении в узлах кристаллической решетки кремния, тепловая обработка в данном случае была необходима не только для отжига радиационных дефектов, но и для перевода внедренных частиц в активные положения.

Согласно ⁶⁹, ⁹², при бомбардировке Si ионами В⁺ наилучшие результаты получаются после отжига при 600–700° С. Более детально этот вопрос изучался Павловым и сотрудниками ²¹, ¹⁰⁵, обнаружившими, что по мере увеличения дозы возрастают и температуры, необходимые для отжига. Это иллюстрируется рис. 10, на котором изображены зависимости коэффициента использования вводимой примеси и электропроводности облученного слоя от температуры отжига. Коэффициент использования f представляет собой число активных акцепторов, приходящихся на одну падающую частицу, и определяется по формуле

$$f = \frac{n_p + N_d}{N_i}, \quad (2)$$

где n_p — средняя концентрация носителей тока (дырок) в инверсионном слое, N_d — исходная концентрация доноров в Si, N_i — средняя концентрация введенных ионной бомбардировкой атомов бора, вычисленная в предположении, что коэффициент внедрения равен 1.

При $N \leq 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ $f \approx 1$ ¹⁰⁵; дальнейшее увеличение дозы сопровождается уменьшением коэффициента использования. Изменение электропроводности облученных ионами В⁺ слоев Si в процессе тепловой обработки изучалось также авторами ¹⁰⁸, установившими, в частности, что при малых дозах энергия активации процесса составляет $0,31 \pm 0,03 \text{ эВ}$ (предполагается, что изменение электропроводности происходит в результате диффузии междоузельных атомов примеси к вакансиям с последующей рекомбинацией).

Профили распределения активных примесей, введенных в Si бомбардировкой ионами В⁺, Al⁺ и др., исследовались в работах ¹⁰⁷, ¹⁰⁹, ¹⁹³, ²⁰⁵. Следует упомянуть также попытку теоретически рассчитать распределение по глубине внедренных атомов (В, Al, Р, As) и радиационных дефектов, предпринятую *) в работе ¹¹². Авторами этой работы было показано, что максимум распределения внедренных частиц находится дальше от поверхности, чем максимум распределения радиационных дефектов.

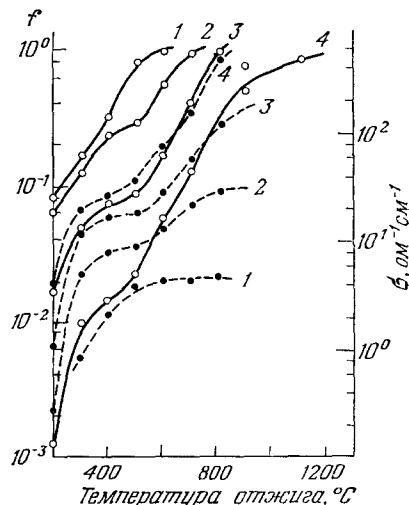


Рис. 10. Зависимость коэффициента использования (сплошные линии) и электропроводности легированного слоя (штриховые линии) от температуры отжига.

Количество ионов бора, предварительно направленных на 1 см² поверхности кремния, равняется: 1— $6,25 \cdot 10^{12}$; 2— $6,25 \cdot 10^{13}$; 3— $6,25 \cdot 10^{14}$; 4— $6,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

*) К сожалению, в работе ¹¹² не учитывалось упорядоченное расположение атомов в кристалле. Расчет профиля распределения первичных частиц, сразу же или после нескольких столкновений захваченных в линейные каналы решетки, см. в работе ¹³.

В ¹¹¹ изучалось изменение электрических свойств кремния в результате бомбардировки ионами Ga^+ с энергией 20—75 *кэв*. Облучение производилось при $T = 500^\circ C$, после бомбардировки образцы отжигались при 800—900° C в течение 10 *мин*. Из измерений поверхностной проводимости и эффекта Холла при последовательном удалении тонких слоев травлением были найдены распределения концентрации и подвижности носителей по глубине. Оказалось, что число носителей тока вначале линейно растет с дозой, а затем перестает изменяться, после того как их концентрация достигает $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует предельной растворимости Ga в Si при 900° C. Эти эксперименты показывают, что не для всех комбинаций ион — полупроводник с помощью бомбардировки можно получить концентрацию активной примеси, превышающую равновесную растворимость.

Легирование германия ионами бора, алюминия и галлия исследовалось в работах ^{113, 114}. Путем сопоставления с результатами, получаемыми при бомбардировке Ge ионами неона, аргона и углерода, авторами ¹¹³ был убедительно продемонстрирован акцепторный характер уровней, вносимых ионами B^+ и Al^+ . Упомянем также работу ¹¹⁵ по легированию кремния ионами лантанидов. Согласно ¹¹⁵, ионам туллия и неодима соответствуют в Si глубокие донорные уровни с энергией активации $\sim 0,3—0,4 \text{ эв}$.

г) И о н ы э л е м е н т о в V г р у п п ы. 1) И о н ы ф о с ф о р а. Легирование кремния ионами P^+ изучалось в работах ^{30, 69, 92, 93, 108—110, 116—118, 205—206}, причем результаты оказались во многом аналогичными тем, которые были получены при бомбардировке ионами бора (при учете, конечно, того факта, что фосфор является в Si донорной примесью). А именно, в опытах по определению влияния температуры отжига на сопротивление легированного слоя было установлено ³⁰, что при дозах менее 10^3 мккул/см^2 (облучение велось при комнатной температуре) удаление радиационных дефектов и переход атомов фосфора в узлы решетки осуществляются при $T \leq 700—800^\circ C$. При больших дозах для отжига необходимы температуры выше 900° C. Есть указания ⁶⁹ на уменьшение коэффициента использования с ростом дозы. К сожалению, результаты разных работ трудно сопоставлять количественно, так как измеряемые эффекты очень чувствительны к температуре образца во время облучения и к интенсивности ионного тока (а не просто к полной дозе). Эти важные параметры заметно различались в перечисленных выше работах, причем не всегда можно быть уверенным, что авторы правильно указывают значение температуры мишени. (Последнее замечание относится прежде всего к работам, в которых использовались высокие плотности ионного тока $\sim 10 \text{ мка/см}^2$ и выше, в результате чего могло происходить существенное нагревание полупроводника первичным пучком.)

Профиль распределения активной примеси в Si, легированном ионами P^+ с энергией 30 *кэв*, исследовался в работе ¹¹⁶ (последнее сравнение в сочетании с измерением электропроводности σ и эффекта Холла *), а также в работах ^{109, 117, 205}. Было продемонстрировано, что распределение концентрации носителей тока по глубине имеет два участка. На первом от поверхности участке зависимости $\sigma(x)$, полученные при бомбардировке в разных направлениях, совпадают (распределение атомов примеси здесь определяется теми ионами P^+ , которые тормозились в Si, как в изотропном теле). Второй участок создают ионы, захваченные в каналы кристаллической решетки, его форма зависит от направления бомбардировки. Это пока один из немногих методов, позволяющий получать сведения

*) В работе ¹¹⁶, в отличие от ряда более ранних работ, таким образом было учтено непостоянство подвижности носителей тока в легированном слое.

о распределении активных примесей по глубине. Необходимо, однако, иметь в виду, что определяемая таким образом зависимость концентрации электрически активных центров от координаты может быть искажена, с одной стороны, поверхностными уровнями на границе раздела полупроводник — вакуум и с другой — наличием перехода.

Распределения внедренных частиц с двумя максимумами неоднократно наблюдались и другими исследователями. В качестве примера на

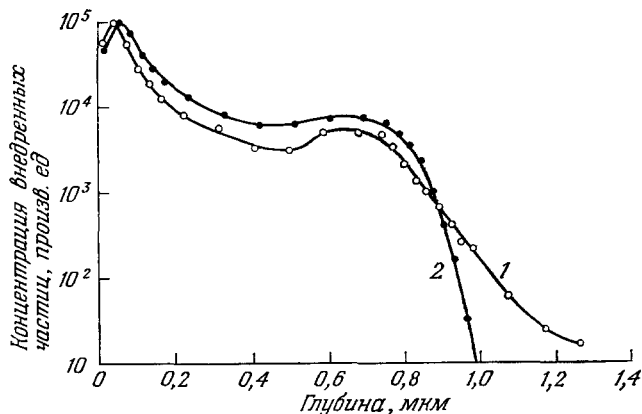


Рис. 11. Профили распределения по глубине атомов фосфора, введенных в Si ионной бомбардировкой.

Облучение производилось при 77° К в направлении $\langle 110 \rangle$, $E=40$ кэв, $N=5 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$. Кривая 2 получена для образца, который после внедрения фосфора был облучен при той же температуре ионами неона с энергией 40 кэв в количестве $N=10^{15}$ см $^{-2}$ 206.

рис. 11 приведены данные 206 , полученные при бомбардировке монокристалла кремния ионами фосфора $^{32}_{15}\text{P}$ с энергией 40 кэв.

Отжиг дефектов по изменению электропроводности кремния, облученного при комнатной температуре ионами P^+ с энергией 30 кэв, подробно изучался Гусевым и Титовым 108 . Отжиг проводился изохронно ($t=30$ мин) в молибденовой печи при давлении остаточных газов $p=(3-5) \cdot 10^{-5}$ тор, проводимость легированного слоя измерялась четырехзондовым методом. Полученные в работе 108 результаты приведены на рис. 12. Предположив, что рост электропроводности в процессе отжига происходит в основном за счет увеличения концентрации электрически активных центров, авторы теоретически рассмотрели процессы: 1) распада сложного дефекта, 2) рекомбинации двух дефектов в результате диффузии и 3) рекомбинации, осложненной тем, что диффузионное перемещение наиболее подвижного дефекта затруднено центрами прилипания с большим сечением захвата *). При этом оказалось, что если время отжига всегда одинаково и мало, так что концентрация электрически активных центров n_3 после отжига при данной температуре T заметно превосходит их начальную концентрацию, то для всех трех упомянутых процессов

$$n_3(T) = B \exp \left(-\frac{\Delta E}{KT} \right), \quad (3)$$

где B — некоторая константа для каждой стадии отжига (при малом и одинаковом времени), а ΔE — энергия активации отжига, равная энергиям активации процессов 1 и 3 и вдвое меньшая энергии активации диф-

*) Под процессом рекомбинации здесь понимается любое объединение дефектов. В результате которого образуется один электрически активный центр.

фузии подвижных дефектов, если отжиг определяется процессом 2. Отсюда, в предположении, что подвижность носителей тока не изменяется, авторы¹⁰⁸ получают

$$\Delta E = -k \frac{d(\ln \sigma)}{d(1/T)}. \quad (4)$$

На основании данных, представленных на рис. 12, при использовании формулы (4) было установлено, что при малых дозах (до 10^2 мккул/см²)

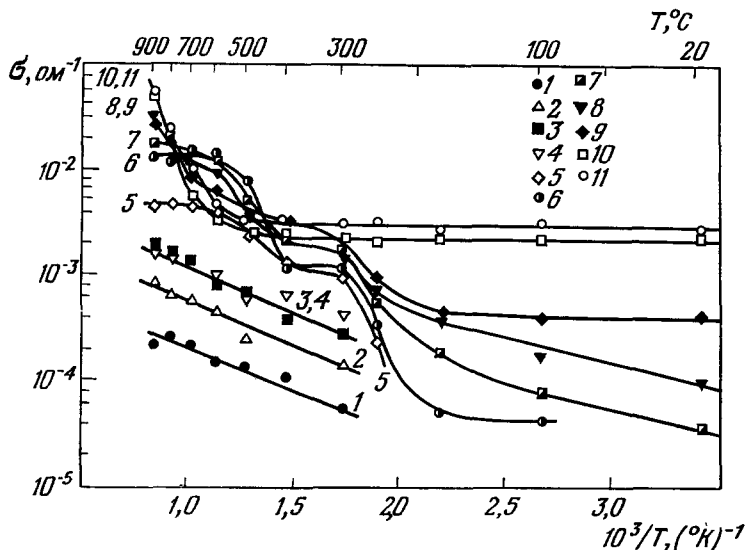


Рис. 12. Изменение проводимости поверхностного слоя кремния, легированного ионами фосфора с энергией 30 кэв.

Дозы в мккул/см² равны: 1—1; 2—3; 3—10; 4—30; 5—10²; 6—3·10³; 7—10⁴; 8—2·10⁵; 9—3·10⁵; 10—6·10⁵ и 2·10⁶; 11—2·10⁶ 10⁸.

отжиг начинается при 300° С, причем энергия активации отжига $\Delta E = 0,172 \pm 0,015$ эв. Предполагается, что в этом случае радиационные нарушения представляют собой дефекты Френкеля и увеличение концентрации активных центров происходит в результате диффузии междоузельных атомов примеси к вакансиям с последующей рекомбинацией.

При дозах $3 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$ мккул/см² в области 200—300° С происходит другой процесс отжига со средней энергией активации $\Delta E \approx 0,5$ эв. Поскольку сходный результат получается при бомбардировке *n*-Si ионами бора, авторы считают, что на этом этапе отжиг обусловлен перемещением или распадом дефектов, не содержащих атомов легирующей примеси. При еще больших дозах наблюдается третий тип отжига в области $T_f > 600^\circ \text{C}$, для которого характерно значение $\Delta E = 0,72 \pm 0,25$ эв. Отжиг в кремнии, легированном ионами фосфора с энергией 20 кэв, исследовался также в работе¹¹⁸. В этой работе было обнаружено, что в областях кристалла, соответствующих торможению неканализируемых ионов и ионов, захваченных в каналы решетки (наиболее удаленная от поверхности часть профиля распределения примеси), отжиг происходит различным образом. В первой области три основные стадии отжига соответствовали температурам $T_1 = 170^\circ \text{C}$, $T_2 = 470^\circ \text{C}$ и $T_3 > 650^\circ \text{C}$. Во второй области было зарегистрировано только две стадии отжига — при 170° С и 330° С. Автор¹¹⁸ считает, что сложный характер отжига определяется многообразием дефектов, некоторые из которых можно отождествить с *E*-центрами ($T = 170^\circ \text{C}$) и *A*-центрами ($T = 330^\circ \text{C}$).

2) *Ионы сурьмы и мышьяка.* Легирование кремния ионами Sb^+ и As^+ детально изучалось в работах ¹¹¹, ¹⁹³. Достоинством этой работы является то, что параллельно с электрическими измерениями (электропроводность и эффект Холла при послойном стравливании) изучались внесенные в полупроводник структурные дефекты в опытах по рассеянию α -частиц ⁵⁸. В качестве наиболее интересного результата, полученного в ¹¹¹, укажем, что число электрически активных центров в полупроводнике после облучения ионами возрастает с увеличением температуры отжига в случае малых доз и падает с ростом температуры при больших дозах (рис. 13). Такое поведение наблюдалось только для ионов сурьмы и лишь при высоких дозах, когда концентрация внедренных атомов превышала равновесную. Остальные результаты ¹¹¹ находятся в соответствии с ранее обсуждавшимися особенностями ионного легирования (отжиг радиационных дефектов в области 500—600° С, преимущества «горячего» легирования и т. п.).

д) *Легирование пленок.* Основные работы по воздействию ионной бомбардировки на электрические свойства пленок были выполнены Смирновым с сотрудниками ²², ²³, ⁹⁶, ^{120–123}. В качестве мишеней использовались поликристаллические пленки CdTe толщиной 0,3—0,5 мкм. Бомбардировка осуществлялась ионами кадмия, индия, теллура и иода с энергиями 2—40 кэв. В результате опытов было показано, что ионы In^+ и Cd^+ вносят дефекты донорного характера, а Te^+ и J^+ — акцепторного, причем в ряде случаев электрически активными центрами, по-видимому, являются не сами внедренные частицы, а их ассоциации с радиационными дефектами (в случае индия) или кислородом (в случае кадмия). В то время как бомбардировка ионами инертных газов не вызывала существенного изменения электропроводности пленок, при облучении ионами Cd^+ , Te^+ , In^+ и J^+ удавалось уменьшать сопротивление слоев на 3—6 порядков. Интересно, что ионная бомбардировка нередко приводила к увеличению подвижности носителей тока.

Изменение электрических свойств материалов при легировании ионной бомбардировкой в значительной степени определяется диффузией введенных примесей и дефектов, которая может происходить как в процессе облучения, так и после его окончания. Вследствие этого распределение активных центров по глубине может не соответствовать распределению пробегов бомбардирующих частиц. Влияние ионной бомбардировки на диффузию примесей рассмотрено в следующем разделе.

3. Д и ф ф у з и я п р и о б л у ч е н и и и о н а м и

Увеличение коэффициентов диффузии примеси при бомбардировке полупроводников ионами с энергиями в интересующем нас диапазоне, по-видимому, впервые было надежно установлено Штраком ¹²⁴. По его данным коэффициенты диффузии фосфора при 820° С в облученном и необлученном кремнии отличались в 10^5 раз! Повышенные скорости диффузии

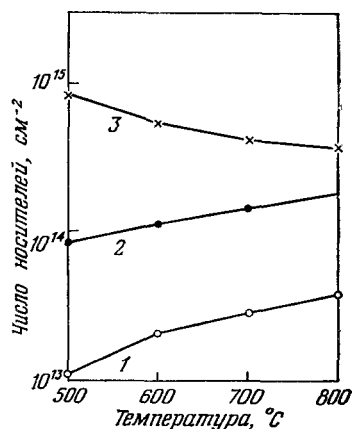


Рис. 13. Изменение числа электрически активных центров в процессе отжига для Si, легированного ионами Sb^+ с энергией 20 кэв при $T = 500^\circ \text{C}$. Кривые 2 и 3 соответствуют дозам соответственно в 10 и 100 раз большим, чем для 1 ¹¹¹.

электрически активных примесей при бомбардировке Si различными ионами наблюдались также в работах ^{125-128, 74, 207, 208}.

Отдельно мы остановимся лишь на работе ¹²⁸, в которой образцы *n*-Si бомбардировались при комнатной температуре ионами Al^{+} с энергией 10 кэв в направлении $\langle 111 \rangle$. После облучения кристаллы отжигали при температуре 800° С в течение 20 мин, а затем измеряли концентрацию носителей тока и фото-э. д. с. на *p* — *n*-переходе при послойном удалении материала травлением (кривые 1 на рис. 14). В некоторых случаях перед отжигом удаляли травлением поверхностный слой толщиной $d = 0,08$ мкм, содержащий основную часть радиационных дефектов. После такой обработки были получены распределения, изображенные на рис. 14 кривыми 2. Этот изящный эксперимент очень наглядно демонстрирует стимулирующее воздействие радиационных дефектов на диффузию примеси (ср. кривые 1 и 2 рис. 14).

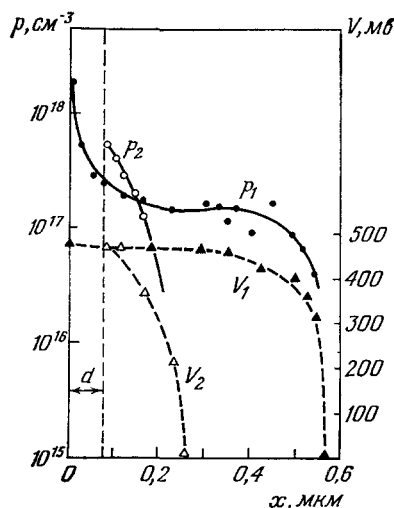


Рис. 14. Изменение концентрации носителей тока *p* и фото-э. д. с. *V* при удалении легированных алюминием тонких слоев кремния. Доза $N = 10^{15}$ см⁻².

Индексы: 1 — после облучения произведен отжиг; 2 — после облучения вначале удален травлением слой $d = 0,08$ мкм, а затем произведен отжиг ¹²⁸.

Возрастание коэффициентов диффузии при облучении, очевидно, в первую очередь обязано генерации вакансий бомбардирующими частицами и быстрыми смещенными атомами. При определенных условиях ускорение диффузии может быть вызвано также образованием дислокаций, являющихся хорошими каналами для диффундирующих атомов.

Вместе с тем иногда ионная бомбардировка способна привести к замедлению диффузии ^{203, 206}. Представим себе, что введенные в полупроводник примесные атомы могут перемещаться и по междоузлиям, и по узлам, причем в последнем случае коэффициент диффузии значительно меньше, чем в первом. Тогда образование вакансий в полупроводнике будет способствовать переходу внедренных атомов в узлы

решетки, в результате чего число быстро диффундирующих частиц уменьшится. Именно этими причинами обусловлены, видимо, различия в распределениях по глубине ионов фосфора, представленных кривыми 1 и 2 на рис. 11. Захваченные в канал ионы фосфора, затормозившись, оседают в междоузлиях. При температурах ниже комнатной такие междоузельные атомы уже могут перемещаться на заметные расстояния, что и приводит к появлению экспоненциального участка в распределении ионов по глубине (правая часть кривой 1 на рис. 11). Если после внедрения фосфора облучать кристалл, не повышая его температуру, ионами неона, то междоузельные атомы фосфора будут захватываться образовавшимися вакансиями и «суперхвост» в распределении исчезнет (кривая 2 на рис. 11).

4. Влияние ионной бомбардировки на поведение неравновесных носителей заряда

Дефекты, вводимые в полупроводник при облучении ионами, как уже упоминалось выше, способны служить эффективными центрами рекомбинации и захвата носителей тока. Благодаря этому при постоянной скорости генерации носителей может изменяться как их стационарная

концентрация, так и число носителей, рекомбинирующих через определенные центры, что существенно, например, в случае излучательных переходов. Изменяется и закон нарастания (спада) во времени концентрации избыточных носителей, при включении (выключении) генерации. Ниже мы рассмотрим некоторые работы, в которых наблюдалось влияние ионной бомбардировки на люминесценцию и радиационную проводимость полупроводников. Под радиационной проводимостью, по предложению Б. М. Вула, мы будем понимать увеличение электропроводности, обусловленное возбуждением связанных электронов фотонами, электронами, ионами и другими частицами.

а) Р а д и а ц и о н н а я п р о в о д и м о с т ь. Глубина проникновения ионов с энергией до 100 кэв в различные материалы, как правило, не превышает 10^{-4} см *). В то же время диффузионная длина носителей тока в таких полупроводниках, как Ge и Si, достигает нескольких миллиметров. Благодаря этому влияние ионной бомбардировки на поведение избыточных носителей тока можно свести к изменению скорости поверхностной рекомбинации **).

Согласно ¹³¹, ¹³², коэффициент поперечной радиационной проводимости κ , равный отношению тока радиационной проводимости к первичному току I_1 при поверхностном возбуждении, определяется формулой

$$\kappa = \frac{K}{S_1 + S}, \quad (5)$$

где S_1 — скорость поверхностной рекомбинации на облучаемой стороне образца, S — константа, зависящая только от геометрических размеров образца и параметров полупроводникового материала, K — величина, зависящая от тех же переменных, а также от электрических характеристик схемы. Кроме того, величина K прямо пропорциональна числу электронно-дырочных пар, создаваемых одной первичной частицей.

Сейчас нам важно лишь то, что S_1 не входит ни в S , ни в K . Заметим, что этот результат содержался в неявном виде и в более ранних работах ¹³³, ¹³⁴. Из формулы (5) видно, что S_1 прямо пропорциональна обратной величине коэффициента радиационной проводимости. Поэтому зависимости $1/\kappa(N)$ и $S_1(N)$ должны быть подобны. В простейшем случае, когда ионная бомбардировка не изменяет изгиба зон у поверхности полупроводника, скорость поверхностной рекомбинации S_1 линейно возрастает с увеличением числа упавших ионов. Таким образом, появляется возможность по наклонам экспериментальных прямых $1/\kappa(N)$ количественно сравнивать эффективности создания дефектов ионами различных сортов и энергий, а также исследовать зависимость скорости образования дефектов от направления движения первичных ионов в кристалле полупроводника, от его температуры и т. п. К сожалению, такие эксперименты до сих пор не выполнены, хотя сам факт линейного изменения $1/\kappa$ с дозой наблюдался неоднократно при бомбардировке германия ионами водорода и калия ¹³¹, ¹³².

Увеличение скорости поверхностной рекомбинации в процессе ионной бомбардировки и вызванное этим уменьшение радиационной проводимости

*) Данные о пробегах ионов в аморфных средах и в монокристаллах, а также о распределениях внедренных частиц по глубине суммированы в работе ¹⁰. Там же изложены основные теоретические представления и приведены некоторые расчетные формулы.

**) Скорость поверхностной рекомбинации равняется отношению числа актов рекомбинации в единицу времени на единице поверхности к концентрации неравновесных носителей вблизи поверхности вне области пространственного заряда. Условия, при которых может быть введено это понятие, подробно рассмотрены в работах ¹²⁹, ¹³⁰.

мости были зарегистрированы для кремния в работах ^{28, 134, 143}, для германия в работах ^{135-141, 103, 209}. Прогревом облученных кристаллов при 400—500° С удается снова понизить значение скорости поверхностной рекомбинации ^{135, 139} (в этих экспериментах S_1 обратимо изменялась в ту или другую сторону в 100 раз).

Ионная бомбардировка может приводить и к уменьшению скорости поверхностной рекомбинации. Это наблюдается иногда для кристаллов Ge, не подвергавшихся после травления температурной обработке в вакууме. В этих случаях величина радиационной проводимости вначале растет (точно так же, как и при электронной бомбардировке ^{142, 143}), а затем, при больших дозах, начинает падать. Уменьшение поверхностной рекомбинации при облучении ионами и электронами (обычно в условиях газового разряда) характерно для полупроводников группы $A_{II}B_{VI}$ ^{144, 145, 121, 122}. В работе ¹⁴⁴, например, наблюдалось увеличение фотопроводимости кристаллов CdS, обработанных в газовом разряде, в 10^6 раз. Авторы объясняют это искривлением зон у поверхности в направлении, соответствующем образованию антизапорного слоя, благодаря чему затрудняется подход неосновных носителей к поверхностным рекомбинационным центрам. Ионная бомбардировка влияет на спектральную зависимость фотопроводимости, причем иногда в спектре фотопроводимости появляются дополнительные максимумы ¹²². В работе ¹⁴⁶ после облучения наблюдалась отрицательная проводимость в CdSe вблизи края собственного поглощения, в работе ¹⁴⁷ на кристаллах CdSe, обработанных в газовом разряде, была обнаружена генерация электрических колебаний.

Введение в поверхностный слой полупроводника рекомбинационных центров изменяет не только стационарную величину радиационной проводимости, но и ее кинетику. Применительно к ионной бомбардировке этот вопрос изучался авторами работ ^{131, 149}. Еще раньше кинетика фотопроводимости при несимметричных граничных условиях была подробно рассмотрена в работе ¹⁵⁰; см. также работу ¹⁵¹.

Через достаточно большой промежуток времени после выключения генерации спад тока радиационной проводимости будет происходить по экспоненциальному закону с постоянной времени τ_1 , определяемой из условия

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{D\alpha^2}{a^2} + \frac{1}{\tau_0}; \quad (6)$$

здесь a — толщина однородной прямоугольной пластинки полупроводника, D — коэффициент диффузии, τ_0 — объемное время жизни неосновных носителей. Величина α зависит от скорости поверхностной рекомбинации на облучаемой и противоположной сторонах полупроводника (соответственно S_1 и S_2) и может быть найдена из уравнения

$$\operatorname{ctg} \alpha = \frac{D}{a(S_1 + S_2)} \left(\alpha - \frac{a^2 S_1 S_2}{D^2 \alpha} \right). \quad (7)$$

Измеряя величины τ_1 для трех состояний мишени:

- а) образец не подвергался ионной бомбардировке ($S_1 = S_2 = S_p$);
- б) ионами существенно разрушен поверхностный слой на одной из его сторон ($S_1 \gg S_p = S_2$);

в) ионами разрушены обе стороны мишени ($S_1, S_2 \gg S_p$), можно определить D , τ_0 и начальную скорость поверхностной рекомбинации S_p . После этого, пользуясь (6) и (7), нетрудно построить теоретическую зависимость $\tau_1(S_1)$ для данных a , D , τ_0 , S_p . Сравнивая функцию $\tau_1(S_1)$ с экспериментальной зависимостью τ_1 от числа ионов N , упавших на 1 см^2 одной из поверхностей образца, можно найти $S_1(N)$. На рис. 15 приведены

функции $\tau_1(N)$ и $S_1(N)$, полученные в работах ^{131, 149} при бомбардировке монокристалла германия ионами калия с энергией 8 кэв. Из графика видно, что S_1 линейно растет с дозой (это уже отмечалось выше при обсуждении формулы (5)). Определенная по данным рис. 15 величина суммарного сечения рекомбинации на всех дефектах, создаваемых в поверхностном слое полупроводника одной падающей частицей, оказалась равной 10^{-16} см².

Важные сведения о свойствах дефектов, вводимых в полупроводник ионной бомбардировкой, могут быть получены также при исследовании эффекта поля, частотной зависимости фотопроводимости, контактной разности потенциалов и т. п. ^{141, 152, 209}. В работе ¹⁴¹ было установлено, в частности, что ионы He⁺, N⁺ и Ag⁺ с энергией 50 кэв приводят не только

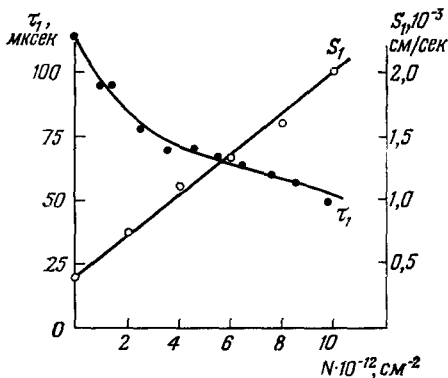


Рис. 15. Зависимости постоянной времени спада тока радиационной проводимости τ_1 и скорости поверхностной рекомбинации S_1 от дозы при бомбардировке монокристалла германия ионами калия.

$E = 8$ кэв, $T = 300^\circ \text{K}$, $\langle 110 \rangle$ ^{131, 149}.

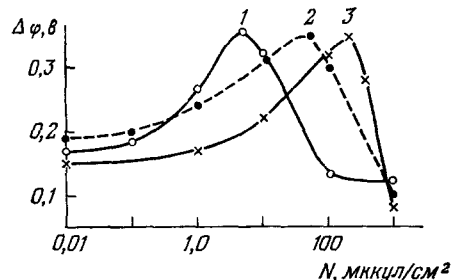


Рис. 16. Зависимость контактной разности потенциалов между облучаемой поверхностью кристалла Ge и контрольным платиновым электродом от дозы ¹⁴¹. 1 — аргон; 2 — азот; 3 — гелий.

к увеличению скорости поверхностной рекомбинации, но и к изменению вида зависимости S_1 от поверхностного потенциала. При облучении поверхностный потенциал и полный поверхностный заряд становятся (в области малых доз) по мере увеличения количества упавших ионов все более отрицательными, что соответствует введению радиационных дефектов преимущественно акцепторного характера. Полученная в работе ¹⁴¹ зависимость контактной разности потенциалов от дозы приведена на рис. 16. Видно, что разрушающая способность ионов растет с увеличением их порядкового номера в полном соответствии с теоретическими представлениями и результатами более ранних наблюдений ^{139, 152}.

Опыты по эффекту поля, выполненные для кристаллов n -Ge, облученных в тлеющем разряде ионами гелия, показали ²⁰⁹, что ионная бомбардировка приводит к появлению в запрещенной зоне дискретного энергетического уровня. Сечения захвата дырок и электронов для этого рекомбинационного центра оценены равными соответственно 10^{-14} см² и 10^{-15} см².

В работе ³³ было обнаружено влияние ионной бомбардировки на спектральную зависимость изменения контактного потенциала при освещении.

б) Люминесценция при бомбардировке электронами и ионами. Ухудшение люминесцентных свойств

фосфоров в результате ионной бомбардировки (старение) общеизвестно (см., например, ¹⁵³⁻¹⁵⁶). Установлено также, что интенсивность свечения под действием ионной бомбардировки падает по закону ¹⁵³

$$I = \frac{I_0}{1 + CN}, \quad (8)$$

где I_0 и I — соответственно начальные и конечные интенсивности люминесценции, N — доза, C — некоторая константа для данного фосфора, зависящая от сорта ионов. Константа выгорания C , а значит, и скорость разрушения возрастают с увеличением массы бомбардирующих частиц.

До недавнего времени, однако, не было известно, каким образом константа выгорания связана с параметрами люминофора. Ясность в этот вопрос внесли работы Макарова ^{157, 158} и Вийнгардена и Хастингса ¹⁵⁹. В работах ^{157, 158, 160} изучалось изменение люминесценции монокристаллов карбида кремния при бомбардировке их ионами водорода и лития с энергиями 4–16 кэв. Типичные результаты изображены на рис. 17. Рассматривая участок больших доз, где интенсивность ионolumинесценции обратно пропорциональна количеству упавших ионов, и предполагая, что в этой области глубина проникновения ионов R значительно превышает диффузионную длину носителей тока (спад люминесценции происходит

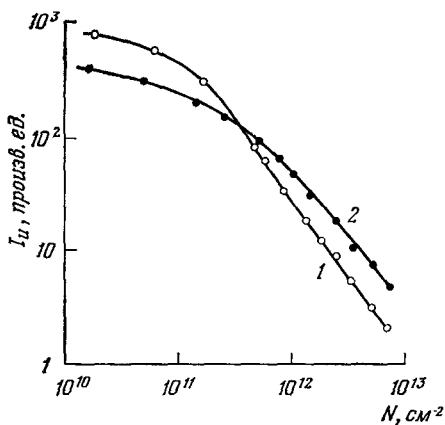


Рис. 17. Зависимость интенсивности ионolumинесценции SiC от дозы при бомбардировке протонами с энергией 10 кэв.

λ (Å): 1—4700; 2—5200 ¹⁶⁰.

в результате изменения объемной концентрации концентрации центров безызлучательной рекомбинации в пределах слоя толщиной R), автор работ ^{157, 158} нашел выражение для константы выгорания в следующем виде:

$$C = \frac{\tau_0 N_{\text{ц}} \sigma v f(\varphi)}{R}, \quad (9)$$

где τ_0 — время жизни в исходном образце, $N_{\text{ц}}$ — количество центров захвата, создаваемых одним ионом, σ — сечение захвата, v — тепловая скорость носителей, $f(\varphi)$ — функция отношения глубины проникновения к диффузионной длине $\varphi = R/L_0$ в исходном образце, учитывающая безызлучательную рекомбинацию на поверхности. Формула (9) получена в предположении о равномерном распределении дефектов в нарушенном слое, которое, по-видимому, является достаточно хорошим для случая легких, сильно рассеивающихся частиц. Используя (9), удалось установить, что в SiC суммарное сечение захвата носителей тока уровнями радиационных дефектов в расчете на протон практически не зависит от его энергии в диапазоне 4–16 кэв и составляет $(6-7) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

Формула, аналогичная (9), но записанная в несколько иной форме и не учитывающая поверхностной рекомбинации, была получена также в работе ¹⁵⁹. В этой же работе предпринята попытка выяснить распределение радиационных дефектов по глубине. С этой целью люминофор ZnO : Zn предварительно разрушали ионами гелия с энергией 102 кэв, а затем изучали зависимость I/I_0 от энергии зондирующих ионов He^+ и Ar^+ в области 5–100 кэв. Оказалось, что это отношение постоянно во всем

исследованном интервале и одинаково для обоих ионов. Отсюда, в частности, следует вывод о равномерном распределении радиационных дефектов по глубине. Сведения о пространственном распределении дефектов могут быть получены также в опытах по зондированию облученных слоев электронами различных энергий^{157, 162}. При разрушении люминофора медленными ионами и зондировании более быстрыми удастся, как показано в работе¹⁶¹, найти общие энергетические потери при прохождении тонкого несветящегося слоя.

В связи с данными, изображенными на рис. 17, следует указать, что не для всех длин волн при больших дозах интенсивность свечения пропорциональна N^{-1} . Это связано с тем^{157, 160}, что при ионной бомбардировке SiC

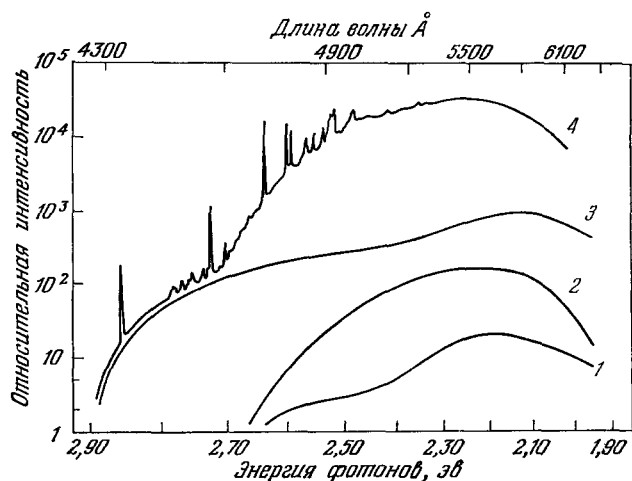


Рис. 18. Спектры катодолюминесценции карбида кремния.

1 и 2 — необлучавшиеся образцы; 3 и 4 — образцы после бомбардировки ионами K^+ и прогрева при 1200°C . Кривые 1 и 3 для 300°K , 2 и 4 — для 80°K . На кривой 2 для упрощения опущена тонкая структура¹⁶³.

меняется также и спектральный состав свечения. Благодаря этому ход кривой 2 на рис. 17 более сложен, так как на спад свечения из-за образования радиационных дефектов накладывается рост интенсивности вследствие появления новых центров люминесценции.

Изменения спектров люминесценции монокристаллов карбида кремния, вызванные ионной бомбардировкой, изучались в работах^{157, 162, 163}. Типичные результаты изображены на рис. 18. Как показывают эти данные, облучение ионами в сочетании с последующим прогревом приводит к общему возрастанию свечения и появлению в спектре люминесценции новой полосы.

На рис. 19 в более крупном масштабе показана тонкая структура спектров излучения, возникшая после бомбардировки и отжига¹⁶². Для удобства кривые, соответствующие разным модификациям SiC, сдвинуты по оси энергий, чтобы первые линии тонкой структуры совпали. Изображенные на рис. 19 спектры можно представить как совокупность нескольких серий. Головная линия каждой серии обозначена буквами А, В, С. Остальным линиям серии приписаны те же буквенные символы. Цифры внизу (например, A_{70}) означают энергии фононов в миллиэлектрон-вольтах, которые должны быть испущены одновременно с фотоном, чтобы вместо головной линии серии получить более длинноволновое излучение.

Из рис. 19 видно, что энергии фононов для всех модификаций примерно одинаковы. Особо следует отметить, что полуширина головных линий в сериях *A*, *B* и *C* при $T = 80^\circ \text{K}$ меньше kT .

В работах ^{157, 162, 163} изучалось также изменение спектров в результате облучения быстрыми нейтронами и электронами с $E \sim 2 \text{ Мэв}$. При этом было обнаружено, что спектр люминесценции после прогрева не зависит

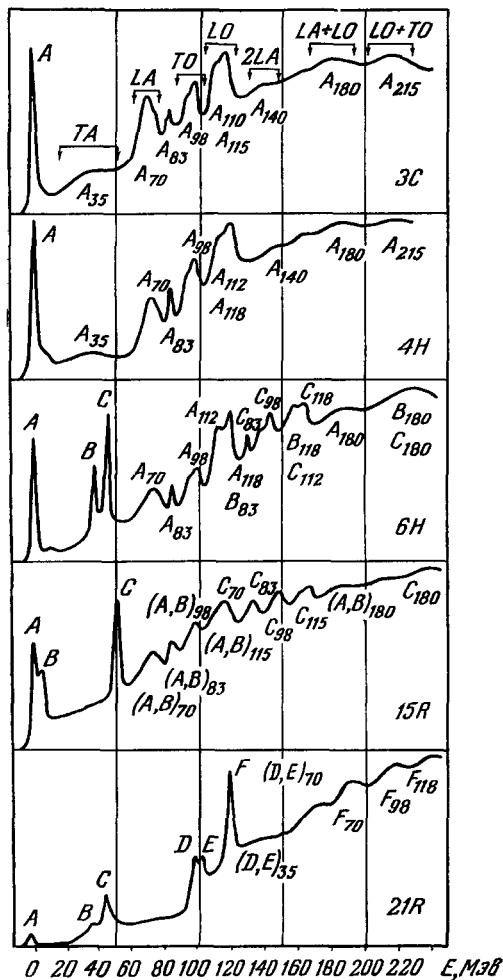


Рис. 19. Тонкая структура спектров люминесценции кристаллов SiC различных модификаций после облучения ионами и прогрева при 1100°C .

По оси абсцисс отложена энергия в миллиэлектрон-вольтах, отсчитываемая от первой линии. Спектры сняты при $T = 80^\circ \text{K}$ (данные ¹⁶²).

ворилось об изменении спектров люминесценции, поглощения и фотопроводимости при облучении ионами. В дополнение к сказанному следует упомянуть исследования фотолюминесценции кристаллов CdS, ZnS, ZnTe ^{115, 164, 210} и оптических свойств алмазов ^{165, 166, 211}.

В работах ^{115, 164} в спектре фотолюминесценции CdS после бомбардировки ионами неодима были зарегистрированы фотоны, испускаемые возбужденными ионами Nd^{3+} , замесившими Cd^{2+} в узлах кристаллической

от сорта первичных частиц (щелочные или газовые ионы, нейтроны, электроны). Таким образом, радиационные дефекты в SiC, ответственные за излучательные рекомбинационные процессы, во всех случаях оказались одинаковыми. Исследование спектров люминесценции позволяет получить сведения о расположении уровней дефектов на энергетической шкале и о природе этих дефектов ^{157, 162}. Весьма ценным качеством люминесцентной методики является то, что этот способ изучения структурных нарушений, вносимых ионной бомбардировкой, обладает, по крайней мере для ряда объектов, значительно более высокой чувствительностью, чем методы, основанные на измерении электропроводности или оптического поглощения.

IV. ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И, НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Введение дефектов в полупроводники ионной бомбардировкой сопровождается появлением в запрещенном промежутке энергий локальных энергетических уровней. Естественно, что это должно сказаться прежде всего на оптических свойствах материала в области энергий фотонов, меньших ширины запрещенной зоны. Выше уже го-

решетки. Вместе с тем для кристаллов ZnS не удалось обнаружить соответствующих спектральных линий. Авторы работы ¹¹⁵ склонны объяснять это большими размерами атомов Nd по сравнению с Zn, в результате чего первый очень редко замещает цинк в узлах решетки. Фотолуминесценцию кислорода, введенного в ZnTe ионной бомбардировкой, наблюдали авторы работы ²¹⁰.

Упомянем также работу ²¹², в которой сообщаются результаты исследования дивакансий, появившихся в кремнии после облучения ионами кислорода с энергией 400 кэв, по характерной для них полосе оптического поглощения при $\lambda \approx 1,8$ мкм.

Поскольку ионная бомбардировка способна приводить к существенному изменению электропроводности полупроводников, оптические свойства материала должны изменяться в инфракрасной области спектра, где относительно велико сечение взаимодействия света со свободными носителями. Это обстоятельство было использовано в работе ¹⁶⁷, авторы которой предприняли попытку исследовать распределение концентрации свободных носителей в кремнии, легированном ионами фосфора, по изменению коэффициента отражения света в инфракрасной области при послойном сравнении.

О влиянии ионной бомбардировки на внешний фотоэффект полупроводников см., например, в работе ³⁹.

Однако не все изменения оптических свойств могут быть объяснены просто как результат образования и накопления в запрещенной зоне полупроводника локальных энергетических уровней. В работе ¹⁶⁸ при бомбардировке Si протонами и ионами гелия с энергией $E \sim 100$ кэв и выше наблюдалась спектральная модуляция инфракрасного поглощения (рис. 20). Положение пиков на спектральной зависимости коэффициента поглощения определялось только энергией ионов, причем их амплитуда возрастала с увеличением дозы. Авторы работы ¹⁶⁸ считают, что в результате захвата гелия или водорода решеткой создается «прерывистый газовый слой» в конце пробега первичных частиц. С этой точки зрения пики на рис. 20 получаются благодаря интерференции волн, отраженных от лицевой грани образца и от границы раздела между облучавшейся и не облучавшейся частями кристалла. Высокотемпературный отжиг приводил к уменьшению амплитуды пиков лишь при $T \geq 1150^\circ \text{C}$. Однако даже прогрев при 1400°C оказался недостаточным для полного удаления изменений, произведенных ионной бомбардировкой.

В работе ¹⁶⁵ наблюдалось увеличение коэффициента отражения, показателя преломления и коэффициента поглощения при бомбардировке алмазов ионами углерода с энергией 20 кэв. Было замечено, что отжиг при 760°C за 30 мин восстанавливает прежние свойства (дозы $N \leq 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Об изменении коэффициента преломления в результате облучения ионами сообщается также в работах ¹⁶⁶, ²¹¹, ²¹³. Исследуя спектральную зависимость интенсивности отраженного света для кристаллов алмаза, облученных ионами Li^+ , B^+ и P^+ с $E = 20 \div 120$ кэв, авторы работы ¹⁶⁶ из кривых, аналогичных изображенным на рис. 20, получили сведения о распределении радиационных дефектов.

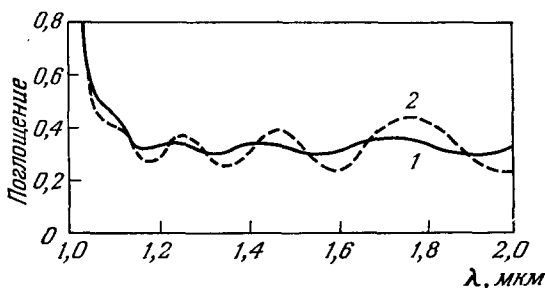


Рис. 20. Зависимость поглощения от длины волны света после облучения Si протонами с энергией 130 кэв.

Дозы (кул/см^2): 1—0,043; 2—0,17.

Изменение цвета монокристаллов Si при бомбардировке ионами фосфора, бора, сурьмы, неона, ксенона и кремния наблюдалось в работах ^{169, 171, 18, 19}. Согласно ^{18, 19}, при облучении ионами на поверхности кремния появляется видимый невооруженным глазом след пучка, цвет которого зависит от сорта ионов, их энергии и дозы. При больших дозах поверхность приобретает молочный оттенок. По всей вероятности, этот эффект является следствием рэлеевского рассеяния падающего света разупорядоченными областями. Вероятность рассеяния зависит от частоты фотонов, угла рассеяния и толщины рассеивающего слоя ¹⁸. На рис. 21 показана рассчитанная в работе ¹⁸ зависимость интенсивности рассеянного света

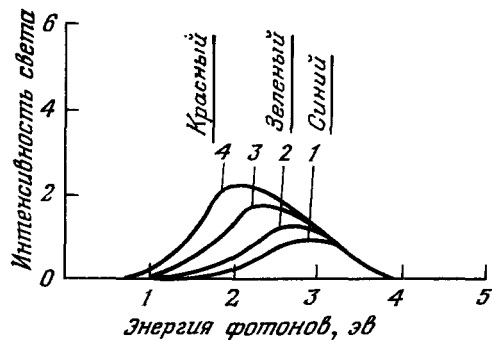


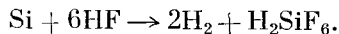
Рис. 21. Зависимость интенсивности рассеяния света от энергии фотонов (теоретические данные).

Угол между нормалью к поверхности и направлением распространения рассеянного света равен 45° ; толщина рассеивающего слоя R (Å) равна: 1—1000; 2—2000; 3—5000; 4—10 000 ¹⁸.

ного оттенка требуется тем бо́льшая доза ионов, чем выше температура кристалла и чем лучше обеспечиваются условия для каналирования ионов.

В этом же разделе мы рассмотрим изменение химической активности полупроводников в результате ионной бомбардировки. Это свойство, конечно, не связано непосредственно с оптическими процессами. Объединение их в одном разделе может быть оправдано лишь тем, что все эти вопросы мало изучены.

Разупорядочивание кристаллической структуры твердых тел сопровождается ослаблением и разрывом химических связей между атомами. Благодаря этому повышается химическая активность вещества. Увеличение скорости растворения Ge и Si в травителях после бомбардировки ионами наблюдалось в работах ^{28, 19, 214}. Как известно, кремний не растворяется в плавиковой кислоте. Однако после аморфизации поверхностного слоя Si ионами, по данным ^{28, 19, 214}, его удавалось удалить травлением в HF. Согласно ¹⁹, при этом идет реакция с выделением водорода:



В тех случаях, когда ход реакции ограничивается диффузией, ионная бомбардировка, как следует из предыдущего раздела, должна ускорять химические процессы за счет увеличения скорости поступления реагента.

Облучение ионами может приводить к изменению и целого ряда других свойств полупроводников, например к изменению термоэлектронной эмиссии оксидного катода ¹⁷⁰⁻¹⁷², уменьшению твердости материалов.

С некоторыми вопросами ионного легирования полупроводников можно ознакомиться также в работах ²¹⁵⁻²¹⁷.

от энергии фотонов. Цвет пятна, созданного ионным пучком, как видно из рис. 21, должен зависеть от толщины разрушенного слоя. Переход к молочному оттенку происходит при столь большом числе разупорядоченных областей, когда становится возможным многократное рассеяние.

Отжиг при 650°C в течение одного часа восстанавливает цвет кристалла, причем, как показывают дифракция быстрых электронов и опыты по рассеянию протонов, одновременно с этим происходит кристаллизация аморфизированных слоев кремния. Как и следовало ожидать на основании описанного выше механизма изменения цвета, для получения молочного

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя проблема воздействия ионной бомбардировки на свойства полупроводников является сравнительно молодой, количество печатных статей, посвященных этим вопросам, уже измеряется трехзначным числом. Это не означает, однако, что рассмотренные выше явления хорошо и достаточно полно исследованы. Основная часть работы в указанном направлении, по-видимому, еще впереди.

Выполнение этого цикла исследований безусловно потребует создания специфических методов контроля структуры, электрических и оптических свойств поверхностных слоев полупроводника. Несколько новых оригинальных методов уже предложено, но с их помощью, как правило, пока удастся получать лишь качественные результаты, ибо не разработаны теоретические основы методик и не произведено сравнение их чувствительностей. В будущем следует также обратить большее внимание на выявление общих закономерностей в поведении радиационных дефектов, создаваемых ионами и сильно проникающей радиацией (γ -лучи, быстрые электроны, нейтроны).

Результаты экспериментов, рассмотренные в обзоре, показывают, что ионной бомбардировкой удастся не только направленно изменять параметры полупроводников, но и получать материалы с такими свойствами, которые не могут быть обеспечены с помощью других технологических приемов. Благодаря этому работы в указанном направлении, помимо решения разнообразных прикладных задач, должны способствовать развитию физики твердого тела и физики полупроводников.

Политехнический институт им. М. И. Калинина,
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. А б р о я н, М. А. Е р е м е е в, Н. Н. П е т р о в, УФН **92**, 105 (1967).
2. Дж. Д и н с, Дж. В и н я р д, Радиационные эффекты в твердых телах, М., ИЛ, 1960.
3. В. С. В а в и л о в, Действие излучений на полупроводники, М., Физматгиз, 1963.
4. В. С. В а в и л о в, УФН **84**, 431 (1964).
5. В. С. В а в и л о в, Н. А. У х и н, Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах, М., Атомиздат, 1969.
6. J. L i n d h a r d et al., Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **33**, № 10 (1963).
7. J. L i n d h a r d et al., там же **33**, № 14 (1963).
8. J. L i n d h a r d et al., там же **36**, № 10 (1968).
9. M. W. T h o m p s o n, Contemp. Phys., **9**, 375 (1968) (перевод см.: УФН **99**, 297 (1969)).
10. J. F. G i b b o n s, Proc. IEEE **56**, 295 (1968).
11. J. L i n d h a r d, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **34**, № 14 (1965) (перевод см.: УФН **99**, 249 (1969)).
12. В. В. Т и т о в, Изв. АН СССР, сер. физ. **33**, 785 (1969).
13. Б. Ф. О р м о н т, в сборнике «Полупроводники», ред. Н. Б. Хенней, М., ИЛ, 1962.
14. A. S e e g e r, Proc. 2 U.N. Int. Conf., P.V.A.E., vol. 6, 1958, p. 250.
15. В. М. А г р а н о в и ч, Э. Я. М и х л и н, ФТТ **9**, 1089 (1967).
16. В. М. А г р а н о в и ч, Э. Я. М и х л и н, ФТТ **11**, 1895 (1969).
17. J. R. P a r s o n s, Phil. Mag. **12**, 1159 (1965).
18. R. S. N e l s o n, D. J. M a z e y, Can. J. Phys. **46**, 689 (1968).
19. R. S. N e l s o n, D. J. M a z e y, R. S. B a r n e s, Phil. Mag. **17**, 1145 (1968).
20. J. R. P a r s o n s, R. W. B a l l u f f i, J. Phys. Chem. Solids **25**, 263 (1964).
21. П. В. П а в л о в, Е. И. З о р и н, Д. И. Т е т е л ь б а у м, ФТТ **8**, 750 (1966).
22. А. Е. Г о р о д е ц к и й, Г. А. К а ч у р и н, Л. С. С м и р н о в, ФТП **2**, 927 (1968).
23. А. Е. Г о р о д е ц к и й, Г. А. К а ч у р и н, Н. Б. П р и д а ч и н, Л. С. С м и р н о в, ФТП **2**, 136 (1968).

24. J. C. Pfister, *Radiation Damage in Semiconductors*, Dunod, Paris, 1965, p. 281.
25. P. Baruch, J. C. Pfister, *Nucl. Instr. Meth.* **38**, 197 (1965).
26. T. D. Guldén, *J. Appl. Phys.* **37**, 2915 (1966).
27. Ю. В. Мартыненко, *ФТТ* **11**, 1968 (1969).
28. U. F. Gianaola, *J. Appl. Phys.* **28**, 868 (1957).
29. С. М. Файнштейн, О. С. Лысогоров, *ЖТФ* **28**, 493 (1958).
30. В. К. Васильев, Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, *ФТТ* **9**, 1905 (1967).
31. П. В. Павлов, Е. И. Зорин, Д. И. Тетельбаум, Ю. С. Попов, *ФТТ* **6**, 3222 (1964).
32. Е. И. Зорин, Д. И. Тетельбаум, Ю. С. Попов, З. К. Границына, *ФТТ* **6**, 2017 (1964).
33. Г. Н. Мешкова, Л. П. Страхов, *ФТТ* **6**, 952 (1964).
34. R. H. Wentorf, Jr., K. A. Darrow, *Phys. Rev.* **137**, A1614 (1965).
35. П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, Е. И. Зорин, Р. В. Кудрявцева, *Кристаллография* **12**, 155 (1967).
36. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, R. M. Burger, *J. Appl. Phys.* **26**, 252 (1955).
37. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, *Semicond. Surface Physics*, ed. by R. N. Kingston, University of Pa., 1957, p. 3 (перевод см. в сборнике «Физика поверхности полупроводников» под ред. Г. Е. Пикуса, М., ИЛ, 1959).
38. J. J. Lander, G. W. Gobeli, J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **34**, 2298 (1963).
39. F. G. Allen, G. W. Gobeli, *J. Appl. Phys.* **35**, 597 (1964).
40. A. U. MacRae, G. W. Gobeli, *J. Appl. Phys.* **35**, 1629 (1964).
41. R. L. Jacobson, G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **36**, 2674 (1965).
42. В. Ф. Дворянкин, А. Ю. Митягин, *Кристаллография* **12**, 1112 (1967).
43. В. Л. Винецкий, *ФТТ* **10**, 867 (1968).
44. И. А. Аброян, А. И. Титов, *ФТТ* **10**, 3432 (1968).
45. С. В. Стародубцев, О. Р. Ниязова, А. Е. Кив, *Радиационные эффекты в сульфиде кадмия*, Ташкент, 1963.
46. И. А. Аброян, А. И. Титов, *ФТТ* **9**, 3628 (1967).
47. И. А. Аброян, В. П. Лавров, А. И. Титов, *ФТТ* **7**, 3159 (1965).
48. И. Н. Евдокимов, Е. С. Машкова, В. А. Молчанов, *ФТТ* **9**, 1825 (1967).
49. E. S. Mashkova, V. A. Molchanov, *Can. J. Phys.* **46**, 713 (1968).
50. И. А. Аброян, В. С. Беляков, А. И. Титов, *ФТТ* **10**, 3726 (1968).
51. Е. С. Машкова, В. А. Молчанов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **33**, 757 (1969).
52. Ю. В. Булгаков, *ФТТ* **6**, 1182 (1964).
53. G. S. Anderson, G. K. Wehner, *Surf. Sci.* **2**, 367 (1964).
54. G. S. Anderson, *J. Appl. Phys.* **37**, 2838 (1966).
55. G. S. Anderson, *J. Appl. Phys.* **38**, 1607 (1967).
56. В. Д. Тищенко, *ФТТ* **9**, 1577 (1967).
57. R. J. MacDonald, D. Haneman, *J. Appl. Phys.* **37**, 1609 и 3048 (1966).
58. J. A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson, J. W. Mayer, *Can. J. Phys.* **45**, 4053 (1967).
59. L. Eriksson, J. A. Davies, J. Denhartog, J. W. Mayer, O. J. Marsh, R. Markarios, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 323 (1967).
60. E. Bøgh, *Can. J. Phys.* **46**, 653 (1968).
61. J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux, J. A. Davies, *Can. J. Phys.* **46**, 663 (1968).
62. J. A. Davies, L. Eriksson, J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 255 (1968).
63. K. Björkqvist, B. Domeij, L. Eriksson, G. Fladda, A. Fontell, J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 379 (1968).
64. А. Ф. Тулинов, *УФН* **87**, 585 (1965).
65. E. Uggerhøj, J. U. Andersen, *Can. J. Phys.* **46**, 543 (1968).
66. R. S. Nelson, *Phil. Mag.* **15**, 845 (1967).
67. R. R. Ferber, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-10**, № 2, 15 (1963).
68. J. O. McCaldin, *Nucl. Instr. Meth.* **38**, 153 (1965).
69. W. J. King, J. T. Burrill, S. Harrison, F. Martin, C. Kellett, *Nucl. Instr. Meth.* **38**, 178 (1965).
70. В. Г. Володько, Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, *ФТТ* **10**, 1048 (1968).
71. J. R. Donnelly, A. G. Foyt, E. D. Hinkley, W. T. Lindley, J. O. Dimmock, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 303 (1968).
72. J. R. Beeler, Jr., D. G. Besco, *J. Appl. Phys.* **34**, 2873 (1963).

73. P. Sigmund, Appl. Phys. Lett. **14**, 114 (1969).
74. J. O. McCaldin, M. J. Little, A. E. Widmer, J. Phys. Chem. Sol. **26**, 1119 (1965).
75. W. W. Anderson, Solid-State Electron **11**, 481 (1968).
76. П. В. Павлов, Е. И. Зорин, Д. И. Тетельбаум, Ю. С. Попов, ДАН СССР **163**, 1128 (1965).
77. J. J. Lander, J. Phys. Chem. Sol. **3**, 87 (1957).
78. J. O. McCaldin, A. E. Widmer, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 1073 (1963).
79. J. O. McCaldin, Progress in Solid State Chemistry, v. 2, ed. H. Reiss, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 9.
80. M. Waldner, P. E. McQuaid, Solid-State Electron **7**, 925 (1964).
81. В. М. Гусев, В. В. Титов, М. И. Гусева, В. И. Куринный, ФТТ **7**, 2077 (1965).
82. R. S. Ohl, Bell Syst. Techn. J. **31**, 104 (1952); E. F. Kingsbury, R. S. Ohl, там же **31**, 802 (1952).
83. М. М. Бредов, Р. Ф. Комарова, А. Р. Регель, ДАН СССР **99**, 69 (1954).
84. W. D. Cussins, Proc. Phys. Soc. **B68**, 213 (1955).
85. C. C. Thornton, L. D. Hanley, Proc. IRE **43**, 186 (1955).
86. И. Д. Кирвалидзе, С. Г. Чернявская, в сборнике «Физика твердого тела» под ред. А. Ф. Иоффе, ч. 1, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 155.
87. М. М. Бредов, В. А. Лепилин, И. Б. Шестаков, А. Л. Шах-Будагов, ФТТ **3**, 267 (1961).
88. F. M. Rourke, J. C. Sheffield, F. A. White, Rev. Sci. Instr. **32**, 455 (1961).
89. М. М. Бредов, А. Б. Нуромский, ФТТ **4**, 562 (1962).
90. T. Alväger, N. Hansen, Rev. Sci. Instr. **33**, 567 (1962).
91. M. Waldner, J. O. McCaldin, A. E. Widmer, P. E. McQuaid, Bull. Amer. Phys. Soc. **T2**, 147 (1964).
92. K. E. Manchester, C. B. Sibley, G. Alton, Nucl. Instr. Meth. **38**, 169 (1965).
93. В. М. Гусев, В. В. Задде, А. П. Ландсман, В. В. Титов, ФТТ **8**, 1708 (1966).
94. J. W. Mayer, O. J. Marsh, R. Mancarious, R. Bower, J. Appl. Phys. **38**, 1975 (1967).
95. R. G. Hunsperger, O. J. Marsh, C. A. Mead, Appl. Phys. Lett. **13**, 295 (1968).
96. Л. С. Смирнов, Автореферат док. диссертации (СО АН СССР, Новосибирск, 1968).
97. W. W. Anderson, J. T. Mitcell, Appl. Phys. Lett. **12**, 334 (1968).
98. F. Chernow, G. Eldridge, G. Ruse, L. Wahlin, Appl. Phys. Lett. **12**, 339 (1968).
99. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. В. Краснопевцев, В. Ф. Сергиенко, В. В. Титов, ФТТ **8**, 1964 (1966).
100. J. O. McCaldin, A. E. Widmer, J. Appl. Phys. **35**, 1985 (1964).
101. D. B. Medved, G. P. Rolik, R. D. Speiser, H. L. Daley, Appl. Phys. Lett. **3**, 213 (1963).
102. D. B. Medved, J. Perel, H. L. Daley, G. P. Rolik, Nucl. Instr. Meth. **38**, 175 (1965).
103. В. Ф. Сыдоров, С. С. Булгаков, В. В. Степанов, ФТТ **7**, 1375 (1965).
104. Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, ФТП **2**, 131 (1968).
105. П. В. Павлов, Е. И. Зорин, Д. И. Тетельбаум, З. К. Границына, ФТТ **7**, 2940 (1965).
106. П. В. Павлов, В. А. Усков, Е. И. Зорин, Д. И. Тетельбаум, А. С. Баранова, ФТТ **8**, 2782 (1966).
107. Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, ФТТ **9**, 3642 (1967).
108. В. М. Гусев, В. В. Титов, ФТП **3**, 3 (1969).
109. W. J. Kleinfelder, W. S. Johnson, J. F. Gibbons, Can. J. Phys. **46**, 597 (1968).
110. W. M. Gibson et al., Can. J. Phys. **46**, 675 (1968).
111. J. O. Mayer, O. J. Marsh, G. A. Shifrin, R. Barron, Can. J. Phys. **45**, 4073 (1967).
112. П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, Е. И. Зорин, В. И. Алексеев, ФТТ **8**, 2679 (1966).
113. П. В. Павлов, Е. И. Зорин, Д. И. Тетельбаум, ФТТ **8**, 1791 (1966).
114. G. D. Alton, L. O. Love, Can. J. Phys. **46**, 695 (1968).

115. J. O. Gibbons, J. L. Moll, N. J. Meyer, Nucl. Instr. Meth. 38, 165 (1965).
116. И. А. Галактионова, В. М. Гусев, В. Г. Науменко, В. В. Титов, ФТП 2, 787 (1968).
117. G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard, M. A. Wilkins, Can. J. Phys. 46, 587 (1968).
118. P. M. Glotin, Can. J. Phys. 46, 705 (1968).
119. L. Eriksson, J. A. Davies, P. Jespersgaard, Phys. Rev. 161, 219 (1967).
120. Л. С. Смирнов, Г. А. Качурин, А. Е. Городецкий, ФТТ 9, 719 (1967).
121. Г. А. Качурин, А. Е. Городецкий, Л. С. Смирнов, в сборнике «Радиационная физика неметаллических кристаллов», Киев, «Наукова думка», 1967, стр. 262.
122. Г. А. Качурин, А. Е. Городецкий, Ю. В. Лобурец, Л. С. Смирнов, ФТТ 9, 494 (1967).
123. Г. А. Качурин, А. Е. Городецкий, Л. С. Смирнов, ФТП 1, 1427 (1967).
124. H. Strack, J. Appl. Phys. 34, 2405 (1963).
125. J. C. Pfister, P. Baruch, J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. III, 251 (1963).
126. L. Amadei, R. Gereth, H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 36, 1537 (1965).
127. R. W. Bower, R. Baron, J. W. Mayer, O. J. Marsh, Appl. Phys. Lett. 9, 203 (1966).
128. T. Itoh, T. Inada, K. Kanekawa, Appl. Phys. Lett. 12, 244 (1968).
129. А. В. Ржанов, Труды ФИАН 20, 3 (1963).
130. Г. Е. Пикус, Основы теории полупроводниковых приборов, М., «Наука», 1965.
131. И. А. Аброян, А. И. Титов, Л. А. Цехновичер, Изв. АН СССР, сер. физ. 33, 792 (1969).
132. И. А. Аброян, Л. А. Цехновичер, Труды ЛПИ, № 311, 139 (1970).
133. A. Smith, Phys. Rev. 116, 793 (1959).
134. Ю. А. Концевой, М. И. Иглицын, ФТТ 3, 1465 (1961).
135. S. Wang, G. Wallis, J. Appl. Phys. 30, 285 (1959).
136. И. А. Аброян, В. А. Зборовский, ДАН СССР 144, 531 (1962).
137. И. А. Аброян, Л. А. Цехновичер, ФТТ 6, 1688 (1964).
138. И. А. Аброян, А. И. Титов, Изв. АН СССР, сер. физ. 30, 865 (1966).
139. И. А. Аброян, М. А. Аброян, Труды ЛПИ, № 277, 121 (1967).
140. И. А. Аброян, Труды ЛПИ, № 277, 135 (1967).
141. П. В. Павлов, Ю. С. Попов, ФТП 3, 546 (1969).
142. В. Н. Овсяк, Л. С. Смирнов, ФТТ 6, 3031 (1964).
143. И. А. Аброян, Л. А. Цехновичер, ФТП 2, 1221 (1968).
144. С. М. Рывкин, Р. Ю. Хансаваров, ЖТФ 28, 925 (1958).
145. Т. Я. Сёра, Г. Г. Чемересюк, ФТТ 6, 128 (1964).
146. Т. Я. Сёра, Г. Г. Чемересюк, В. Н. Дульднер, ФТТ 6, 3754 (1964).
147. Г. Г. Чемересюк, ФТТ 8, 2884 (1966).
148. Г. Ф. Богданов, М. М. Дремин, Б. П. Максименко, в сборнике «Диагностика плазмы», М., Атомиздат, 1968, стр. 362.
149. А. И. Титов, Труды ЛПИ, № 311, 123 (1970).
150. В. Г. Литовченко, УФЖ 4, 376 (1959).
151. В. И. Ляшенко, В. Г. Литовченко, И. И. Степко, В. И. Стриха, Л. В. Ляшенко, Электронные явления на поверхности полупроводников, Киев, «Наукова думка», 1968, стр. 209.
152. П. В. Павлов, Ю. С. Попов, ФТТ 9, 3082 (1967).
153. W. Hanle, K. H. Rau, Zs. Phys. 133, 297 (1952).
154. Б. М. Носенко, Н. А. Струков, М. Д. Ягудев, Оптика и спектроскопия 3, 351 (1957); Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 701 (1957).
155. Б. М. Носенко, Н. А. Струков, Изв. АН СССР, сер. физ. 25, 314, (1961).
156. A. van Wijngaarden, L. Hastings, Can. J. Phys. 45, 2239 (1967).
157. В. В. Макаров, Канд. диссертация (ЛПИ, 1969).
158. В. В. Макаров, Труды ЛПИ, № 311, 130 (1970).
159. A. van Wijngaarden, L. Hastings, Can. J. Phys. 45, 3803 (1967).
160. В. В. Макаров, Н. Н. Петров, ФТТ 10, 205 (1968).
161. L. Hastings, A. van Wijngaarden, Can. J. Phys. 45, 4039 (1967).
162. В. В. Макаров, ФТТ 9, 596 (1967).
163. В. В. Макаров, Н. Н. Петров, ФТТ 8, 1602 (1966).
164. W. W. Anderson, Appl. Phys. Lett. 7, 198 (1965).
165. R. L. Hines, Phys. Rev. 138, A1747 (1965).

166. В. В. Галкин, М. И. Гусева, В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милютин, ФТТ 10, 902 (1968).
167. Г. М. Головнер, В. В. Задде, А. К. Зайцева, М. М. Колтун, А. П. Ландсман, ФТП 2, 720 (1968).
168. W. Primak, Y. Dayal, E. Edwards, J. Appl. Phys. 34, 827 (1963).
169. R. S. Nelson, D. J. Mazeu, M. D. Matthews, D. F. Holloway, Phys. Lett. 23, 18 (1966).
170. R. M. Matheson, L. S. Nergaard, R. H. Plumlee, RCA Rev. 18, 385 (1957) (перевод в сборнике «Эффективные катоды», вып. 2, ред. Б. Н. Попов, А. Р. Шульман, М.—Л., 1960).
171. Е. Т. Кучеренко, В. П. Демьяненко, Г. Н. Тальнова, Радиотех. и электроника, 5, 1493 (1960).
172. И. А. Аброян, С. М. Мовнин, ФТТ 3, 567 (1961).
173. J. R. Parsons, C. W. Hoelke, IEEE Trans. Nucl. Sci. 16, № 6, 37 (1969).
174. R. W. Bicknell, Proc. Roy. Soc. London A311, № 1504, 75 (1969).
175. M. D. Matthews, P. F. James, Phil. Mag. 19, 1179 (1969).
176. D. J. Mazeu, R. S. Nelson, Radiat. Effects 1, 229 (1969).
177. В. М. Гусев, Ю. В. Мартыненко, К. В. Старинин, Кристаллография 14, 1050 (1969); Atomic Collision Phenomena in Solids, ed. by D. W. Palmer, et al., North-Holland, 1970, p. 162.
178. А. И. Герасимов, Е. И. Зорин, П. В. Павлов, Д. И. Тетельбаум, ДАН СССР 192, 324 (1970).
179. О. И. Капуста, С. Я. Лебедев, Н. М. Омеляновская, ФТТ 12, 913 (1970).
180. О. И. Капуста, С. Я. Лебедев, Н. М. Омеляновская, ФТТ 12, 995 (1970).
181. D. A. Marsden, G. R. Bellavance, J. A. Davies, M. Martini, P. Sigmond, Phys. Stat. Sol. 35, 269 (1969).
182. J. E. Westmoreland, J. W. Mayer, S. T. Pucraux, R. R. Hart, O. J. Marsh, Appl. Phys. Lett. 14, 7 (1969).
183. J. E. Westmoreland, J. W. Mayer, F. H. Eisen, B. Welch, Appl. Phys. Lett. 15, 308 (1969).
184. F. H. Eisen, B. Welch, J. E. Westmoreland, J. W. Mayer, в сборнике Atomic Collision Phenomena in Solids, ed. by D. W. Palmer et al., North-Holland, 1970, p. 111.
185. L. Eriksson, G. R. Bellavance, J. A. Davies, Radiation Effects 1, 71 (1969).
186. L. Eriksson, J. A. Davies, N. G. E. Johansson, J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 40, 842 (1969).
187. L. Eriksson, G. Fladda, K. Björkqvist, Appl. Phys. Lett. 14, 195 (1969).
188. G. Fladda, P. Mazzoldi, E. Rimini, D. Sigurd, L. Eriksson, Radiat. Effects 1, 249 (1969).
189. E. D. Wolf, P. G. Hunsperger, Appl. Phys. Lett. 15, 526 (1970).
190. В. С. Куликаускас, М. М. Малов, А. Ф. Тулинов, ЖЭТФ 53, 487 (1967).
191. L. C. Feldman, B. R. Appleton, Appl. Phys. Lett. 15, 305 (1969).
192. М. И. Гусева, Л. М. Ершова, К. В. Киселева, В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милютин, Кристаллография 15, 523 (1970).
193. R. Baron, G. A. Shifrin, O. J. Marsh, J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 40, 3702 (1969).
194. B. Tell, W. M. Gibson, J. Appl. Phys. 40, 5320 (1969).
195. S. L. Hou, K. Beck, J. A. Marley, Jr., Appl. Phys. Lett. 14, 151 (1969).
196. L. A. Davidson, J. F. Gibbons, R. C. Der, T. M. Kavanagh, J. M. Khan, Appl. Phys. Lett. 14, 295 (1969).
197. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. Ф. Сергиенко, ФТП 4, 10 (1970).
198. В. С. Вавилов, М. И. Гусева, Е. А. Конорова, В. Ф. Сергиенко, ФТП 4, 17 (1970).
199. В. С. Вавилов, В. В. Галкин, В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милютин, ФТП 4, 1180 (1970).
200. A. G. Foyst, W. T. Lindley, C. M. Wolfe, J. P. Donnelly, Solid-State Electron. 12, 209 (1969).
201. A. G. Foyst, J. P. Donnelly, W. T. Lindley, Appl. Phys. Lett. 14, 372 (1969).
202. В. М. Зелевинская, Г. А. Качурин, Н. Б. Придачин, Л. С. Смирнов, ФТП 4, 317 (1970).
203. В. М. Зелевинская, Г. А. Качурин, Н. Б. Придачин, Л. С. Смирнов, ФТП 4, 1784 (1970).

- 204. J. L. Whitton, G. Carter, Atomic Collision Phenomena in Solids, ed. by D. W. Palmer et al., North-Holland, 1970, p. 615.
 - 205. R. Bader, S. Kalbitzer, Appl. Phys. Lett. 16, 13 (1970).
 - 206. G. Dearnaley, M. A. Wilkins, P. D. Goode, J. H. Freeman, G. A. Gard, Atomic Collision Phenomena in Solids, ed. by D. W. Palmer et al., North-Holland, 1970, p. 633.
 - 207. В. А. Пантелеев, Л. Н. Исавцева, Изв. вузов (Физика), № 8, 27 (1969).
 - 208. D. G. Nelson, J. F. Gibbons, W. S. Johnson, Appl. Phys Lett. 15, 246 (1969).
 - 209. В. Г. Литовченко, В. С. Лысенко, ФТП 4, 72 (1970).
 - 210. J. L. Merz, L. C. Feldman, Appl. Phys. Lett. 15, 129 (1969).
 - 211. В. В. Галкин, В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милютин, ФТП 4, 837 (1970).
 - 212. H. J. Stein, F. L. Vook, J. A. Borders, Appl. Phys. Lett. 14, 328 (1969).
 - 213. J. B. Schroeder, H. D. Dieselman, J. Appl. Phys. 40, 2559 (1969).
 - 214. J. F. Gibbons, E. O. Hechtl, T. Tsurushima, Appl. Phys. Lett. 15, 117 (1969).
 - 215. G. Dearnaley, Repts Progr. Phys. 32, 405 (1969).
 - 216. L. N. Large, Contempor. Phys. 10, 505 (1969).
 - 217. Colloq. internat. applic. faisceaux ioniques technol. semiconduct., Grenoble, 1967.
-