

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И МИГРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1081— 368 с.

В книге описаны результаты экспериментального изучения процессов образования радиационных дефектов в полупроводниках и диэлектриках, способы получения информации о микромеханизмах атомных смещений в неметаллических кристаллах. Экспериментальные данные обсуждаются на основе принятых теоретических моделей радиационного дефектообразования. Особое внимание уделяется процессам возникновения дефектов при сравнительно небольших энергиях воздействующей радиации. Приводится обзор современных данных о диффузионно-контролируемых реакциях в полупроводниках. Показано, что эти данные могут быть согласованы благодаря единому подходу к процессам возникновения и миграции дефектов в полупроводниках.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Принятые сокращения	8
Глава 1. Представления о простейших дефектах	9
§ 1. Точечные дефекты	9
§ 2. Методы расчета электронной структуры дефектов в кристаллах	13
Глава 2. Элементарный акт образования и миграции дефектов	24
§ 1. Дефектообразование (общие вопросы)	24
§ 2. Допороговое образование дефектов	40
§ 3. Термофлуктуационное смещение атомов	45
§ 4. Теоретические модели высокотемпературной диффузии	53
§ 5. Квантовые эффекты в диффузии атомов	59
§ 6. Понятие о низкотемпературной стимулированной диффузии (НСД)	63
Глава 3. Современные представления об образовании и миграции дефектов в кристаллах	69
§ 1. Новые конфигурации дефектов в алмазной решетке	69
§ 2. Эксперименты по низкотемпературной миграции и фотостимулированным процессам	78
§ 3. Радиационно-стимулированная диффузия	89
Глава 4. Допороговое дефектообразование в атомарных полупроводниках	98
§ 1. Допороговые эффекты в Ge и Si	99
§ 2. Общие закономерности допорогового эффекта	112
§ 3. Взаимодействие радиационных дефектов с примесями	131
Глава 5. Допороговое дефектообразование в бинарных полупроводниках	143
§ 1. Образование и миграция радиационных дефектов в CdS	143
§ 2. Радиационные изменения в CdS в процессе возбуждения когерентного излучения	160
§ 3. Допороговые эффекты в InSb и других бинарных материалах	167
§ 4. Фотостимулированные процессы образования и преобразования дефектов в CdS	178

§ 5. Допороговые эффекты в облучаемых ионами полупроводниках	182
Глава 6. Влияние излучения на диффузию в полупроводниках	189
§ 1. Влияние радиационных дефектов на термическую диффузию	189
§ 2. Экспериментальные проявления стимулированной излучением диффузии атомов	202
§ 3. Низкотемпературная миграция атомов в Si	215
§ 4. Влияние электронных возбуждений на низкотемпературную миграцию атомов	236
§ 5. Низкотемпературная миграция при воздействии ионов малой и средней энергии	259
§ 6. Особенности низкотемпературной миграции атомов	268
Глава 7. Активационные процессы при ионной имплантации	279
§ 1. Физические основы ионно-лучевого легирования полупроводников	279
§ 2. Дефекты структуры в полупроводниках, подвергнутых ионной бомбардировке, и явление аморфизации	285
§ 3. Синтез полупроводниковых соединений и структур с использованием ускоренных ионов	289
§ 4. Электрические свойства ионно-легированных полупроводников	292
§ 5. Лазерный и электронно-лучевой отжиг имплантированных слоев в полупроводниках	302
Глава 8. Образование и миграция атомных дефектов в некоторых прикладных задачах	309
§ 1. Деграция полупроводниковых излучателей оптического диапазона	310
§ 2. Влияние ударной волны на полупроводниковые материалы	316
§ 3. Микромеханизмы естественного старения полупроводниковых материалов и приборов	319
§ 4. Низкотемпературная стимулированная адгезия	323
§ 5. Вопросы радиационной стойкости при воздействии низкоэнергетических излучений	325
Заключение	330
Литература	332
Дополнение при корректуре	361

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Принятые сокращения	8
Глава 1. Представления о простейших дефектах	9
§ 1. Точечные дефекты	9
§ 2. Методы расчета электронной структуры дефектов в кристаллах	13
Глава 2. Элементарный акт образования и миграции дефектов	24
§ 1. Дефектообразование (общие вопросы)	24
§ 2. Допороговое образование дефектов	40
§ 3. Термофлуктуационное смещение атомов	45
§ 4. Теоретические модели высокотемпературной диффузии	53
§ 5. Квантовые эффекты в диффузии атомов	59
§ 6. Понятие о низкотемпературной стимулированной диффузии (НСД)	63
Глава 3. Современные представления об образовании и миграции дефектов в кристаллах	69
§ 1. Новые конфигурации дефектов в алмазной решетке	69
§ 2. Эксперименты по низкотемпературной миграции и фотостимулированным процессам	78
§ 3. Радиационно-стимулированная диффузия	89
Глава 4. Допороговое дефектообразование в атомарных полупроводниках	98
§ 1. Допороговые эффекты в Ge и Si	99
§ 2. Общие закономерности допорогового эффекта	112
§ 3. Взаимодействие радиационных дефектов с примесями	131
Глава 5. Допороговое дефектообразование в бинарных полупроводниках	143
§ 1. Образование и миграция радиационных дефектов в CdS	143
§ 2. Радиационные изменения в CdS в процессе возбуждения когерентного излучения	160
§ 3. Допороговые эффекты в InSb и других бинарных материалах	167
§ 4. Фотостимулированные процессы образования и преобразования дефектов в CdS	178

§ 5. Допороговые эффекты в облучаемых ионами полупроводниках	182
Глава 6. Влияние излучения на диффузию в полупроводниках	189
§ 1. Влияние радиационных дефектов на термическую диффузию	189
§ 2. Экспериментальные проявления стимулированной излучением диффузии атомов	202
§ 3. Низкотемпературная миграция атомов в Si	215
§ 4. Влияние электронных возбуждений на низкотемпературную миграцию атомов	236
§ 5. Низкотемпературная миграция при воздействии ионов малой и средней энергии	259
§ 6. Особенности низкотемпературной миграции атомов	268
Глава 7. Активационные процессы при ионной имплантации	279
§ 1. Физические основы ионно-лучевого легирования полупроводников	279
§ 2. Дефекты структуры в полупроводниках, подвергнутых ионной бомбардировке, и явление аморфизации	285
§ 3. Синтез полупроводниковых соединений и структур с использованием ускоренных ионов	289
§ 4. Электрические свойства ионно-легированных полупроводников	292
§ 5. Лазерный и электроп-лучевой отжиг имплантированных слоев в полупроводниках	302
Глава 8. Образование и миграция атомных дефектов в некоторых прикладных задачах	309
§ 1. Деградация полупроводниковых излучателей оптического диапазона	310
§ 2. Влияние ударной волны на полупроводниковые материалы	316
§ 3. Микромеханизмы естественного старения полупроводниковых материалов и приборов	319
§ 4. Низкотемпературная стимулированная адгезия	323
§ 5. Вопросы радиационной стойкости при воздействии низкоэнергетических излучений	325
Заключение	330
Литература	332
Дополнение при корректуре	361

ПРЕДИСЛОВИЕ

С возникновением и развитием физики радиационных воздействий на полупроводники*) открылись новые возможности изучения свойств дефектов и механизмов их образования. До шестидесятых годов в основном происходило накопление результатов, связанных с радиационными изменениями макроскопических характеристик твердых тел. В последующем были разработаны методики и подходы, позволившие получать разностороннюю, а в ряде случаев однозначную информацию о характере элементарного акта дефектообразования. Важную роль здесь сыграли исследования спектров ЭПР и ЯМР, прямые электронно-микроскопические наблюдения, кинетические исследования, использование эффекта Мёссбауэра.

К настоящему времени сложились общепринятые представления о первичных процессах радиационного дефектообразования и вторичных квазихимических реакциях, приводящих к появлению относительно устойчивых комплексов. Эти представления носят достаточно общий характер и могут быть приведены в систему.

Изданные в нашей стране и за рубежом монографии отражают упомянутый выше этап развития радиационной физики твердого тела. Можно в качестве примера привести монографии [1--4].

В последние годы вышли новые книги, в которых большое внимание обращено на микроскопические механизмы атомных смещений [9, 10].

Особый интерес сейчас проявляется к процессам смещения атомов при сравнительно небольших энергиях воздействующего излучения. Имеются в виду энергии, близкие к порогу упругого выбивания атомов или ниже

*) Далее термин «полупроводники» будет применен ко всем неметаллическим твердым телам.

этого порога. Исследования показали, что радиационные эффекты в «припороговой» и «допороговой» областях энергий характеризуются новыми закономерностями. Перестройка атомных конфигураций определяется в этих условиях состоянием электронной подсистемы кристалла и в значительной степени электрон-фононными взаимодействиями. В первую очередь здесь проявляется новый тип активационных процессов в кристаллической решетке, когда причиной элементарного акта является изменение состояния электронной подсистемы. Это направление в радиационной физике твердого тела, началом которого можно считать работы Варли [5], вышло за рамки радиационной физики. Известно несколько обзоров, освещающих указанную проблему [6—8], а также большое количество оригинальных статей и докладов на международных конференциях.

Несмотря на интенсивные исследования, проводимые у нас в стране и за рубежом в области «допороговых» радиационных эффектов, а также на возрастающий поток публикаций по этому вопросу, в настоящий момент назрела необходимость подведения итога проведенной работе, анализа полученных результатов и обсуждения перспектив дальнейших исследований.

Изучение дефектов, созданных радиационным воздействием, заставило пересмотреть традиционные модели активационных процессов в кристаллах. Модель термофлуктуационного преодоления потенциального барьера оказалась неспособной объяснить новые экспериментальные факты. Оценки дают весьма низкие энергии активации для миграции точечных дефектов в полупроводниках, для образования и реориентации комплексов. Эти данные противоречат результатам, вытекающим из традиционных высокотемпературных экспериментов. Возникающая ситуация потребовала рассмотрения дефектов в полупроводниках с единой точки зрения. Попытки такого рассмотрения содержатся лишь в отдельных работах [11].

Вопросы влияния низкоэнергетических излучений на атомарные процессы в кристаллической решетке тесно связаны с важными приложениями. Деградация приборов электронной техники (в частности, «старение») обусловлена возникающими при эксплуатации прибора неравновесными состояниями в электронной подсистеме кри-

сталла и структурными изменениями в результате электроп-решеточных взаимодействий. Одновременно возможности воздействия на кристаллическую решетку через электронную подсистему могут открыть новые перспективы в радиационной технологии.

Упомянутые механизмы влияния электронных возбуждений на активационные процессы в кристаллической решетке проявляются и в случае ионной бомбардировки кристаллов, они должны учитываться при рассмотрении свойств имплантированных слоев в полупроводниках.

В монографии основное внимание обращено на следующие задачи:

1. Анализ экспериментальных и теоретических результатов с точки зрения возможностей расшифровки механизмов образования и миграции дефектов в полупроводниках.

2. Систематизацию принятых представлений о механизмах образования и миграции дефектов в полупроводниках.

3. Освещение новых направлений исследования радиационных эффектов в полупроводниках, в частности при воздействии низкоэнергетических излучений.

Авторы благодарны советским и зарубежным коллегам, дискуссии с которыми наложили свой отпечаток на изложение многих вопросов: Б. М. Вулу, В. М. Аграновичу, Э. Л. Андроникашвили, Б. И. Болтаксу, В. Л. Вицецкому, Я. Е. Гегушпу, В. Л. Инденбому, Ю. М. Кагану, Дж. Корбетту, Ч. Б. Луцику, Т. В. Машовец, Л. С. Полаку, С. М. Рывкипу, Л. С. Смирнову, К. Б. Толпыго, Дж. Уоткинсу, М. А. Эланго.

Отметим, что § 3 гл. 3 является изложением доклада В. Л. Инденбома и А. Е. Кива на Международной конференции по радиационным эффектам в полупроводниках и родственных материалах (Тбилиси, 1979). Текст доклада включен в книгу с согласия В. Л. Инденбома, которому авторы выражают свою благодарность.

Мы признательны В. Н. Соловьеву за помощь в написании § 2 гл. 3 и § 3 гл. 8, а также Н. И. Гуриной и М. А. Тараненко, активно участвовавшим в работе по оформлению рукописи и подготовке ее к печати.

В. С. Вавилов, А. Е. Кив, О. Р. Ниязова

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- ГК — гибридные коэффициенты
ГЦК — гранцентрированный кристалл
ДД — допороговые дефекты
ДМ — допороговые механизмы
ДРДО — допороговое радиационное дефектообразование
ДСД — диффузия, стимулированная дефектами
ДСП — диффузия, стимулированная полями
ИД — излучающие диоды
КРРА — кривые радиального распределения атомов
КПС — конфигурация повернутых связей
ЛО — лазерный отжиг
ЛПШ — теория Липдхарта — Шарфа — Шютта
МО ЛКАО — молекулярная орбиталь-линейная комбинация атомных орбиталей
НДП — нулевое дифференциальное перекрывание
НМ — низкотемпературная миграция
ННЗ — неравновесные носители заряда
НСД — низкотемпературная стимулированная диффузия
ОД — ориентационные дефекты
ОПВ — ортогонализированные плоские волны
ОЦК — объемно-центрированный кристалл
ПМВ — потенциалы межатомных взаимодействий
ППВ — присоединенные плоские волны
ПР — потенциальный рельеф
ПЭМ — полуэмпирические методы
РДО — радиационное дефектообразование
РМХ — расширенный метод Хюккеля
РСД — радиационно-стимулированная диффузия
РСМ — радиационно-стимулированная миграция
СИД — светоизлучающие диоды
ССП — самосогласованное поле
ССП — X_α — синтез X_α -метода Слэтера с методом самосогласованного поля
ТД — точечные дефекты
УВ — ударная волна
ФХР — фотохимические реакции
ЩГК — щелочно-галогидный кристалл
ЭАП — эффективные адиабатические потенциалы
ЭВ → СА — электронное возбуждение → смещение атома
ЭИЭ — электронно-ионная эмиссия
ЭЛ — электролюминесцентные характеристики
ЭП — электронная подсистема

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОСТЕЙШИХ ДЕФЕКТАХ

§ 1. Точечные дефекты

Существование точечных дефектов (ТД) было предсказано Френкелем в ранних работах (см. [1]). Статистические соображения приводят к формуле для концентрации ТД следующего вида:

$$N_V N_I = N^2 \exp(-W/kT), \quad (1.1.1)$$

где N_I , N_V — равновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов, N — плотность узлов решетки, W — энергия образования дефекта Френкеля, под которым понимается пара «вакансия — междоузельный атом» (V , I). Сразу отметим, что формула (1) пригодна лишь в том случае, если ТД электрически неактивны. Корректировка выражения (1) с учетом заполнения уровней ТД электронами или дырками приводится в монографии Винецкого и Холодарь [2]. Там же описаны явления, возникающие при статистическом взаимодействии носителей заряда и дефектов (самокомпенсация и собственно-дефектная проводимость).

Вычисление вероятности w теплового образования дефекта Френкеля представляет собой трудную задачу (см. гл. 2). В [3] эта задача решалась при помощи принципа детального равновесия. Для электрически неактивных дефектов

$$w = \gamma_{VI} N^2 \exp(W/kT), \quad (1.1.2)$$

где γ_{VI} — вероятность захвата свободной вакансии атомом I , $\gamma_{VI} = 4\pi D r_0$ (D — коэффициент взаимной диффузии V и I , r_0 — радиус области захвата), и может быть

взята из эксперимента или вычислена методами теории реакций с участием диффузии.

Для электрически активных дефектов (пусть конкретно V — акцептор, атом I неактивен) аннигиляция I и V (акцепторный уровень заполнен) приводит к восстановлению нормального узла решетки и переходу электрона с локального уровня в зону проводимости c . Согласно принципу детального равновесия должен происходить и обратный переход. Электрон в c -зоне, локализуясь, создаст в идеальной решетке пару Френкеля, причем в процессе ее образования электрон садится на уровень вакансии. Таким образом, из принципа детального равновесия получается вероятность образования дефекта с участием электрона

$$\eta = \gamma_{VI}^e \frac{N^2}{Q} \exp\left(-\frac{W - \mathcal{E}_V}{kT}\right), \quad (1.1.3)$$

где Q — плотность состояний в c -зоне, \mathcal{E}_V — энергия захвата электрона на уровень V , γ_{VI}^e — вероятность элементарного акта захвата вакансией V атома I с переходом электрона в c -зону.

В работе [3] вероятность образования дефекта с участием электрона вычислена квантовомеханически, как вероятность безызлучательного перехода системы «идеальный диэлектрик + электрон проводимости» в состояние «кристалл + дефект с локализованным на нем электроном».

Полученный результат учитывает изменение числа фононов, связанное с изменением положения равновесия атомов в процессе образования дефекта.

Наибольшая вероятность образования дефекта согласно [3] имеет место при положении электрона не на дне зоны проводимости, а при некотором значении волнового вектора k , соответствующего закону сохранения энергии при оптимальном числе фононов, участвующих в переходе. Поэтому изменение функции распределения электронов $f(k)$ может приводить к заметному изменению η . Например, при наличии «греющего» электрического поля вероятность η приближенно представляется в виде

$$\eta \approx \exp\left[-\frac{W - \mathcal{E}_V + \frac{1}{2} \hbar \omega \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)}{kT_e}\right], \quad (1.1.4)$$

где вместе с температурой окружающей среды T следует использовать температуру T_e электронного газа. Значение же T_e порядка $(1,5-2) T$ при обычных значениях W , \mathcal{E}_v приводит к повышению η на несколько порядков величины.

Следует подчеркнуть, что рассмотренные в [2] процессы с участием электронного возбуждения особенно эффективны, если дефект Френкеля образуется не в идеальном участке кристаллической решетки, а вблизи примесного атома или другого дефекта (так что происходит перестройка существующего дефекта в результате захвата электронного возбуждения). Это приводит к уменьшению показателя экспоненты вероятности дефектообразования (3) на величину, примерно равную энергии связи образующейся квазимолекулы.

Вероятность элементарного акта реакции V или I с другим дефектом или друг с другом часто можно определить в предположении, что коэффициент диффузии наиболее подвижной частицы не слишком велик, следовательно, ограничивающим процессом, определяющим скорость реакции, является не конечный элементарный акт реакции, а вероятность встречи реагирующих партнеров. Тогда скорость реакции определяется распределением реагирующих партнеров A , B по расстояниям друг относительно друга. На современном уровне теории обычно учитывают лишь усредненное распределение частиц одного сорта относительно частиц другого сорта, например, $B(r)$ — среднее число частиц на расстоянии r от произвольно выбранной частицы A . Существует достаточно много работ (не по радиационной физике), где учитываются корреляции более высокого порядка, но мы их обычно не рассматриваем из-за большой сложности, а также потому, что при не слишком высоких концентрациях дефектов и примесей, представляющих интерес для полупроводниковой технологии, эти корреляции менее существенны.

Если известно $B(r)$, то скорость реакции равна потоку частиц B через «сферы реакции» радиуса r_0 , окружающие частицы A , и предполагается, что при $r < r_0$ реакция уже произошла. Тогда

$$w_{AB} = 4\pi D r_0 \left\{ \nabla B(r) + \frac{\nabla \Phi}{kT} B(r) \right\} A, \quad (1.1.5)$$

где A обозначает концентрацию частиц A , первый член в (5) — диффузионный поток, второй — дрейфовый, $\nabla\phi$ — градиент потенциала взаимодействия частиц A , B в кристалле.

Функция $B(r, t)$ (в общем случае зависящая от времени) определяется как «функцией зарождения» дефектов $f(r)$, так и всеми последующими процессами с участием частиц B . Функция $f(r)$ описывает распределение рождаемых частиц A , B по расстояниям друг относительно друга в момент рождения. Если первично выбитый атом получает столь высокую энергию, что удаляется от исходного узла на значительное расстояние r_{AB} , например, порядка среднего расстояния между дефектами \bar{r}_{AB} , $f(r)$ можно считать константой (равновероятное распределение компонентов рождаемых дефектов). Однако обычно $r_{AB} \ll \bar{r}_{AB}$. При этом вид функции зарождения $f(r)$ существенно влияет на долю дефектов, рекомбинирующих генетически (выбитый атом возвращается в ту самую вакансию, которая родилась в одном с ним элементарном акте образования дефекта), а тем самым на функцию $B(r)$ и на скорость реакции (5). Существует даже класс реакций между дефектами, лимитируемых скоростью аннигиляции генетических пар Френкеля [4].

При температурах облучения, когда образующиеся вакансии и междоузельные атомы подвижны, первично образованный в каскаде атом-атомных смещений кластер (область высокой плотности V , I) испытывает существенную эволюцию.

Движение I приводит к частичной рекомбинации; однако, как показано в работе [4], эффективность рекомбинации в реальных кластерах невелика — доминирующим является миграция I из кластера в бесконечный объем кристалла. Движение V приводит к эволюции оставшегося вакансионного кластера. Если этот кластер мал, преимущественным также является его испарение в объеме кристалла, поэтому при малых энергиях дефектообразующих частиц в кристалле образуются лишь «разбегающиеся» кластеры. Этот процесс довольно быстрый, и после облучения в кристалле останутся только точечные дефекты.

При больших энергиях частиц среди первичных кластеров встречаются достаточно крупные. При этом может

доминировать процесс слипания вакансий в дивакации и в более сложные центры, являющиеся неподвижными. Эти «застывающие» кластеры в кремнии начинают образовываться при энергии первично выбитого атома от 10 и выше кэВ. Наличие застывающих и разбегающихся кластеров объясняет хорошо известный из эксперимента феномен энергетического порога образования кластера (для многих полупроводников).

§ 2. Методы расчета электронной структуры дефектов в кристаллах

Расчеты электронной структуры кристаллов занимают важное место в теории твердого тела. Первые исследования в этом направлении имели цель установить главные особенности электронной структуры, связанные с идеальным строением и трансляционной симметрией кристаллической решетки. Для решения таких задач были разработаны достаточно эффективные методы, оправдавшие себя во многих расчетах [5—8].

Наряду с исследованиями идеальных кристаллов разрабатывались методы для описания дефектных областей и в первую очередь свойств ТД. При этом наметились два подхода к задачам о дефектах. Первый основан на квазимолекулярном рассмотрении дефектной области, когда ее принадлежность кристаллу учитывается путем введения эффективных параметров (например, эффективного заряда). При втором подходе дефект описывается с помощью кристаллических волновых функций и играет роль локального возмущения идеальной структуры (в виде рассеивающего центра).

В обоих случаях можно выделить две группы методов: основанные на принципах неэмпирического описания (*ab initio*) и основанные на использовании эмпирических данных (в различной форме и на различных этапах решения задачи). Последние объединяются в группу полупэмпирических методов (ПЭМ).

ПЭМ часто отдается предпочтение в связи с тем, что они, отступая от «первых принципов», позволяют в ходе расчета компенсировать неполноту рассмотрения введением экспериментальных параметров, эффективно учиты-

вающих совсем незаписанные или некорректно записанные взаимодействия. Кроме того, и это не менее важно, применение ПЭМ резко сокращает объем вычислительной работы, позволяя получать результаты и в тех случаях, когда расчеты *ab initio* практически неосуществимы.

Далее мы будем рассматривать методы расчетов электронной структуры и равновесных конфигураций ТД. В последнее время для решения этого класса задач были применены неэмпирические методы, которые мы кратко перечислим.

Расчеты ТД ab initio. Основным и наиболее последовательным в группе неэмпирических методов является метод ССП, примененный Рутаном к расчету молекул в варианте МО ЛКАО [9]. Схема Рутана для своей реализации требует очень большого объема вычислений [10—13]. Число интегралов, учитывающих электрон-электронные взаимодействия, возрастает примерно, как размерность базиса. Есть, однако, разные пути достижения необходимой точности расчета при разумном объеме вычислительной работы. Например, в случае слэтеровского базиса точность результата увеличивается как путем расширения базиса, так и путем вариации орбитальной экспоненты $\alpha = Z - \sigma$ (Z — заряд ядра, σ — постоянная экранирования) [14—16].

Важное усовершенствование было введено Бойсом [17], применившим в качестве базисных функции Гаусса. В этом случае существенно упрощается вычисление интегралов, что в значительной степени компенсирует необходимость расширения базиса.

В настоящее время выполняются расчеты, в которых реализуются частные варианты указанной схемы. Исследования, проведенные для локальных центров в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК), суммированы в монографии Кристофеля [23]. Для ЩГК описание дефектных конфигураций является эффективным в рамках квази-молекулярного приближения. Важнейшая задача теории — неэмпирические расчеты адиабатических потенциалов локальных центров, значение которых позволяет перейти к их оптическим и другим свойствам. Изучение электронно-колебательных спектров локальных центров показало, что для детальной расшифровки их природы необходим учет эффекта Яна — Теллера. В последнее время иссле-

дования дефектов в кристаллах (в том числе ЩГК) все чаще проводятся с применением метода псевдопотенциала, о котором будет более подробно сказано ниже.

Квазимолекулярные расчеты ТД в алмазных решетках были начаты работой Коулсона и Кирсли [24]. Предполагалось, что при удалении узлового атома сохраняется sp^3 -гибридизация одноэлектронных орбит окружающих атомов. Волновые функции такой квазимолекулы записываются в виде слэтеровского детерминанта и далее в приближении Хартри — Фока рассчитывается энергетический спектр вакансии в алмазе. Указанный расчет существенно базируется на допущении о незначительной деформации решетки и сохранении пространственной ориентации разорванных связей в области вакансии. Расчеты такого характера были повторены Ямагучи и др. [25]. Следует отметить, что последовательные неэмпирические расчеты вакансии в перечисленных работах не приводили к согласию с экспериментом, что побудило авторов прибегнуть к введению полуэмпирических параметров.

Новые варианты *ab initio* получили развитие в последнее время. Например, в [18] предложена методика, основанная на разложении одноэлектронных функций энергии в ряд по степеням квазимпульса. Квазимолекула выбирается в виде расширенной элементарной ячейки Вигнера — Зейтца. Задача сводится к уравнениям типа Рутана и корректно учитывает граничные условия.

Одно из направлений в исследованиях электронной структуры алмазоподобных кристаллов связано с использованием квазимолекулярных двухцентровых волновых функций-геминалей [19, 20]. На основе антисимметризованных комбинаций геминалей вариационным методом рассчитаны возбужденные состояния в алмазе. В работах Толпыго и др. [20] записаны и решены самосогласованные уравнения для геминалей. Межэлектронное взаимодействие учитывается в пределах одной связи точно, а для разных связей — при помощи самосогласованного потенциала. Самосогласованные уравнения для геминалей получаются из уравнений типа Хартри — Фока, если пренебречь обменными членами и ввести понятие «потенциала связи» [21]. Были получены интересные результаты при рассмотрении основного и возбужденного состояний кристаллов типа алмаза и сфалерита.

В [22] предложена еще одна модификация метода МО ЛКАО в неэмпирическом варианте. В качестве базисных используются функции Гаусса. Решается задача для алмазной решетки. Вся энергия системы представляется в виде суммы по энергиям атомных остовов, причем энергия каждого остова зависит сложным образом от координат всех остальных остовов. Оказалось возможным последовательно учесть вклад в энергию различных координационных сфер вокруг дефекта и избежать необходимости задания граничных условий. В отличие от обычных «кластерных» подходов, описанная методика может рассматриваться как *ab initio*.

В настоящее время широкое применение для расчетов дефектов получил метод псевдопотенциала [35—38]. Схема метода такова. Основные состояния Ψ , близкие к атомным, удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j. \quad (1.2.1)$$

Волновые функции валентных электронов φ_k , являющиеся решением уравнения

$$\hat{H}\varphi_k = E_k\varphi_k, \quad (1.2.2)$$

подлежат определению. Решение уравнения (2) ищется в виде

$$\varphi_k = \varphi_k - \sum_j \Psi_j \int \Psi_j \Phi_k d\tau. \quad (1.2.3)$$

Подстановка (3) в (2) с учетом (1) и $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ дает

$$(\hat{T} + \hat{V}_k) \Phi_k = E_k \Phi_k, \quad (1.2.4)$$

где

$$\hat{V}_k \Phi_k = \hat{V} \Phi_k + \sum_j (E_k - E_j). \quad (1.2.5)$$

Величины \hat{V}_k и Φ_k носят название псевдопотенциала и псевдофункции.

Поскольку запись (5) приводит к сглаживанию исходного потенциала и его понижению, появляется возможность применения теории возмущений и разложения φ по плоским волнам.

Абаренковым и Хейне был введен вместо \hat{V}_k модельный потенциал, который выбирается в соответствии с особенностями конкретного кристалла и действует на псев-

довольную функцию как обычный потенциал [38—40]. Методом псевдопотенциала были рассчитаны локальные центры в ЩГК. К полупроводникам он был впервые применен в [41]. Модельный потенциал был использован в [43] для расчета энергии ионизации и сечения фотоионизации примесей в Si, GaAs, GaP. В [42] была применена полуэмпирическая модификация модельного потенциала для изучения электронной структуры примесных атомов V и VI групп в Si. Ряд расчетов с использованием псевдопотенциала был выполнен для определения энергии образования и миграции дефектов в Si и Ge [44].

Новый вариант псевдопотенциального метода предложен в [45]. Он назван автором химическим псевдопотенциальным приближением. В отличие от общепринятой процедуры, в [45] волновая функция разлагается по локализованным орбиталям связей, что приближает схему расчета к методу МО ЛКАО и делает расчет более чувствительным к локальным свойствам кристалла. Имеются расчеты, в которых псевдопотенциал используется в рамках метода функций Грина [48].

Наконец, отметим перспективность применяющегося с недавнего времени для расчета дефектов структуры метода X_α (X_α — метод ССП и рассеянных волн) [46]. По сравнению с МО ЛКАО метод требует значительно меньших затрат машинного времени. Кроме того, полученные результаты не зависят от выбора базисных волновых функций. При помощи X_α -метода уже выполнен целый ряд расчетов электронной структуры ковалентных кристаллов, давших хорошие результаты [47].

Полуэмпирические методы. В расчетах кристаллов с дефектами часто используют полуэмпирические параметры, которые существенно влияют на результаты, приближая их к полученным экспериментально. Даже при строго неэмпирическом подходе исследования дефектных конфигураций в кристаллах проводятся на основе известных из эксперимента данных о строении и симметрии кристаллической решетки.

Весьма плодотворным оказалось последовательное применение полуэмпирического подхода в рамках метода МО ЛКАО [26]. Суть подхода сводится к тому, что кулоновские и резонансные интегралы не вычисляются, а берутся

из опыта, причем первые — из данных по атомным спектрам, а вторые — из данных по электронным спектрам других систем с близким характером межатомных взаимодействий. Расчеты, основанные на указанном подходе, дают подробную информацию о зонной структуре кристаллов с алмазной решеткой, по точности не уступающую результатам, полученным методами ОПВ, ППВ и ЭИ [27—34].

Для упрощения полной схемы Рутана применяют различные приближения [49, 50], среди которых наибольшее распространение получил расширенный метод Хюккеля (РМХ) [51]. По этому методу в секулярном уравнении диагональные элементы заменяются потенциалами ионизации с обратным знаком, $H_{ii} = -I_i$, а недиагональные элементы заменяются потенциалами, пропорциональными соответствующим интегралам перекрытия, $H_{ij} \sim (H_{ii} + H_{jj})/2$.

В расчетах молекул теперь применяют усовершенствованный РМХ, в котором к обычной схеме РМХ добавляется процедура самосогласования по зарядам на атомах и атомных конфигурациях. К сожалению, известные расчеты дефектных конфигураций в кристаллах приведены без упомянутой дополнительной процедуры [52]. Основные приближения РМХ непосредственно вытекают из приближения Малликена [53]. Анализ показывает, что I_i имеют смысл энергии ионизации валентных состояний, зависящих от полного заряда и конфигурации электронов атома в соединении [51]. Некорректным является также постулирование пропорциональности величин H_{ij} и S_{ij} .

На самом деле

$$H_{ij} = S_{ij}(H_{jj} + H_{ii}) - T_{ij}, \quad (1.2.6)$$

где

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int \Psi_{iA}(\mathbf{r}) \Delta \Psi_{jB}(\mathbf{r}) d\tau. \quad (1.2.7)$$

Тем не менее в работах [54—58] РМХ был применен в кластерной модели для расчета зонной структуры и параметров дефектов в алмазных кристаллах C_α , Ge, Si. В работе [55] рассчитывался кластер, состоявший из 70 атомов. Определялись энергетические уровни вакансии и примеси замещения азота в решетке алмаза.

Сравнение расчетов для кластеров возрастающих размеров показало, что с увеличением числа атомов в кластере запрещенный промежуток приближается в экспериментальному значению: $\Delta E = 4,7$ эВ. Для 35 атомов было получено $\Delta E = 9,5$ эВ, для 71 атома — $\Delta E = 7,4$ эВ. Были вычислены упругие постоянные, которые также оказались достаточно близкими к экспериментальным значениям.

Правильные значения энергий локальных уровней были получены лишь с учетом деформации кристалла в связи с эффектом Яна — Теллера. Указанным способом были рассчитаны разнообразные дефектные конфигурации в алмазоподобных кристаллах. В частности, рассмотрены различные варианты образования комплексов «ТД + примесь» в Ge и Si [59—61].

В ходе анализа неожиданно оказалось, что энергетически выгодными являются конфигурации, которые ранее вообще не рассматривались. Например, в категорию возможных были включены расщепленные междоузельные конфигурации атома «на связи». Отметим, однако, что грубые приближения, лежащие в основе РМХ, с учетом неоднозначного выбора граничных условий при моделировании кластера, заставляют относиться с осторожностью к вышеупомянутым результатам и соответственно к их использованию для описания активационных процессов в кристаллах [64].

Рассмотрим из более общих соображений вопрос о границах применимости кластерных моделей [49]. Методом теории возмущений в [62] показано, что при переходе от полубесконечной решетки к конечной происходит сдвиг уровней энергии одной одномерной зоны,

$$\Delta \varepsilon \sim \varepsilon_s \exp(-2\pi N\mu), \quad (1.2.8)$$

где ε_s — поверхностный барьер, μ — коэффициент затухания потенциала в приповерхностной области [63]. Для одной одномерной зоны

$$\mu = \pi^{-1} [\ln(\alpha' - \alpha) - \ln \beta], \quad (1.2.9)$$

где $(\alpha' - \alpha)$ — изменение кулоновского интеграла на поверхности, β — резонансный интеграл.

Тогда

$$\Delta\varepsilon \sim \varepsilon_s \left(\frac{\beta}{\alpha' - \alpha} \right)^{2N}, \quad (1.2.10)$$

$\frac{\beta}{\alpha' - \alpha}$ есть мера ковалентности.

Известные методы полуэмпирического подхода к описанию дефектов в кристаллах можно разделить на две группы. К первой относятся квантовохимические методы, в которых заменяются эмпирическими параметрами подлежащие вычислению квантовохимические интегралы. Имеются разные варианты такой замены, которые указаны в [26, 49, 50].

С другой стороны, предпринимаются попытки получения аналитических выражений, описывающих межатомные взаимодействия в двух- или трехчастичном приближении, причем наибольшее распространение получили парные потенциалы межатомных взаимодействий (ПМВ) [74]. Здесь имеются в виду ПМВ, применяющиеся для расчетов равновесных атомных конфигураций [65—68] (вопросы атомных столкновений в [69, 70] не рассматриваются).

В общем случае информация о ПМВ может быть получена из уравнения состояния

$$PV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots, \quad (1.2.11)$$

где вириальные коэффициенты A , B , C и т. д. учитывают взаимодействия 0, 1, 2, 3 и т. д. порядков [71]. Наприм

$$B = 2\pi kT \int R^2 (1 - e^{-U/kT}) dR, \quad (1.2.12)$$

содержащий потенциал взаимодействия U , учитывает парные взаимодействия. В случае твердых тел используют для нахождения параметров ПМВ экспериментально определяемые величины: межатомные расстояния, упругие константы [72]. Разрабатываются новые методы исследования уравнения состояния и энергии сцепления твердых тел, в частности, основанные на использовании взрывной ударной волны, радиационных эффектов и взаимодействия тяжелых ионов с кристаллами.

Конкретная реализация этой схемы в применении к металлам выполнена в работе [73].

Полная энергия кристалла выражается через функцию Морзе:

$$\Phi = \frac{N}{2} D \sum (e^{-2\beta[R_j - R_0]} - 2e^{-\beta[R_j - R_0]}), \quad (1.2.13)$$

где D — энергия диссоциации химической связи, β — параметр жесткости, R_0 — равновесное расстояние. Далее, для определения параметров в (13) используются экспериментальные значения энергии сублимации U_s , экстраполированные к $P=0$, $T=0$, и экспериментальный параметр сжимаемости

$$\Phi(a) = U_s(a), \quad (1.2.14)$$

$$[d\Phi/dR]_a = 0, \quad (1.2.15)$$

$$\frac{1}{k} = \left[V \frac{d^2\Phi}{dV^2} \right]_a. \quad (1.2.16)$$

Уравнение (16) переписывается в виде

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{1}{9NCa} \right) \left[\frac{d^2\Phi}{dR^2} \right]_a, \quad (1.2.17)$$

где $V/N = Ca^3$, $C = 4$ или 2 соответственно для ОЦК и ГЦК решеток. Из (14), (15) и (17) находятся D , β и R_0 .

Несмотря на то, что в металлах химическая связь существенно определяется многочастичными эффектами, обусловленными, в частности, корреляциями и обменом в электронном газе, представление энергии когезии в виде (13) привело к хорошим результатам в расчетах свойств многих металлов [73]. Например, используя модель Дебая для записи температурной составляющей свободной энергии и рассчитанные потенциалы Морзе, авторы [73] получили согласующиеся с экспериментом уравнения состояния.

Хорошо оправдали себя парные ПМВ и в расчетах дефектной структуры ионных кристаллов. Такие расчеты проводятся на основе приближения Мотта — Литтлтона, которое базируется на модели ионных кристаллов Борна [76, 77].

Основные компоненты энергии кристалла: кулоновская энергия

$$\Phi_k = -\frac{1}{2} N \alpha \frac{l^2}{a} \quad (1.2.18)$$

(α — постоянная Маделунга) и энергия отталкивания атомных остовов (потенциал Борна — Майера)

$$\Phi_{ij} = B \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho}\right). \quad (1.2.19)$$

Параметры в (19) находятся из эксперимента, как и в случае (13). Имеется квантовомеханическая теория Левдина [78], обосновывающая полуэмпирическую теорию Борна — Майера и определяющая границы ее применимости.

Моделирование кристаллов при помощи аналитических ПМВ приводит к вопросу об устойчивости решеток в зависимости от учета порядка взаимодействий (парных, тройных и т. д.). В соответствии с критерием стабильности Борна [77] решетка стабильна, если квадратичная форма

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} C_{ij} S_i S_j \quad (1.2.20)$$

($S_{i(j)}$ — малые смещения, C_{ij} — упругие константы) является положительно определенной.

Анализ различных структур с использованием условия (20) проведен в работе [79] применительно к парным потенциалам типа Морзе. Показано, что механическая устойчивость по Борну определяется условием $C_{11}/C_{12} > 1$. Отношение C_{11}/C_{12} зависит от величины αa (α — параметр жесткости в потенциале Морзе, a — межатомное расстояние) и от типа кристаллической решетки. Оказалось, что в случае ГЦК решеток условие Борна выполняется для всех значений αa , стабильность ОЦК решеток обеспечивается при $\alpha a < 4,8$.

Определение ПМВ типа Морзе для алмазоподобных кристаллов проведено Свэлином [75, 80]. Рассчитанные на их основе упругие константы хорошо согласуются с данными эксперимента.

Проблема устойчивости ионных кристаллов обсуждается в [81]. Во многих случаях устойчивость ионных

структур, и в частности ЩГК, достигается путем учета лишь парных взаимодействий. Использование потенциала Борна — Майера [81] позволяет обосновать формирование решетки типа NaCl у большинства щелочных галогенидов и исключительное положение кристаллов CsCl, CsBr, CsI. Однако количественное описание структурных переходов под давлением от NaCl к CsCl достижимо лишь с учетом трехчастичных взаимодействий между атомами. Вклад в энергию многочастичных взаимодействий резко уменьшается при сближении размеров попов противоположного знака.

Относительная величина полной энергии трехчастичных взаимодействий (по отношению к энергии стабильной решетки) лежит в пределах: $-1,6$ и $+3,3\%$ у фторидов, $-0,8$ и $+3,6\%$ у хлоридов, $-2,2$ и $+3,5\%$ у бромидов, $-2,6$ и $+2,3\%$ у иодидов [81].

Использование парных ПМВ, параметры которых определены из эксперимента, привело к хорошим результатам, как в уже упомянутых расчетах, так и во многих других [82, 83]. Как отмечено в [81], ПМВ «представляют собой усредненные взаимодействия между центральным ионом и его соседями из нескольких первых оболочек окружения». Отсюда ПМВ могут эффективно включать как многочастичные взаимодействия, так и нецентральность сил в кристаллах.

ГЛАВА 2

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ОБРАЗОВАНИЯ И МИГРАЦИИ ДЕФЕКТОВ

§ 1. Дефектообразование (общие вопросы)

В классических моделях предполагается, что смещения атомов происходят в результате тепловых флуктуаций. Рассмотрению таких процессов с использованием методов термодинамики и статистики посвящено в настоящее время большое количество работ [1—3]. В [4] дается классификация процессов термофлуктуационного преодоления потенциальных барьеров.

В приближении теплового равновесия точка P , характеризующая состояние системы в конфигурационном пространстве, в результате тепловых флуктуаций совершает случайные блуждания [39]. Если Q — точка перевала ($U(Q) = \min Q_{\max}$), то можно записать

$$U(P) = U(Q) - \alpha_1 x_1^2 + \sum_{i=2}^{3N} \alpha_i x_i^2, \quad (2.1.1)$$

где x_1 совпадает с направлением пути через перевал, $\alpha_i > 0$.

Многочастичное рассмотрение задачи о прохождении системы через седловую точку впервые проведено Виньярдом [5]. Область конфигураций, отвечающих активированным состояниям, вдоль x_1 имеет некоторую протяженность δ . Средняя скорость вдоль x_1 — \bar{V}_1 . Тогда время нахождения точки P в области активированных состояний

$$\bar{\tau} = \delta / \bar{V}_1. \quad (2.1.2)$$

Пусть $\tau(\theta)$ — суммарное время нахождения точки P в активированных состояниях в интервале времени τ .

Тогда частота переходов через перевал

$$\Gamma = \frac{\bar{P}_1}{m\delta} \frac{\tau(\theta)}{\tau}. \quad (2.1.3)$$

Подставляя среднее значение импульса \bar{P}_1 в (3), получим

$$\Gamma = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{\tau(\theta)}{\tau}. \quad (2.1.4)$$

Далее отношение времен заменяется отношением соответствующих статистических сумм, в результате чего

$$\Gamma = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-pV^m/kT} \frac{e^{-A^*/kT}}{e^{-A/kT}}. \quad (2.1.5)$$

Здесь p — давление, A , V , и A^* , V^* — свободные энергии и объемы в нормальном и активированном состояниях, $V^m = V^* - V$. Находясь в рамках гармонического приближения, можно перейти от (5) к следующему выражению:

$$\Gamma = \exp \left\{ - (E^m + pV^m)/kT \right\} \prod_{i=1}^{3N} \nu_i / \prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^*, \quad (2.1.6)$$

где E^m — величина барьера, ν_i — частоты нормальных колебаний в исходном состоянии, ν_i^* — частоты нормальных колебаний по осям, $i=2, 3, \dots$ в точке Q . Обычно формула (6) записывается в виде

$$\nu^* = \nu_0 \exp(-\Delta U/kT), \quad (2.1.7)$$

где под ν^* понимается эффективная частота, а под $\Delta U = -U(x_0) - U(Q)$ — эффективная энергия активации.

При значительных отклонениях от состояния равновесия неправомерно применение равновесных функций распределения $\rho(P)$. В этом случае появляется направленный поток конфигурационных точек через перевал, который описывается в диффузионном приближении [4]:

$$I_i = -D_{ik} \frac{\partial \rho}{\partial x_k} - \mu_{ik} \rho \frac{\partial U}{\partial x_k}. \quad (2.1.8)$$

В (8) первый член дает поток, обусловленный тепловыми флуктуациями, второй — действием силы $\partial U/\partial x_k$.

Важно подчеркнуть, что при $\partial U/\partial x_k \neq 0$ в результате интегрирования диффузионного сопротивления вдоль пути потока в конфигурационном пространстве вместо экспоненты в (7) появляется выражение

$$D_{11} \left[\int_L \exp \frac{U(x') - U(x_{i0})}{kT} dx' \right]^{-1}, \quad (2.1.9)$$

зависящее как от высоты, так и от формы потенциального барьера.

Конкретное рассмотрение влияния различных полей на активационные процессы в кристаллах приводит к новым представлениям о механизмах дефектообразования (в частности, к нетермическому элементарному акту, происходящему по схеме «электронное возбуждение \rightarrow смещение атома» (ЭВ \rightarrow СА)). В этих случаях часто становятся существенными инерционные процессы, носящие неадиабатический характер, когда движение атомов не сопровождается релаксацией окружения. Атомы могут скатываться с потенциального барьера, накопляя импульс за время, меньшее характерного времени фонофононной релаксации. В такой ситуации (с существенным изменением распределения по импульсам) необходимо более общее, чем в [5], динамическое рассмотрение эволюции системы в $6N$ -мерном фазовом пространстве.

Термофлуктуационные процессы дефектообразования и миграции атомов имеют место и при прохождении ионизирующих излучений через вещество. Быстрая ионизирующая частица почти всю энергию расходует на взаимодействие с электронной подсистемой (ЭП). Релаксация энергии, переданной от электронной подсистемы кристаллической решетке, при определенных условиях сопровождается локальным разогревом [6]. Оценки показали, что электрон-решеточная релаксация в металлах не приводит к разрушению кристалла. Разрушение макроскопической области происходит вследствие прямой передачи энергии от ионизирующей частицы решетке. Для неметаллических кристаллов имеет место иная ситуация.

Феноменологическое рассмотрение дефектообразования по механизму температурной θ -вспышки дано в [7]. Уравнения теплопроводности записываются с учетом теп-

лообмена между электронной и ядерной подсистемами:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = K_e \Delta T_e - \alpha (T_e - T_j), \quad (2.1.10)$$

$$C_j \frac{\partial T_j}{\partial t} = K_j \Delta T_j - \alpha (T_e - T_j), \quad (2.1.10')$$

где C_e , C_j — электронная и решеточная теплоемкости, K_e , K_j — коэффициенты электронной и решеточной теплопроводности, α — коэффициент теплообмена между электронной и решеточной подсистемами.

Исходя из квазичеренковского механизма передачи энергии от ЭП решетке для α при больших температурах, можно получить выражение

$$\alpha = \frac{\pi^2 m s^2 n}{6 \tau_0 T_D}, \quad (2.1.10'')$$

где m и n — масса и плотность электронов, s — скорость звука, T_D — дебаевская температура, τ_0 — время транспортной релаксации при дебаевской температуре. Оказывается, что максимальный разогрев решетки за счет теплообмена с электронами порядка 10 — 100 К. Таким образом, θ -вспышки возникают в связи с непосредственным разогревом решетки. Задача заключается в вычислении усредненных характеристик вещества при наличии θ -вспышек. (Макроскопическая температура может не изменяться.)

Рассмотрение элементарных актов возникновения радиационных нарушений проводят на основе двух различных моделей. В одном случае рассматривается поведение отдельного атома в кристалле, состояние которого изменяется в результате воздействия радиации, в другом — предполагается, что действие излучения приводит к возбуждению некоторой области в кристалле, и образование структурных нарушений определяется коллективными эффектами.

Модель индивидуальных столкновений предполагает, что в результате взаимодействия налетающей частицы с узловым атомом*) ему сообщаются некоторые значения

*) Далее, при упоминании атомов, расположенных в узлах решетки, прилагательное «узловой» будет опущено.

энергии и импульса, достаточные для того, чтобы атом неадиабатическим путем преодолел потенциальный барьер и перешел в новое равновесное положение — междуузлие. Сообщение узловому атому определенных значений энергии и импульса, достаточных для его перемещения в междуузлие, возможно в результате упругого столкновения бомбардирующей частицы с атомным ядром, возникновения отдачи при радиоактивном распаде ядра и при фотоэффекте, вследствие комптон-эффекта на связанных электронах и в других случаях.

Обычно предполагают, что существует некоторая минимальная энергия E_d , сообщение которой узловому атому приводит к его достоверному переходу в междуузлие. С энергией E_d через законы сохранения энергии и импульса связана пороговая энергия излучения (минимальная энергия налетающей частицы, обеспечивающая передачу узловому атому энергии E_d).

Модель локальных разогревов [7] была проанализирована в Брукхэйвенской лаборатории при помощи расчетов на ЭВМ [7]. Путем усреднения кинетической энергии смещенных атомов по времени, превышающему эффективный период колебаний, определялась эффективная температура $T_{эфф}$:

$$kT_{эфф} = \langle E_k \rangle. \quad (2.1.11)$$

Операция усреднения кинетической энергии смещенных атомов проводилась для промежутков времени, равных $t = 2t_d \cdot n$, где $n = 1, 2, \dots, 6$, а t_d — дебаевский период колебаний. На рис. 2.1 представлены изотермы, соответствующие различным моментам времени.

Оказалось, что уже по истечении времени, равного 10^{-12} с, эффективная температура падает ниже точки плавления, а после $1,65 \cdot 10^{-12}$ с большинство атомов характеризуется эффективной температурой ниже 100°C .

Первые попытки экспериментального определения величины энергии смещения E_d были сделаны Кломтцом [8], а затем Лоферски и Раппопортом [9], применившими метод бомбардировки кристаллов электронами с энергией, постепенно возрастающей от значения, лежащего ниже порога. В дальнейшем исследованиях пороговых характеристик радиационного дефектообразования было посвящено большое количество работ в Советском Союзе и за

рубежом [10]. Вопросы формирования «крупных дефектов» кластерного типа освещены, например, в монографии [11].

Первые оценки величины E_d сделаны Коном [12]. Обзор пороговых экспериментов для металлов содержится в [13].

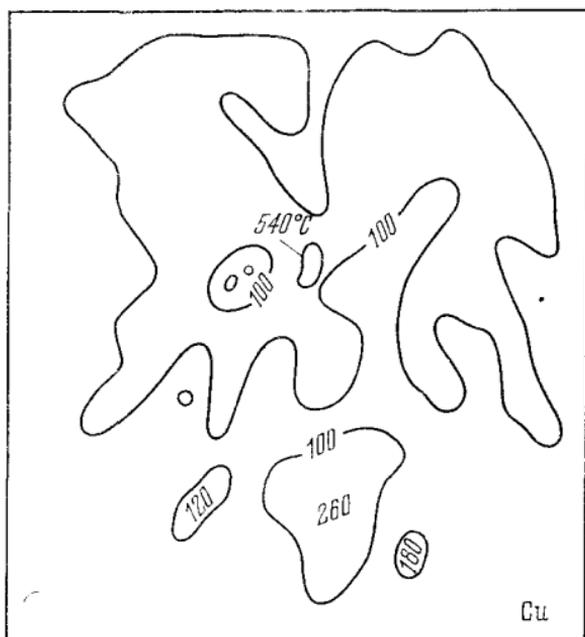


Рис. 2.1. Изотермы локального разогрева по Винъярду.

Основные факты, свидетельствующие о реальности упругого выбивания атомов при радиационных воздействиях, сводятся к следующему:

а) Существование энергетического «порога» (точнее, пороговой области) установлено экспериментально для всех полупроводников и металлов, в которых были проведены исследования зависимости скорости накопления радиационных дефектов $dn_a/d\Phi$ от энергии электронов E_0 . В бинарных соединениях с компонентами различной массы удается наблюдать два пороговых значения энергии (табл. 2.1).

б) В отдельных случаях установлено существование ориентационного эффекта, т. е. зависимости значения $dn_a/d\Phi$ от взаимной ориентации направления падения электрона и осей кристалла.

Т а б л и ц а 2.1

Значения пороговой энергии смещения для различных материалов [10]

Материал	E_d , эВ	T, К
Ge	~30	80
	≤23; 22,3; 14,5; 18; 15,5	300
	18,0	21
	14,5	79
	12,7	263
	14	78, 269
Si	20,9; 13	300
	14 *); 21 **)	80, 300
	22	80
	11	300
	20	80
	~13; 45	300
Алмаз	80	300
Графит	24,7	290
	60	15
	33; 31	300
	(23; 40,0); (31, 30)	6, 80
	(28, 42,0)	285
InSb	5,7(In), 6,6(Sb)	78
	6,4(In), 8,5—9,9(Sb)	80
InAs	6,7(In), 8,3(As)	77
InP	6,7(In), 8,7(P)	77
GaAs	9,0(Ga); 9,4(As);	300
	15	77
GaSb	6,2(Ga); 7,5(Sb)	77
ZnSe	7,6(Zn); 8,2(Se)	85
ZnTe	7,4(Zn); 9,7(Zn); 6,7(Te)	10
	4,2(Zn)	77
	7,35(Zn)	10
ZnS	9,9(Zn) или 20,2(S); 9,9(Zn); 15(S)	10
CdS	8,7(S)	300
	7,3(Cd)	77
CdSe	8,6(Se)	77
	8,1(Cd); 8,6(Se)	5
CdTe	7,8(Te)	77
	5,6(Cd); 7,8(Te)	5

Продолжение табл. 2.1

Материал	E_d , эВ	T , К
MgO	60(O)	300
ZnO	30(Zn); 57(Zn); 57(O)	300
BeO	76(O)	300

*) n -тип.
 **) p -тип.

в) Значения пороговых энергий ударного смещения в полупроводниках, определенные экспериментально, находятся в области 5—80 эВ в зависимости от массы смещенного атома и характера связи в кристалле и, в первом приближении, описываются существующими теоретическими моделями.

Пороговые характеристики упругого деформирования для разных полупроводников приведены в табл. 2.1.

Как будет видно далее, ударные механизмы могут иметь место и в неупругих процессах деформирования.

Проанализируем некоторые стороны ударного деформирования, независимые от природы удара. При машинном моделировании ударного деформирования в алмазных решетках [14] предполагается, что в момент удара происходит «разрыв» четырех химических связей. Далее, для выхода атома в междоузлие необходима дополнительная энергия упругой деформации решетки, для того чтобы преодолеть блокирующее действие окружения. Расчеты предсказывали сильную ориентационную зависимость величины E_d и отсутствие температурной зависимости E_d , если не принимать во внимание вторичные диффузионно-контролируемые реакции.

Предположение о мгновенном разрыве химических связей в момент удара не соответствует физической картине процесса. Такая ситуация имела бы место, если бы скорость движения атома после удара v_a превышала скорость орбитального движения валентных электронов v_e . На предположении $v_a > v_e$ основан механизм ионно-электронной эмиссии Френкеля. Однако в случае обычного

ударного смещения $v_a \sim 10^8$ см/с (для $E \sim 10$ эВ), а $v_e \sim \sim 10^8$ см/с, поэтому $v_a < v_e$ и разрыва связей в момент удара не происходит.

Атом, получивший импульс, проходит в направлении импульса некоторое расстояние с неразорванными связями: связи только деформируются, и степень их деформации зависит от направления смещения атома. Возникает ситуация, когда движение атома «демпфируется» неразорванными связями и резкая ориентационная зависимость E_d смазывается. На основе этих качественных соображений было проведено моделирование на ЭВМ «Минск-22» ударного смещения атома в кремнии [15]. Строился потенциальный рельеф для адиабатического выхода атома из узла в междоузлии в направлениях $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$.

Деформация связей, обусловленная сдвигом атома, означает их возбуждение. Возбуждение это различно в зависимости от направления сдвига. Из геометрии алмазного кристалла следует, что при одних и тех же смещениях наибольшие деформации связей возникают, когда атом движется в направлении $\langle 100 \rangle$, наименьшие — в направлении $\langle 111 \rangle$.

Предполагается, что разрыв связей происходит в результате их преддиссоциации [16]. В процессе расчета потенциального рельефа после разрыва связей производится их регибридизация вокруг вакансии по модели Уоткинса [17]. Результаты расчета дали значение $E_d^{(111)} : E_d^{(100)} : E_d^{(110)} = 1,0 : 1,1 : 1,2$ (рис. 2.2, а).

Для сравнения был построен потенциальный рельеф и в случае ударного выбивания с мгновенным «разрывом» связей. На рис. 2.2, б видна резкая анизотропия барьеров: в этом случае $E_d^{(111)} : E_d^{(100)} : E_d^{(110)} = 1 : 0,7 : 5,4$ (при тех же смещениях).

Таким образом, учет соотношения $v_a < v_e$ приводит к значительному ослаблению ориентационной зависимости E_d , что согласуется с данными эксперимента. Упомянутое «демпфирование» движения атомов неразорванными связями характерно для валентных кристаллов. В металле с момента приобретения импульса атом взаимодействует с окружением по закону потенциала Борна — Майера или близкому к нему. Эффект «демпфирования» отсутствует. Это дает резкую анизотропию E_d (табл. 2.2) в соответ-

ствии с расчетами Сосина и экспериментами (см. [13]). Анизотропия величины E_d проявляется в размытости энергетического порога упругих смещений, которую характеризует функция вероятности смещения $P(\varepsilon)$. Эту

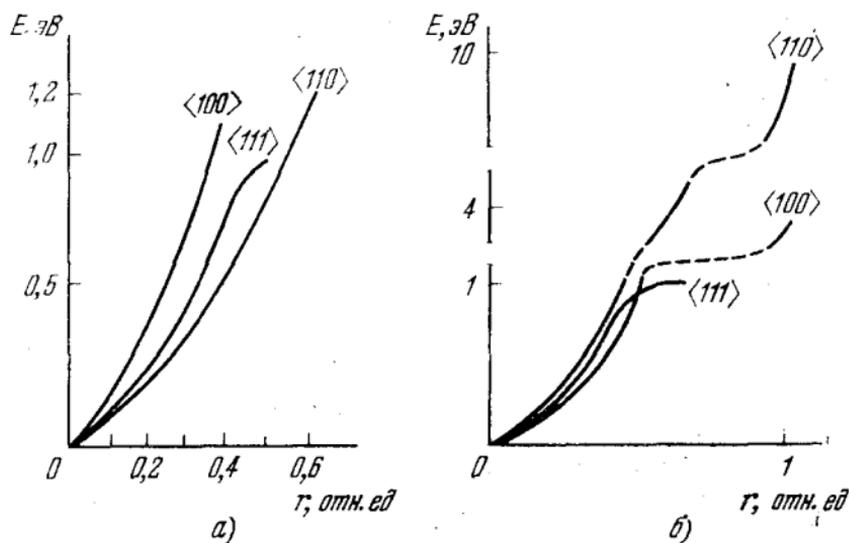


Рис. 2.2. Потенциальный рельеф для выхода атома из узла в направлениях $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ после разрыва связей в результате их преддиссоциации (а) и при разрыве связей в момент удара (б).

функцию для меди запишем, воспользовавшись результатами работы [13]. Атом, выходящий в междоузлии в

Таблица 2.2

Анизотропия E_d в металлах

Элемент	Кристаллографические направления			$E_d^{\langle 111 \rangle} : E_d^{\langle 100 \rangle} :$ $: E_d^{\langle 110 \rangle}$
	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	
Вольфрам	20	14	40	1 : 0,7 : 2
Медь	85	25	30	1 : 0,3 : 0,35

результате получения энергии ε' , передает ближайшим соседям энергию

$$\varepsilon = \frac{\pi N}{2} v \frac{A}{\varepsilon'} \exp(-2bv) \operatorname{ch} \left(\frac{2}{V^3} v \operatorname{tg} \beta \right), \quad (2.1.12)$$

где N — число ближайших атомов, с которыми взаимодействует смещающийся атом, A , b , v — параметры потенциала Борна — Майера, β — угол между направлением движения атома и направлением $\langle 110 \rangle$.

Из (12) для границ интервала размытости порога упругих смещений следуют выражения

$$\varepsilon_{\min} = A \exp(-bv) \sqrt{\frac{nN}{2} bv}, \quad (2.1.13)$$

$$\varepsilon_{\max} = \varepsilon_{\min} \sqrt{\operatorname{ch}\left(\frac{2}{\sqrt{3}} va \operatorname{tg} \beta_{\max}\right)}, \quad (2.1.13')$$

где β_{\max} — угол наибольшего отклонения смещающегося атома от направления $\langle 110 \rangle$, при котором еще возможен выход в междоузлие [18].

В случае передачи атому энергии $\varepsilon' = \varepsilon_{\min}$ окажутся возможными лишь смещения, соответствующие $\beta = 0$. При $\varepsilon' > \varepsilon_{\min}$ «открываются» новые направления, соответствующие $\beta > 0$.

Считая функцию $P(\varepsilon)$ пропорциональной углу β и подставляя соответствующие значения параметров, записываем ее в виде

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{0,58} \operatorname{arctg} \left[\frac{1}{5,96} \ln \left(\frac{\varepsilon^2}{11,6} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon^2}{11,6^2} - 1 \right)} \right) \right]. \quad (2.1.14)$$

Сравнение экспериментальной кривой (а) и теоретической (б) дано на рис. 2.3. Сильная анизотропия E_d , наблюдаемая на эксперименте для металлов, согласуется с теоретической моделью.

Идея участия целой области кристалла в ударном дефектообразовании была высказана Смирновым [19]. Предполагалось, что дефектообразование в алмазоподобных полупроводниках обусловлено возрастанием колебательной энергии некоторой области кристалла. Это означает, что характерное время процесса $\tau \sim T^* \approx 10^{-13}$ с. Но получая энергию $E \gtrsim 10$ эВ, атом проходит расстояние от узла до междоузлия за $t \approx 10^{-14}$ с. Поэтому предположение о том, что в ударном механизме дефектообразование связано с возрастанием колебательной энергии атомов, встречает трудности. Выход из противоречия и реализация идеи [19] состоит в том, чтобы считать, что в резуль-

тате смещения атома, получившего импульс, происходит возбуждение электронной подсистемы в окрестности смещающегося атома. При этом сохраняется ударный характер процесса и вместе с тем находят объяснение экспериментальные результаты.

Наряду со слабой ориентационной зависимостью E_d модель «демпфирования» атомных смещений химическими связями качественно объясняет наблюдающуюся в [20] зависимость E_d от температуры облучения. Соображения, приведенные в [20] относительно температурной зависимости E_d , пригодны для нашей модели. Уменьшение E_d коррелирует с параметром $[\Delta r^2(T_{пл}) - \Delta r^2(T)]$, где $T_{пл}$ — температура плавления. Этот параметр фактически определяет «мгновенную разупорядоченность» кристалла в окрестности смещающегося атома. Чем меньше этот параметр, тем большие мгновенные отклонения от положений равновесия будут иметь атомы в окрестности смещающегося атома и тем раньше реализуется возбуждение связей, приводящее к их предассоциации.

В табл. 2.3 приведены литературные данные по определению E_d в кремнии. Таблица показывает, что во всех проводившихся расчетах полученная ориентационная

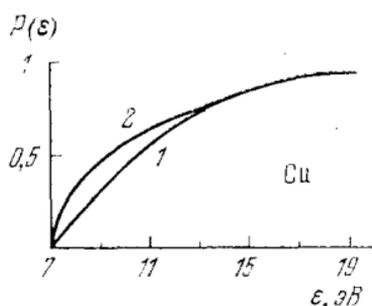


Рис. 2.3. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) энергетическая зависимость функции вероятности смещения (Cu).

Т а б л и ц а 2.3

Анизотропия E_d в кремнии

Кристаллографические направления				Литература
$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$E_d^{\langle 111 \rangle} : E_d^{\langle 100 \rangle} : E_d^{\langle 110 \rangle}$	
22	30	35	1 : 1,4 : 1,6	эксперимент и теория [88]
20,4	23	25	1 : 1,1 : 1,2	
13	12	11	1,2 : 1,1 : 1	эксперимент [20]
8	14	18	1 : 1,8 : 2,3	теория [21]
15	22	25	1 : 1,5 : 1,6	теория [14]
				теория [89]

зависимость E_d плохо согласуется с экспериментальной. В квантовохимическом расчете [21] по существу учтено «демпфирование» атомных смещений химическими связями, что привело к хорошему совпадению результатов этой работы с приведенными выше.

Однако возможность существенного влияния состояния ЭП на активационные процессы в кристаллической решетке следует из самых общих соображений. Это влияние обусловлено прежде всего изменением формы потенциального рельефа в зависимости от состояния электронной подсистемы.

Надо отметить, что в экспериментальном плане исследования влияния электронных состояний на решеточные процессы имеют разнообразные аспекты. Сюда относятся работы по процессам фотолиза галогенидов серебра [22]. Сейчас установлено, что процессы фотолиза тесно связаны с миграцией ионов Ag, подвижность которых превышает подвижность дырок. Принципиальное значение в свете обсуждаемых процессов имеют работы по образованию центров окраски в ЦГК [23].

Гипотеза Варли [34], явившаяся развитием идеи Платцмана [24], состоит в следующем:

1) ионизация внутренней электронной оболочки аниона приводит в результате перезарядки к приобретению анионом положительного заряда;

2) положительно заряженный галоид оказывается в электростатически неустойчивом положении и в результате тепловых колебаний выталкивается в междоузлие.

Основной вопрос, возникший при обсуждении этого механизма, сводится к выяснению соотношения времени жизни многократно ионизованного состояния и эффективного периода атомных колебаний. В работе [10] основное внимание было уделено:

1) обоснованию принципиальной возможности реализации допорогового механизма (ДМ) дефектообразования в разных типах твердых тел;

2) общему рассмотрению ДМ, выявлению их возможных модификаций.

Исследования ДМ выходят за рамки радиационной физики твердого тела. Относящиеся сюда эффекты могут вызываться и нерадиационными воздействиями.

Рассмотрим общую схему ДМ в предположении, что атомные смещения вызываются изменением состояния ЭП.

Барьер ΔU определяется как разность потенциальных энергий ядер в седловой точке Q и в исходном равновесном положении P_0 :

$$\Delta U = U(Q) - U(P_0). \quad (2.1.15)$$

В оба члена (15) входят слагаемые, описывающие как отталкивание $U_{от}$, так и притяжение $U_{пр}$. $U_{от}$ и $U_{пр}$ могут быть обусловлены межатомными взаимодействиями различной природы. Например, в модели Вайзера [26] барьер в кремнии определяется поляризационной энергией притяжения и энергией отталкивания по Борну — Майеру. Можно проанализировать изменения ΔU , обусловленные влиянием локализованных электронных возбуждений:

$$U(Q) = \sum U_{от}^i(Q) - \sum U_{пр}^i(Q), \quad (2.1.16)$$

$$U(P_0) = \sum U_{от}^i(P_0) - \sum U_{пр}^i(P_0). \quad (2.1.16')$$

Естественно ожидать существенной деформации потенциального барьера с учетом изменений (16) и (16') при локализации электронных возбуждений. В общем случае изменения состояния ЭП могут привести к уменьшению ΔU , к $\Delta U = 0$ и к $\Delta U < 0$.

Обсудим принципы классификации механизмов ЭВ \rightarrow \rightarrow СА. После изменения состояния ЭП ($\Psi_1 - \Psi_2$) возникают локальные силы, стремящиеся привести систему в равновесное положение. Введем время действия ЭВ (τ_i'), необходимое для того, чтобы произошел элементарный акт дефектообразования. Очевидно, должно быть $\tau_i > \tau_i'$ (τ_i — время жизни электронного возбуждения). Если $\tau_i' < T^*$ (где $T^* = 1/\nu^*$; ν^* — эффективная частота колебаний), то происходит быстрое накопление импульса

$\Delta P = \int_0^{\tau_i} F dt$, как в процессе упругого рассеяния на атоме быстрой частицы.

Далее возможны два варианта: $\tau_d < T^*$ и $\tau_d > T^*$ (τ_d — время смещения атома). Первый соответствует чисто ударному механизму [29], второй — локальному квазитепловому [27]. При $\tau_i' > T^*$ за время действия ЭВ

атом имеет возможность сместиться в междоузлие. В этом случае $\tau_d > T^*$, что приводит к механизму потенциально-го смещения [28], а $\tau_d < T^*$ — к адиабатно-ударному [29]. Итак, можно предложить следующую классификацию ДМ:

- I $\tau'_i, \tau_d < T^*$ (ДМ ударного типа),
- II $\tau'_i > T^*, \tau_d < T^*$ (ДМ адиабатно-ударного типа),
- III $\tau'_i > T^*, \tau_d > T^*$ (потенциальное смещение),
- IV $\tau'_i < T^*, \tau_d > T^*$ (ДМ ударно-адиабатного типа).

Необходимо уточнить условие $\tau_i > \tau'_i$. Для реализации ПМ существенно не полное время жизни ЭВ, а время жизни на данном узле τ_i . Именно время τ_i определяет вероятность возникновения дефекта при релаксации неравновесной конфигурации, возникающей в результате электронного перехода. Таким образом, должно быть

$$\tau_i \geq \tau_l > \tau'_i. \quad (2.1.17)$$

Условие (17) может в принципе выполняться для всех типов твердых тел — в случае возбуждения внутренних (рентгеновских) оболочек, для полупроводников — в случае оптических возбуждений, локализованных на примесях и дефектах, для ШГК — в случае возникновения оптических дырок и экситонов в идеальной решетке. Схема реализации ДМ изображена на рис. 2.4.

Скорость введения дефектов характеризуют сечением дефектообразования $\sigma(E) = N_d/N\Phi$, где N_d — концентрация дефектов, рожденных дефектообразующими частицами энергии E ; Φ — доза (число частиц, попавших на см^2 облучаемой поверхности); N — концентрация узлов решетки кристалла. (Предполагается, что образец достаточно тонкий и потерями энергии дефектообразующих частиц можно пренебречь.)

Величина $\sigma(E)$, очевидно, определяется интегралом

$$\sigma(E) = \int_0^{\varepsilon_{\max}} \frac{d\sigma(E, \varepsilon)}{d\varepsilon} W(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.1.18)$$

где $d\sigma(E, \varepsilon)/d\varepsilon$ — дифференциальное сечение передачи частицей атому энергии в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$;

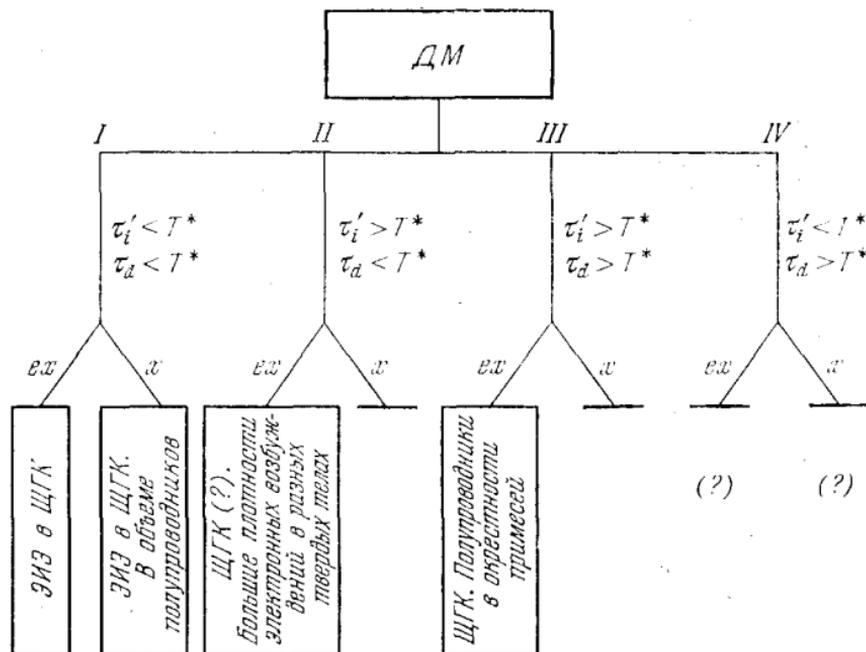


Рис. 2.4. Схема реализации ДМ; ex — оптические возбуждения, x — рентгеновские возбуждения.

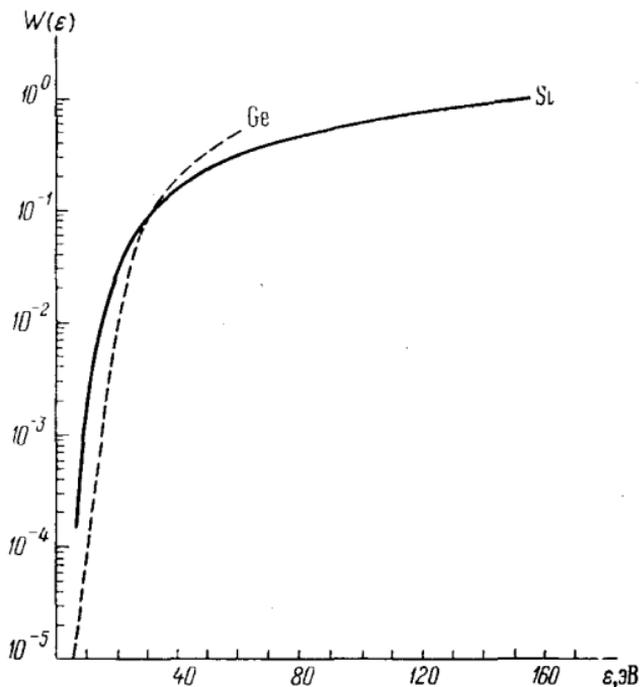


Рис. 2.5. Теоретическая зависимость функции вероятности образования дефекта от энергии.

ϵ_{\max} — максимальная энергия, передаваемая при соударении, а $W(\epsilon)$ — вероятность того, что атом, получивший энергию ϵ , образует дефект. Функция $W(\epsilon)$ является универсальной для каждого кристалла, тогда как $d\sigma(E, \epsilon)/d\epsilon$ зависит от вида и энергии дефектообразующих частиц.

Выражение (18) можно рассматривать как интегральное уравнение для определения $W(\epsilon)$ [87]. Используя некоторую физическую модель, Винецкий и др. [87] предложили аппроксимацию величины $W(\epsilon)$ и нашли значения аппроксимирующих параметров по экспериментальным значениям $\sigma(E)$ Вавилова и др. для облучаемого электронами германия и Смирнова и др. для облучаемого кремния. Численные значения $W(\epsilon)$ по данным [87] приведены на рис. 2.5.

§ 2. Допороговое образование дефектов

Рассмотрим допороговое образование дефектов ударного типа. Пусть в кристалле кремния ионизована K -оболочка (электронный удар, фотоионизация и т. д.). После ионизации K -оболочки с некоторой вероятностью происходят оже-переходы (рис. 2.6). Связь AA' (см. рис. 2.8) оказывается разорванной, и реализуется перезарядка в соответствии с моделью рис. 2.7, *a*. Время жизни такого возбужденного состояния $\tau_i \approx 10^{-14}$ с [30].

Под действием силы кулоновского отталкивания атомы A и A' (рис. 2.8) смещаются и в течение времени $\tau_i \approx 10^{-15}$ с, как показывает расчет, накапливают импульс, обеспечивающий их ударный выход в междоузлия *).

Расчет проводился на квантовоклассическом кластере методом попарно-аддитивного квантовохимического описания [31].

Разбивая кластер на i групп эквивалентных связей по j связей в каждой группе, энергию системы представляем в виде

$$E = \sum \langle \Psi_{ij} | \hat{H} | \Psi_{ij} \rangle, \quad (2.2.1)$$

*) Конечно, релаксация ЭП произойдет задолго до перемещения атома в междоузлие, но здесь важно, чтобы за время τ_i накопился импульс, обеспечивающий ударное смещение.

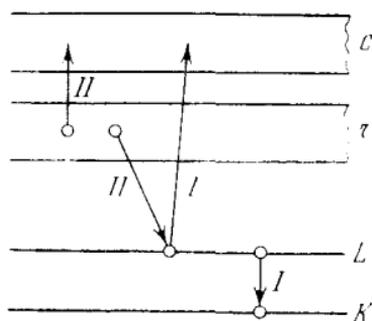


Рис. 2.6. Схема оже-переходов (I, II), приводящих к появлению дополнительного заряда остова в Si.

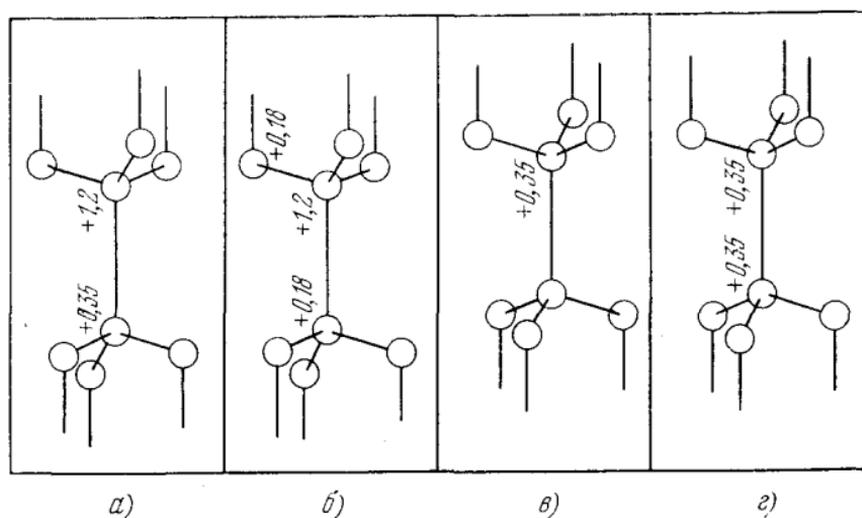


Рис. 2.7. Варианты распределения заряда в результате ионизации и различных оже-переходов: а) связь AA' разорвана и остов A однократно ионизован, $E > E_d^*$ (E — энергия, накопленная в процессе смещения атомов A, A'); б) две связи и остов A однократно ионизованы, $E \leq E_d^*$; в) однократно ионизован остов A , смещений нет; г) связь разорвана, $E < E_d^*$.

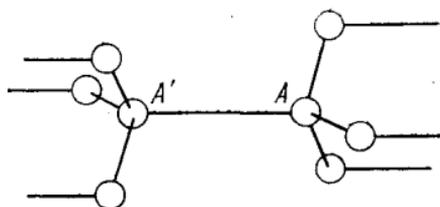


Рис. 2.8. Фрагмент алмазной решетки,

где Ψ_{ij} — молекулярная орбиталь j -й связи в i -й группе, \hat{H} — двухцентровый гамильтониан.

В расчетах используются слэтеровские волновые функции с варьируемой орбитальной экспонентой $\alpha(R)$. Угловая часть волновых функций записывается в виде

$$Y_i = \sum a_{ij} Y_j, \quad (2.2.2)$$

где Y_j — угловые части s - и p -функций, a_{ij} — гибридные коэффициенты (ГК), которые для искаженных структур определяются из условий ортонормировки и наибольшего перекрытия гибридных орбиталей соседних атомов.

В ходе квантовохимического моделирования существенным является выбор шага λ . С одной стороны, λ определяется условиями скорейшего спуска в градиентном методе, с другой стороны, — зависимостью $\alpha(R)$ [32].

Схема расчета позволяет получить для всех неэквивалентных связей зависимость их энергий от межатомных расстояний и угловых отклонений (эффективные адиабатические потенциалы (ЭАП) связей). В каждом конкретном случае на основании проведенных расчетов ЭАП выбирается определенный способ описания неэквивалентных связей в дефектной области для исследования процессов ЭВ \rightarrow СА. Эти процессы рассчитываются путем замены отдельных групп невозбужденных связей, прилегающих к дефекту, возбужденными. «Локализация» ЭВ проводится на связях, для которых энергия кластера (1) минимальна. Таким образом, находятся метастабильные состояния системы при наличии локализованных ЭВ и изучаются перестройки атомных конфигураций в этих состояниях.

На ЭВМ могут решаться задачи двух типов. В случае вариационного метода построения потенциального рельефа (первый тип) отсутствует развертка процесса во времени и вероятностные оценки должны производиться независимо. Временные границы определяются в таких задачах для разделения процессов атомных смещений на адиабатические и неадиабатические.

Второй тип задач (динамические) сводится к численному интегрированию уравнений движения. В кластере две внутренние координационные сферы (17 атомов) описываются квантовомеханически в двухцентровом приближении. Внешние сферы описываются при помощи клас-

спических потенциалов типа Морзе. При описании квантового ядра кластера учитываются особенности геометрии дефектной области с целью обеспечения максимальной компактности вычислений. Энергия (1) переписывается в виде

$$E = \sum \langle \Psi_{ij} | \hat{H} | \Psi_{ij} \rangle + \sum U_{ij}, \quad (2.2.1')$$

где U_{ij} — потенциальная функция типа Морзе, описывающая взаимодействие атомов периферийной части кластера (вне квантового ядра).

В [31] проводилось квантовохимическое моделирование динамики атомов в кластере кремния для разных исходных распределений заряда (см. рис. 2.7). Благоприятными для дефектообразования оказались варианты (а) и (б). Этому же случаю соответствует кривая 1 на рис. 3.2, б. Небольшие минимумы в позиции T_1 показывают, что при движении атомов А и А' (см. рис. 2.8) к междоузлиям в области достаточно низких температур может возникнуть дивакансия с одной разорванной связью (либо аналогичная моновакансия). Был рассчитан также потенциальный рельеф в окрестности этой позиции с учетом релаксации системы. При адиабатическом смещении атома из узла характер потенциального рельефа передается кривой 2 (см. рис. 3.2, б). Таким образом, в окрестности T_1 выявляются метастабильные состояния системы.

Приведенные результаты показывают, что в области пороговых энергий элементарный акт дефектообразования всегда определяется изменением состояния ЭП, характером перестройки химических связей. Это и приводит, в частности, к эффекту «демпфирования».

Приблизительная оценка сечения дефектообразования проводится по формуле

$$\sigma = \sigma_i P_o,$$

где σ_i — сечение ионизации К-оболочки, P_o — вероятность оже-каскада ($\sigma_i \sim 10^{-24}$ см²).

Это значение соответствует энергии электронов, с максимальной вероятностью ионизирующих К-оболочку (для Si — 6 кэВ). В области порога упругих смещений σ_d на 1-2 порядка меньше. С приближением к порогу упругих смещений со стороны больших энергий сечение упругого дефектообразования ($10^{-24} - 10^{-25}$ см²) превосходит допо-

роговое. Для подтверждения описанного допорогового механизма (ДМ) принципиальное значение имеет энергетическая зависимость сечения (см. гл. 4).

Экспериментальные исследования авторов [23] показали, что ионизация подвалентных оболочек в ЩГК не приводит с заметной эффективностью к образованию точечных дефектов.

Динамическое моделирование таких процессов на ЭВМ было проведено Чаддертоном [33]. Полученные им результаты показывают, что в кристаллах KCl дефектообразование было бы возможно при трех- и четырехкратной ионизации галоида с временем жизни таких ионизованных состояний $\tau_i \approx 7 \cdot 10^{-13}$ с. Поскольку эти условия неосуществимы, можно утверждать, что вопрос о реальности механизма Варли [34] в машинном эксперименте Чаддертона получил отрицательный ответ. Рассмотрение Чаддертона включает все варианты механизма дефектообразования, связанные с ионизацией внутренних атомных оболочек: допороговый удар и потенциальное смещение, соответствующее собственно механизму Варли [34].

В работе [35] подтверждены результаты Чаддертона, но времена, необходимые для образования дефектов, оказались еще более длительными (при трехкратной ионизации галоида $\tau_i \approx 5 \cdot 10^{-12}$ с). Последнее обусловлено, возможно, несоответствием использованных потенциалов и некорректной процедурой суммирования в [33] (учет недостаточного количества координационных сфер при вычислении сил, действующих на каждый атом). Результаты показали, что электрическая неустойчивость, вызванная ионизацией подвалентных оболочек галоида, не приводит к дефектообразованию. Очевидно, при ионизации внутренних электронных оболочек, в силу малых времен жизни таких состояний, в принципе не могут реализоваться и механизмы, связанные с колебательной релаксацией электронных возбуждений и изменением типа симметрии локальных колебаний.

Эти механизмы относятся к механизмам потенциального смещения или адиабатно-ударным и, как показано в работе [23], осуществляются с участием оптических возбуждений.

Итак, ионизация подвалентных атомных оболочек создает условия для образования дефектов в полупроводни-

ковых кристаллах и не создает таких условий в ЩГК. Одна из причин, мешающих реализации допорогового удара в ЩГК, заключается в плотной упаковке кристаллической решетки. Вторая причина неосуществимости кулоновского удара в ЩГК — решетка из разноименно заряженных атомов не обеспечивает накопления за короткие времена достаточно больших импульсов под действием кулоновских сил. Вариант ударного дефектообразования, когда выполняется условие $\tau_i > T^*$, но $\tau_d < T^*$, реализуется, как показывают оценки, при высоких плотностях электронных возбуждений в кристалле.

Имеются расчеты потенциального рельефа при смещении атома Si в седловую точку в решетке без примеси и с примесным атомом фосфора в узле [31, 36]. Присутствие примеси снижает барьер для перехода атома в седловую точку от $\sim 1,5$ эВ до $\sim 0,6$ эВ. Таким образом, в окрестности фосфора существенно облегчено образование вакансий.

На рис. 2.9 представлен вид потенциального рельефа, рассмотрение которого приводит к интересным выводам о свойствах дефектной конфигурации ($P_s + V$). Благодаря асимметрии потенциальной ямы, в которой находится вакансия, частота обмена местами вакансии с фосфором намного превосходит частоту прыжков, уводящих вакансию от фосфора. Практически это затрудняет возможность переориентации E-центра.

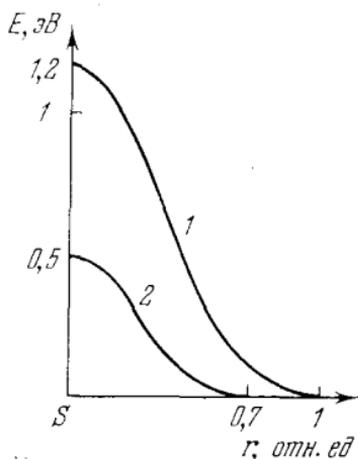


Рис. 2.9. Потенциальный рельеф переходов $P_s \rightarrow V$ и вакансионного перескока: 1) для скачка $\text{Si} \rightarrow V$, 2) $P \rightarrow V$.

§ 3. Термофлуктуационное смещение атомов

Первоначально расчеты активационных процессов в кристаллах проводились на основе теории абсолютных скоростей химических реакций [37], а при расчете элементарного акта использовалось одночастичное приближение. Результат Зинера [37] для частоты перескоков,

полученный на основе указанного подхода, имеет вид

$$\Gamma = n\bar{\nu} \exp(-\Delta\sigma^*/kT). \quad (2.3.1)$$

Здесь n — число траекторий частицы, $\bar{\nu}$ — частота колебаний в начальном состоянии, $\Delta\sigma^*$ — изотермическая работа при переходе в активированное состояние.

Следующие этапы развития теории были связаны с использованием различных вариантов многочастичного приближения. Начало этим исследованиям положено работой Вингярда [5]. Его результат:

$$\Gamma = n \prod_{i=1}^{3N} \nu_i \exp(\Delta\sigma'/kT) \prod_{i=1}^{3N-1} \nu'_i, \quad (2.3.2)$$

где ν_i — частоты $3N$ -нормальных колебаний атомов в равновесии, ν'_i — в активированном состоянии, $\Delta\sigma'$ — разность свободных энергий в седловой точке и в равновесии без вклада, относящегося к колебательным степеням свободы.

Выражения (1) и (2) для частоты перескоков содержат статистическую вероятность элементарного акта W , определяемую величиной энергетического барьера для перехода системы из равновесного положения в седловую точку:

$$W = \exp(-\Delta\sigma'/kT). \quad (2.3.3)$$

С учетом

$$\Delta\sigma' = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3.4)$$

имеем

$$W = \exp(\Delta S/k) \exp(\Delta H/kT), \quad (2.3.5)$$

где ΔS — изменение энтропии, связанное с переходом системы в активированное состояние, ΔH — энтальпия активации, определяющая величину потенциального барьера ΔU .

В исследованиях механизмов дефектообразования и диффузии большое значение имеет определение энергии активации ΔU . Задача теоретического нахождения ΔU сводится к вычислению разности потенциальных энергий ядер в седловой точке и в исходном равновесном положении с учетом релаксации системы. Проведено большое количество таких расчетов для всех типов твердых тел. Приведем некоторые примеры.

Энергия миграции E_m^V вакансии в кубических кристаллах вычислена в работе [40]. Потенциалы межатомных взаимодействий (ПМВ) типа Морзе применимы для

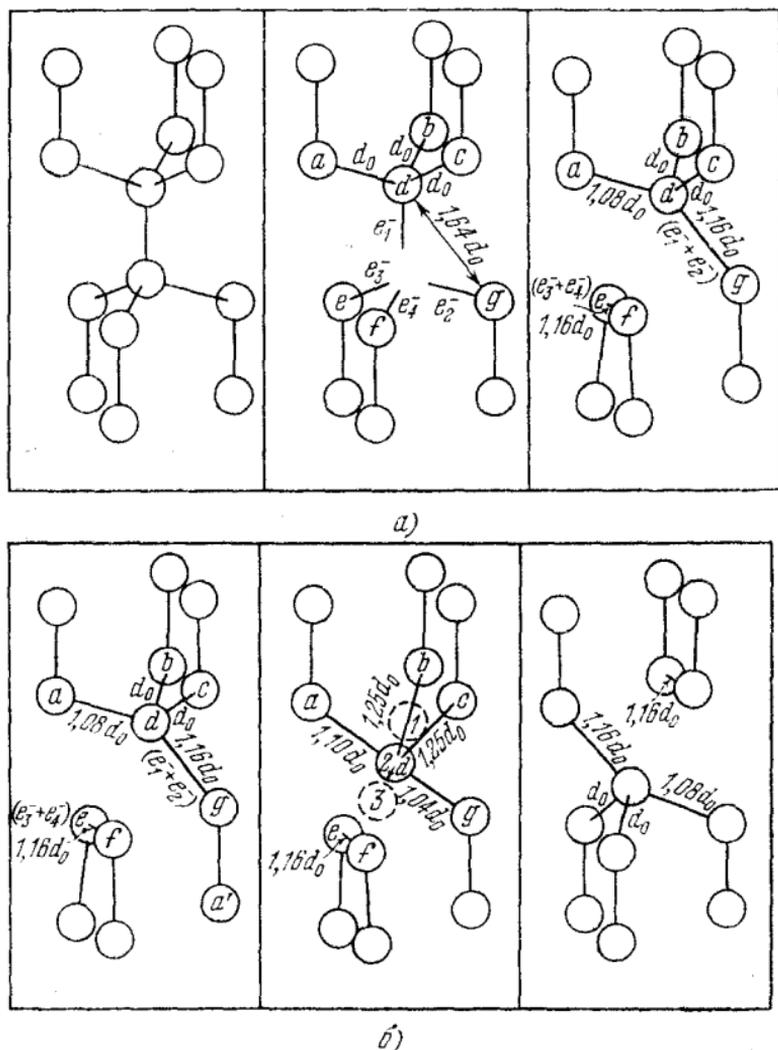


Рис. 2.10. а). Схема образования вакансий в алмазоподобном кристалле. б). Схема миграции вакансии в алмазоподобном кристалле (d_0 — длина нормальной связи, $e_{1,2,3,4}$ — электроны).

расчета E_m^V в алмазоподобных полупроводниках Свэлином [41]. Одновременно рассчитывалась и энергия образования вакансии E_f^V . Схема образования вакансии и ее миграции в решетке типа алмаза показана на рис. 2.10. Например, E_f^V может складываться из энергии разрыва

четырёх связей, энергии закрепления атома на поверхности (воссоздания двух связей), энергии регибридизации связей в окрестности вакансии.

Предпринимались попытки улучшить результаты Свэлина путем более строгого расчета релаксации [42], исправления величины D (энергии диссоциации) с учетом перехода $sp^3 \rightarrow s^2p^2$ и введения в потенциал Морзе угловой зависимости [43]. Существенных отличий от результатов Свэлина, однако, не было получено.

В работе [44] расчеты E_f^V и E_m^V для алмазоподобных кристаллов выполнены методом псевдопотенциала. Было применено T -матричное приближение [45] и рассчитана полная электронная энергия кристалла без дефекта U_i и при наличии дефекта U_d . Таким образом, получено $\Delta U = U_d - U_i$. Результаты расчетов величины E_f^V и E_m^V для алмазоподобных полупроводников приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Значения энергии активации и миграции для алмазоподобных полупроводников

Энергия активации, эВ	Si	Ge	Алмаз	Литература
E_f^V	2,32	2,07	4,16	[48]
E_f^V	2,35	1,97	—	[42]
E_f^V	2,13	1,91	3,68	[44]
E_m^V	1,06	0,95	2,02	[48]
E_m^V	1,09	0,98	1,85	[44]

Близость результатов, полученных при помощи парных потенциалов и другими методами, в [46] объясняется тем, что в алмазных решетках прохождение седловой точки не сопровождается сильными искажениями дефектной области, а также незначительной ролью электрон-фононных взаимодействий в этих кристаллах. Отсюда следует, что представление точечных дефектов в виде деформированных областей, размеры которых намного превосходят межатомные расстояния, вряд ли правомерно.

Интересны результаты расчетов энергии активации для междоузельной диффузии E_m^i в алмазных кристаллах. E_m^i были рассчитаны в [47] параллельно с E_j^V и E_m^V . Но основные результаты по миграции междоузельных атомов в решетках типа алмаза получены на основе схемы Вайзера [48], предложенной применительно к одновалентным ионам. В соответствии с [48] энергия взаимодействия ионов с кристаллом состоит из двух слагаемых: энергии притяжения, обусловленного поляризацией решетки, и энергии отталкивания, обусловленного перекрытием электронных облаков. Если обозначить соответствующие слагаемые для H - и T -междоузлий $U_{\text{пол}}^{H,T}$ и $U_{\text{от}}^{H,T}$, E_m^i представляется в виде

$$E_m^i = |\Delta U_{\text{от}} - \Delta U_{\text{пол}}|, \quad (2.3.6)$$

где

$$\Delta U_{\text{от}} = U_{\text{от}}^H - U_{\text{от}}^T, \quad (2.3.7)$$

$$\Delta U_{\text{пол}} = U_{\text{пол}}^H - U_{\text{пол}}^T. \quad (2.3.8)$$

Конфигурации H - и T -междоузлий представлены на рис. 2.11.

Вычисление $U_{\text{пол}}$ проводилось методом Мотта — Литтлтона, пригодным для расчетов ионных структур [49].

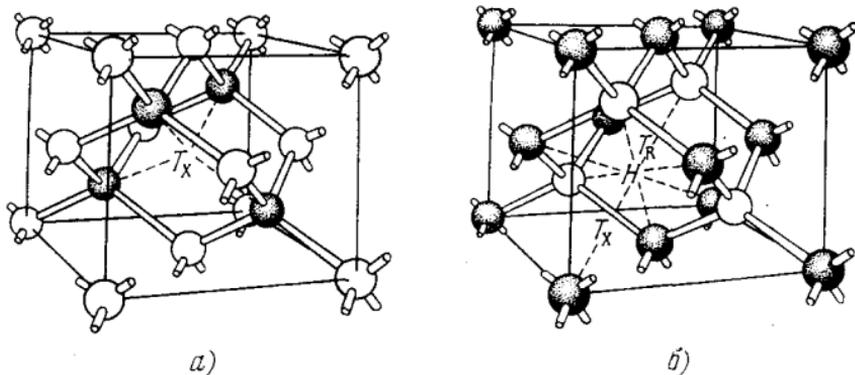


Рис. 2.11. Положение тетраэдрического междоузлия T_X (а) и гексагонального междоузлия H (б) в решетке RX цинковой обманки.

В случае Si и Ge было взято $\Delta U_{\text{пол}} = 0,75$ эВ. Отталкивание рассчитывалось в приближении потенциала Борна — Майера:

$$\Delta U_{\text{от}} = A \exp(r_i/\rho), \quad (2.3.9)$$

где $A = 0,038$ эВ (Si), $0,030$ эВ (Ge), r_i — радиус примесного иона, $\rho = 0,33 \cdot 10^{-8}$ см. Формулу (6) можно интерпретировать следующим образом. Оказывается, энергия активации E_m^i велика как для очень маленьких, так и для очень больших ионов. В случае ионов промежуточного размера E_m^i близка к нулю [46]. Эти соображения легли в основу ионизационно-стимулированных механизмов междоузельной диффузии [50, 51].

Теория Вайзера во многих случаях плохо согласуется с экспериментом. Например, она предсказывает устойчивое положение Li^+ в H -междоузлии кремния, в то время как по данным ЭПР измерений Li^+ находится в устойчивом положении в T -междоузлии. Энергия миграции Li^+ получается одинаковой в Si и Ge, что также не соответствует данным эксперимента.

Прежде всего, сомнительна пригодность ионных радиусов для количественных расчетов [54]. Понятие ионного радиуса не определено однозначно [52]. Даже для иона Li^+ можно привести набор различных значений ионных радиусов, полученных разными авторами: 0,78 (Гольдшмит) [52], 0,60 (Паулинг) [52], 0,68 (Захариасен) [52], 0,57 (Солт и Коллар) [53].

В [51] рассчитана энергия отталкивания $U_{от}$ методом молекулярных орбиталей. В этом расчете уточнено соотношение между $\Delta U_{от}$ и $\Delta U_{пол}$, в результате чего было получено устойчивое положение Li^+ в T -междоузлии. Другие результаты при оценке $\Delta U_{от}$ были получены автором [55].

В [47] предполагается нахождение примесных атомов в центре междоузлий и применяется для расчетов $\Delta U_{пол}$ теория Мотта — Литтлтона [49]. Поляризуемость вычисляется при помощи уравнения Клаузиуса — Мосотти с макроскопической диэлектрической постоянной. В расчете принимаются во внимание только диполи, которые рассматривались как геометрические точки. Небольшие уточнения в суммировании привели Ху и Вайзера [47] к существенному изменению величины $\Delta U_{пол}$ от 0,75 эВ до 0,96 эВ. Наиболее важное упущение теории [47] состоит в том, что в расчете не учтен кристаллический потенциал в междоузельном пространстве. В соответствии с [46] он имеет величину 21,4 эВ для H - и 17,5 эВ для T -меж-

доузлий (Si). Вряд ли эти значения точны, по несомненно, что (6) должно быть переписано в виде

$$E_m^i = |\Delta U_{от} + \Delta U_{кр} - \Delta U_{пол}|, \quad (2.3.10)$$

где $\Delta U_{кр}$ — разность кристаллических потенциалов в H - и T -междоузлиях. Согласно [46] $|\Delta U_{кр}| \approx 0,3$ эВ.

Приведем результаты расчетов энергии миграции в кремнии, германии и алмазе по междоузельному механизму и данные эксперимента (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Значения энергии миграции в алмазоподобных полупроводниках [47]

Элемент	Энергия миграции, эВ			Элемент	Энергия миграции, эВ		
	Si	Ge	Алмаз		Si	Ge	Алмаз
Si	0,51	—	0,85	Na	0,07	0,22	
Ge	—	0,44		Na	0,72	—	
C	—	—		Au	1,55	1,08	
Li	0,52	0,57		Au	0,28	0,49	
Li	0,73	0,68		Au	0,39	0,63 *)	
Li	0,66	0,52 *)					

*) Эксперимент [47].

В известных экспериментальных работах разброс определяемых энергий миграции весьма значителен. Например, для Li^+ в Si $E_m = 0,79; 0,66; 0,70; 0,63$ эВ [46].

Приближения парных ПМВ хорошо себя оправдывают в применении к ЩГК. Энергии образования и миграции дефектов рассчитываются по модели Борна с учетом трех основных слагаемых: обусловленного изменением кулоновской энергии при перемещении иона, поляризации и короткодействующими силами отталкивания.

Например, в [57] для NaCl получено, что E_m^+ и E_m^- равны 0,85 и 0,90 эВ, экспериментальные значения соответственно 0,80 и 1,06 эВ.

Таким образом, сравнение разных методов в теоретических исследованиях активационных процессов показывает, что их выбор должен быть дифференцированным в соответствии с конкретной задачей.

Следует отметить трудность, состоящую в отсутствии объективных критериев оценки используемых методов. Не всегда энергии миграции, получающиеся из эксперимента, могут быть однозначно интерпретированы. Как показано в [58, 59], не существует надежных априорных критериев точности квантовохимических решений. В настоящее время развиваются так называемые дефинитные методы, дающие строгие нижние и верхние границы определяемых физических величин. Так, в [60] обсуждаются дефинитные методы, позволяющие, исходя из экспериментальных или теоретических значений одних величин, получать оценки сверху и снизу для других. Однако круг задач, к которым приложимы указанные методы, еще недостаточно широк, и задачи, подобные обсуждаемым, до сих пор не исследовались с этой точки зрения.

Изучение дефектообразования и диффузии требует рассмотрения двух важных вопросов. Первый касается учета релаксации системы при вычислении потенциального барьера. Обычные методы расчета релаксации (градиентные методы в случае квантовохимического рассмотрения) требуют специальной модификации. Вопрос учета релаксации дефектной области при вычислении барьера особенно важен в связи с тем, что именно своеобразный характер релаксации приводит в ряде случаев к принципиально новому элементарному акту атомной миграции.

Второй вопрос тесно связан с первым. Для детального изучения механизмов активационных процессов в кристаллах знания величины ΔU недостаточно. По определению, $\Delta U = U_s - U_0$, где U_s и U_0 — значения потенциальной энергии системы в седловой точке и в исходной равновесной позиции. Однако механизмы атомных перемещений определяются не только экстремальными точками, но и формой потенциального барьера в целом. Отсюда возникает необходимость расчетов потенциального рельефа в ангармонической области.

Оценки формы и величины потенциальных барьеров требуют в связи с изложенным большой осторожности. Ожидать строгих количественных совпадений результатов теории и эксперимента нет оснований. И задача состоит в том, чтобы, учитывая правильно все виды взаимо-

действий в дефектной области, выявить те особенности элементарного акта, которые определяются не строгими количественными критериями, а являются качественно достоверными.

§ 4. Теоретические модели высокотемпературной диффузии

Изложению основных представлений о механизмах атомной миграции в кристаллах посвящено большое количество обзоров и монографий. В них подробно рассмотрены различные модели диффузии и теоретические методы исследования.

Здесь мы будем интересоваться особенностями диффузии в полупроводниках и ЩГК, хотя многие аспекты при рассмотрении диффузионных процессов одинаково справедливы для всех типов кристаллов.

Выше уже анализировались основные проблемы, возникающие при расчетах потенциальных барьеров и потенциального рельефа в более общем случае. Наибольший интерес вызвали динамическая теория Райса [61] и статистическая теория Винъярда [5].

Изложим кратко основные положения динамической теории. Согласно этой теории смещение атома к седловой точке можно выразить через характеристики нормальных колебаний:

$$g = \sum \alpha_i \varepsilon_i^{1/2} \cos(\omega_i t + \varphi_i), \quad (2.4.1)$$

где ε_i , ω_i и φ_i — энергия, частота и фаза i -го нормального колебания, $\alpha_i = (2/M\omega_i^2)^{1/2} Q_i$; Q_i — нормированный собственный вектор решетки.

Элементарный акт диффузии произойдет, если смещение достигнет критического значения g_0 , т. е. энергия должна быть достаточно велика, чтобы выполнялось соотношение

$$\sum_i |\alpha_i \varepsilon_i^{1/2}| \gg g_0, \quad (2.4.2)$$

а с учетом колебаний седловой точки

$$\sum_i |\alpha_i \varepsilon_i^{1/2}| - g_s \gg g_0. \quad (2.4.2')$$

Частота, с которой сумма (1) достигает критического значения g_0 , вычисляется по теореме Каца:

$$L(g_0, \varepsilon_i, \alpha_i, \omega_i) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos g_0 x}{y^2} \left\{ \prod_i I_0(\alpha_i \varepsilon_i^{1/2} x) - \prod_i I_0(\alpha_i \varepsilon_i^{1/2}) [x^2 + \omega_i y^2]^{1/2} \right\} dx dy, \quad (2.4.3)$$

I_0 — функция Бесселя нулевого порядка. Вероятность перескока, согласно [62], определяется величиной g_0 , зависящей от геометрии кристалла и характера межатомных взаимодействий, а также величинами ε_i , α_i , ω_i , являющимися параметрами фононного спектра.

Коэффициент диффузии имеет вид

$$D = \frac{1}{2} Z v \delta^2 \Phi e^{-U_0/kT} \prod_{j>1} e^{-U_j/kT} \prod_{k>1} g_{kl}^{(2)}, \quad (2.4.4)$$

где Z — число ближайших соседей мигрирующего атома; v — эффективная частота атомных колебаний; Φ — относительная концентрация вакансий в кристалле; U_0 — энергия, необходимая для смещения диффундирующего атома на величину g_0 ; U_j — энергия, необходимая для смещения j -го соседнего атома, обеспечивающего прохождение диффундирующим атомам седловой точки; $g_{kl}^{(2)}$ — парная корреляционная функция, учитывающая взаимное расположение k -го и l -го атомов.

Эти первые результаты получили развитие в работах многих авторов.

Глайд [63] и Франклин [64] показали эквивалентность динамической теории Райса и теории Винъярда для гармонической решетки. Франклин ввел также в рассмотрение ангармонические члены и получил, что частота скачков зависит от массы по закону $m^{-1/2}$. Частоту скачков Франклин вычислял, используя силовые постоянные второго, третьего и четвертого порядков.

Гозар [65] вычислял частоту скачков методом функций Грина. Исследуя междоузельную диффузию, он рассмотрел систему внедренных атомов, находящихся в состоянии $|n, s\rangle$, где n — место в решетке, s — колеба-

тельный уровень, $\varepsilon = \hbar\omega(s + 1/2)$. Оператор записывается в виде

$$H = H_0 + H_m + H_i,$$

$$H_0 = \sum_{n,s} \varepsilon(s) a^+(n,s) a(n,s) \sum_{\mathbf{g}} \omega(\mathbf{g}) b^+(\mathbf{g}) b(\mathbf{g}),$$

$$H_m = \sum_{n,s} \Delta\varepsilon(s) [a^+(n,s) a(n+1,s) + a^+(n+1,s) a(n,s)],$$
(2.4.5)

$$H_i = \sum_{n,s,s',\mathbf{g}} [\varepsilon(n,s,s',\mathbf{g}) a^+(n,s) a(n,s) b^+(\mathbf{g}) + \\ + \varepsilon(n,s,s',\mathbf{g}) a^+(n,s) b(\mathbf{g})]$$

В формулах (5) H_0 — гамильтониан для невзаимодействующих внедренных атомов и фононов, H_m — для мигрирующих атомов, H_i — для взаимодействия внедренных атомов с фононами; $a^+(n,s)$ и $a(n,s)$ — операторы рождения и аннигиляции для состояния $|n,s\rangle$; $b^+(\mathbf{g})$, $b(\mathbf{g})$ — операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором \mathbf{g} ; матричный элемент $\Delta\varepsilon(s)$ отличен от нуля только тогда, когда энергия состояния $|n,s\rangle$ превышает высоту барьера U .

Для произвольной формы барьера получена следующая частота перескоков:

$$v = \frac{3\pi^3 c^3 \rho \omega^2}{2\beta \eta^2 U I (\omega a/c)},$$
(2.4.6)

где $\omega = c|g|$; c — скорость звука; ρ — плотность кристалла; a — межатомное расстояние; $\beta = 1/kT$; η учитывает взаимодействие внедренного атома с кристаллом;

$$I = 1 - 3 \left(\frac{\sin x}{x} + \frac{2 \cos x}{x^2} - \frac{2 \sin x}{x^3} \right).$$
(2.4.6')

Численные оценки для диффузии лития в германии и кремнии дали хорошее согласие с экспериментом.

В настоящее время, несмотря на интенсивные исследования механизмов диффузии, имеются серьезные трудности в однозначной интерпретации эксперимента и согласовании данных, полученных разными авторами. Во всех теориях, как уже отмечалось, остается нерешенным однозначно вопрос о величине и форме потенциального

барьера. Именно эта характеристика определяет микроскопическую модель диффузии.

В большинстве моделей предполагается существенная роль вакансий в осуществлении элементарного акта. Рассмотрим в качестве примера некоторые модели.

Для объяснения больших скоростей диффузии I_p в p -Si обычная вакансионная диффузия [66] заменяется новым вариантом обменного механизма [67]. В этой модели примесный атом покидает свой узел, один из ближайших атомов Si занимает вакансию, после чего примесный атом переходит в новый узел. В [47] такой механизм рассматривается как маловероятный в связи с отождествлением выхода примеси в междоузлие с образованием френкелевской пары в идеальной решетке.

Широкое распространение получил диссоциативный механизм, предложенный Франком и Тернбаллом [66]. Он позволяет интерпретировать результаты по диффузии быстрых междоузельных примесей в Si [66], но встречает затруднения, если исходить из энергий миграции вакансий в Si, полученных Уоткинсом [68, 69].

Рассмотрим несколько подробнее вопросы, связанные с самодиффузией в алмазоподобных полупроводниках. После экспериментов Уоткинса возникли трудности согласования результатов, полученных разными методами [47]. Выяснилось, что энергия миграции вакансий в Si, полученная из высокотемпературных опытов, не совпадает с соответствующей величиной, полученной из низкотемпературного отжига радиационных дефектов. Последние результаты принадлежат Уоткинсу [70—72]. Теоретические расчеты энергии миграции вакансий к моменту появления работ Уоткинса лучше соответствовали результатам высокотемпературных исследований. Эта ситуация, получившая название вакансионного парадокса, дала толчок широким исследованиям, которые к настоящему времени привели к устранению основных противоречий, хотя и не всегда однозначным путем.

Опытами Уоткинса установлена также весьма высокая подвижность междоузельных атомов в Si. Хотя интерпретация опытов Уоткинса может несколько изменяться, имеются и другие подтверждения высокой подвижности вакансий и междоузельных атомов в Si [75], а также в других материалах [73, 74]. Данные о влия-

нии легирующей примеси на самодиффузию противоречивы [47].

Коэффициенты диффузии примесей в Si и Ge также не всегда поддаются однозначной интерпретации. Они в то же время характеризуются интересными особенностями. Так, в Ge примеси n -типа мигрируют примерно в сто раз быстрее, чем примеси p -типа, а в Si — в пять раз медленней. В [47] эти закономерности объясняются путем рассмотрения трех слагаемых энергий активации: а) зависящего от положения уровня Ферми, б) определяемого кулоновским взаимодействием примеси и вакансии и в) связанного с упругой деформацией.

Различие в поведении диффузии элементов III и V групп в Si и Ge приписывают обычно различным положениям акцепторных уровней вакансии. Распределение вакансий по зарядовым состояниям определяется следующим выражением:

$$N_V^-/N_V^0 = \exp [E_F - E_{1V}^-/kT], \quad (2.4.7)$$

где N_V^- , N_V^0 — концентрации отрицательных и нейтральных вакансий, причем $N_V = N_V^0 + N_V^-$ — общая концентрация вакансий, E_F — уровень химического потенциала, E_{1V}^- — энергия акцепторного уровня вакансии.

Коэффициент диффузии примесей записывается в общем виде:

$$D = \frac{1}{6} d^2 f, \quad (2.4.8)$$

где f — частота перескоков, d — длина скачка (в алмазной решетке $d = \sqrt{3}a/4$), a — постоянная решетки, E_{1V}^M — энергия миграции вакансии.

Вероятность того, что примесный атом будет находиться по соседству с вакансией p_V , можно разбить на сумму вероятностей нахождения примесного атома рядом с нейтральной p_V^0 и заряженной p_V^- вакансиями, которые можно представить в виде

$$p_V^0 = Z \exp(-\Delta H_s/kT) N_V^0, \quad (2.4.9)$$

$$p_V^- = Z \exp(-\Delta H_s/kT) \exp(-\Delta H_{1V}^-/kT) N_V^-, \quad (2.4.10)$$

где ΔH_s — разность между энергиями образования вакансии в идеальной решетке и вблизи примесного атома,

$\Delta H_{\kappa} = \pm g_v g_i / 6d$ — кулоновская энергия взаимодействия примесного иона и вакансии, g_v и g_i — заряды вакансии и примесного иона, ϵ — диэлектрическая постоянная кристалла. Принимая во внимание и то, что

$$N_V^0 = \exp(-E_{1V}^F/kT) \exp(S_{1V}^F/k), \quad (2.4.11)$$

для p_V^- и p_V^0 можно записать

$$p_V^- = Z \exp \frac{S_{1V}^F}{k} \exp \left(\frac{E_F - E_{1V}^- - \Delta H_s - \Delta H_{\kappa} - E_{1V}^F}{kT} \right) \quad (2.4.12)$$

и

$$p_V^0 = Z \exp \frac{S_{1V}^F}{k} \exp \left(-\frac{\Delta H_s + E_{1V}^F}{kT} \right). \quad (2.4.13)$$

Таким образом, получается следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{8} a^2 v \exp \left(\frac{S_{1V}^F + S_{1V}^M}{k} \right) \exp \left(\frac{E_F + \Delta H_s + E_{1V}^M}{kT} \right) \times \\ \times \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_{1V}^- - \Delta H_{\kappa}}{kT} \right) \right]. \quad (2.4.14)$$

Для удобства сопоставления с экспериментальными данными обычно пользуются отношением коэффициента диффузии примесных атомов D_i к коэффициенту самодиффузии $D_{\text{сд}}$:

$$\frac{D_i}{D_{\text{сд}}} = \exp \left(-\frac{\Delta H_s}{kT} \right) \left[1 + \exp \left(\frac{E_F - E_{1V}^- - \Delta H_{\kappa}}{kT} \right) \right]. \quad (2.4.15)$$

В результате может быть получено выражение для коэффициента самодиффузии в зависимости от наличия примесей и структурных дефектов в кристалле. Вносимые примесями и структурными дефектами локальные уровни смещают уровень химического потенциала по сравнению с собственным полупроводником. Учет этого фактора позволяет выразить коэффициент самодиффузии в зависимости от уровня химического потенциала.

При объяснении данных самодиффузии в Si и Ge основная трудность возникает в связи с величиной энтропии самодиффузии. Если использовать экспериментальные значения E_{1V}^M , то для $S^F + S^M$ получаются значения

15 k и 10,5 k для Si и Ge соответственно. Такие значения величины энтропии могут говорить о том, что значительное число атомов должно участвовать в элементарном диффузионном акте, т. е. диффузия идет не по моно- или дивакансионному механизму, а с участием тривакансий и т. д.

Однако такое описание сильно усложнило бы рассмотрение диффузионных процессов. Существует иная возможность описания многочастичного диффузионного акта — это диффузия через механизм сильно ослабленной вакансии и сильно ослабленного междоузлия. В качестве характерной особенности следует отметить сильное влияние уровня легирования на скорость диффузии: при 950°C присутствие 0,1% As увеличивает коэффициент диффузии на порядок по сравнению со значением для кристалла, содержащего 0,01% As. Важен факт пропорциональной зависимости коэффициента диффузии и концентрации дырок в p -Si [76], который был отмечен при диффузии In и Ga в Si.

Выше уже говорилось, что устойчивость ТД в Si и Ge обеспечивается лишь в результате комплексообразования [46]. Диффузия примесей при этом связана с подвижностью комплексов. Возможные комплексы в Si изучены методом ЭПР Уоткинсом [86].

§ 5. Квантовые эффекты в диффузии атомов

В последнее время большой интерес вызывают новые процессы миграции атомов, обусловленные квантовыми эффектами [76—80]. При рассмотрении колебаний кристаллической решетки обычно предполагается, что в каждом узле решетки находится точно по одному атому, в связи с чем возникает $3r$ ветвей колебаний (число узлов в элементарной ячейке $3r$). Наличие квантовомеханического эффекта, связанного с существованием нулевых колебаний, приводит к тому, что предположение об отождествлении узлов и атомов может быть оправдано лишь в случае, когда амплитуда нулевых колебаний мала по сравнению с межатомным расстоянием.

Количественным критерием оценки величины нулевых колебаний служит безразмерный параметр $\Lambda = \hbar/a\sqrt{M\varepsilon}$, где M — масса атома, ε и a — характерные энергия вза-

имодействия атомов и межатомное расстояние. Для большинства кристаллов величина этого параметра мала, однако при рассмотрении колебаний легких примесных атомов условие малости параметра может нарушаться. Обычный подход к исследованию колебаний в таких кристаллах оказывается неприменимым.

Эти соображения могут быть обобщены при рассмотрении дефектов произвольной природы. Из-за эффекта квантового туннелирования дефекты при низких температурах не локализованы. При повышении температуры происходит увеличение числа столкновений подвижного дефекта с другими возбуждениями в кристалле, что существенным образом изменяет характер движения дефекта. При некоторой частоте столкновений дефекты за время нахождения в узле успевают прийти в равновесие с решеткой, при этом дефекты можно рассматривать классически как локализованные объекты, лишь изредка передвигающиеся из одного равновесного положения в другое.

Таким образом, в низкотемпературной области коэффициент диффузии дефекта определяется из газокинетического выражения $D \sim Vl$ (V — скорость движения дефекта, l — длина свободного пробега). Температурная зависимость коэффициента диффузии в этой области температур может быть представлена в виде

$$D \sim \frac{\hbar V^2}{\theta_D} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^9, \quad (2.5.1)$$

где θ_D — дебаевская температура. С повышением температуры степень локализации дефекта возрастает, и вероятность его перехода в соседний узел будет определяться временем, которое дефект проводит в узле: $W \sim 1/\tau$.

Если учесть, что $\tau \sim a/V$ и $V \sim a\Delta\varepsilon/\hbar$, можно получить зависимость между τ и шириной зоны $\Delta\varepsilon$: $\tau \sim \hbar/\Delta\varepsilon$. В этом случае коэффициент диффузии локализованного дефекта следующим образом зависит от времени, проводимого дефектом в узле:

$$D \sim a^2 \Delta\varepsilon / \hbar. \quad (2.5.2)$$

Из условия сшивания коэффициента диффузии можно определить граничную температуру, при которой проис-

ходит переход от свободного движения дефектов к их локализации: $T \sim \theta_d (\Delta\epsilon/\theta_d)^{1/3}$.

При дальнейшем повышении температуры дефект с большей вероятностью будет находиться в одном из возбужденных состояний, чем в потенциальной яме, соответствующей положению равновесия. Вероятность перехода в соседний узел равна

$$W = \sum_n W_n e^{-\epsilon_n/kT}, \quad (2.5.3)$$

где W_n — вероятность перехода из состояния n ; ϵ_n — энергия дефекта в состоянии n . С повышением температуры вероятность перехода возрастает от значения, соответствующего квантовому туннелированию с основного состояния ($n=0$), до чисто классического значения, соответствующего надбарьерным переходам из состояний с энергией $\epsilon_n > U$ (U — высота барьера, преодолеваемого при переходе в соседний узел).

Таким образом, при понижении температуры коэффициент диффузии дефектов убывает экспоненциально, что соответствует классической диффузии. Затем в низкотемпературной области коэффициент диффузии возрастает с понижением температуры (квантовая диффузия свободно движущихся дефектов).

Наряду с локализацией дефектов в результате столкновений при повышении температуры существенную роль может играть механизм, обусловленный взаимодействием дефектов друг с другом. Если энергию взаимодействия дефектов обозначить через $\varphi(r)$, то энергии состояний, локализованных на соседних узлах, отличаются на $|\Delta\varphi|a$. В случае, если эта величина будет больше ширины энергетической зоны $\Delta\epsilon$, туннельный переход невозможен. Для точечных дефектов энергия взаимодействия равна $\varphi \sim Mc^2(a/r)^3$, где M — масса атома решетки. При концентрации дефектов, удовлетворяющих условию $na^3 \ll \ll (\Delta\epsilon/Mc^2)^{3/4}$, величина $|\Delta\varphi|a$ будет меньше $\Delta\epsilon$.

Особый интерес представляют работы, учитывающие влияние флуктуаций окружения на квантовую диффузию. Обычная подбарьерная квантовая диффузия характеризуется крайне малой шириной зоны. С ростом температуры T при низких T имеет место внутризонное рассеяние, а в широком интервале T — «динамическое

разрушение зоны». Все это приводит к ослаблению когерентной диффузии в интервале T , где она доминирует.

В этих условиях существенную роль играет эффект когерентного «приготовления» барьера: резкое снижение барьера в результате квантовой флуктуации окружающей атомной конфигурации. Поскольку вероятность такой флуктуации не зависит от массы диффундирующей частицы, указанный эффект тем существеннее, чем тяжелее частица и меньше амплитуда туннелирования. Флуктуации окружения влияют не только на когерентный механизм переноса, но и на величину некогерентной подбарьерной диффузии (связанной с изменением колебательного состояния кристалла).

При флуктуационном приготовлении барьера меняется зависимость ширины зоны Δ , т. е. амплитуды когерентного туннелирования от T . С ростом T увеличивается вероятность флуктуаций, что приводит к росту Δ . Полярный эффект дает противоположный результат, и в реальных случаях зависимость от T определяется соотношением указанных двух факторов.

Приведем качественные характерные зависимости от T в широком интервале T , вытекающие из анализа. При $T \rightarrow 0$ когерентная ширина Δ стремится к постоянному пределу, чувствительному к нулевым колебаниям. Таким образом, туннельное просачивание при $T = 0$ также определяется флуктуационным приготовлением барьера за счет нулевых колебаний.

Коэффициент диффузии D при $T \rightarrow 0$ также стремится к постоянному пределу, который определяется рассеянием частиц на дефектах и друг на друге. С повышением T , как говорилось, поведение D зависит от соотношения полярного эффекта и эффекта приготовления барьера.

Интересно подчеркнуть, что описанный эффект может привести к элементарному акту, в основе которого лежит когерентное приготовление дырки в атомной конфигурации. При этом не предполагается реального рождения вакансии. В случае обычного вакансионного механизма экспоненциальный рост D и когерентной диффузии с T обусловлен ростом числа вакансий. Дальнейший рост T приводит к некогерентному (тепловому) механизму диф-

фузии, который затем переходит в квазиклассическую надбарьерную диффузию.

Следует отметить, что пути приготовления барьера могут быть не обязательно флуктуационного происхождения. Деформация барьера может быть связана с изменением характера межатомных взаимодействий в результате возбуждения химических связей. Такая ситуация в связи с квантовой диффузией требует специального рассмотрения.

В [81] исследованы нестационарные кинетические эффекты для дефектов в кристаллах. Получены выражения для нестационарной проводимости и коэффициента диффузии свободных дефектонов и связанных с определенными локальными центрами.

§ 6. Понятие о низкотемпературной стимулированной диффузии (НСД)

В связи с развитием физики радиационных воздействий начались исследования так называемой радиационно-стимулированной диффузии (РСД). Сейчас накопилось много теоретических и экспериментальных работ, посвященных РСД. При этом часто не улавливается различие между двумя не связанными между собой направлениями. Одно из них представлено работами Дамаска, Динса, Гиббонса [83] и основано на известной связи между коэффициентом диффузии и дефектностью кристалла. Ускорение диффузии обусловлено введением в кристалл определенной концентрации радиационных дефектов. Таким образом, здесь не постулируется действие каких-либо принципиально новых механизмов диффузии. В основе такой РСД лежит элементарный акт, активируемый тепловой флуктуацией.

Истоки модельных представлений второго направления содержатся в [82]. Оно основано на идее существенного влияния на миграцию атомов различных элементарных возбуждений, возникающих в кристалле под действием ионизирующих излучений. В этом случае возможно проявление принципиально новых механизмов миграции. Например, локализация электронных возбуждений в окрестности диффундирующего атома может привести к различным вариантам деформации потенциального

рельефа, в частности к полному снятию или инверсии потенциального барьера. Это есть бестепловая диффузия (не требующая тепловой энергии активации). В отличие от РСД, такую диффузию, обусловленную не дополнительной генерацией структурных дефектов, а влиянием элементарных возбуждений на процесс миграции атомов, определим как низкотемпературную стимулированную диффузию (НСД).

Рассмотрим в самых общих чертах некоторые особенности РСД. Соображения Дамаска — Гиббонса сводятся к следующему [83].

Коэффициент диффузии примесей $D(x)$ складывается из двух частей: D_T и $D^*(x)$, одна из которых соответствует обычной тепловой диффузии, другая — усиленной радиационными дефектами:

$$D(x) = D_T + D^*(x). \quad (2.6.1)$$

Если для собственных атомов кристалла обозначить все величины в (1) с индексом «с», то можно записать

$$D_c(x) = D_{c-T} + D_c^*(x). \quad (2.6.2)$$

Далее используется положение, согласно которому в каждой точке коэффициент диффузии пропорционален локальной плотности дефектов:

$$\frac{D(x)}{D_T} = \frac{D_c(x)}{D_{c-T}}. \quad (2.6.3)$$

Обозначив коэффициент диффузии радиационных дефектов D_d , запишем соотношение

$$D_c^*(x) = n_d^*(x) D_d. \quad (2.6.4)$$

Подставляя (3) и (4) в (1), имеем

$$D(x) = D_T + \frac{D_T}{D_{c-T}} n_d^*(x) D_d. \quad (2.6.5)$$

Здесь $n_d^*(x)$ — решение уравнения непрерывности для плотности дефектов:

$$\frac{\partial n_d^*}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 n_d^*}{\partial x^2} + G(x) - \frac{n_d^*}{\tau_d}, \quad (2.6.6)$$

где τ_d — время жизни дефектов, $G(x)$ — скорость генерации дефектов,

$$G(x) \sim I(x) \sigma_d, \quad (2.6.7)$$

$I(x)$ — плотность потока бомбардирующих частиц, σ_d — сечение дефектообразования.

Приведенные выкладки показывают, что в случае РСД можно снизить температуру диффузионной обработки материала. Это снижение температуры компенсируется вторым членом в (5). Следовательно, эффект РСД в значительной степени зависит от плотности потока бомбардирующих частиц $I(x)$. Для выявления температурной зависимости $D(x)$ положим в (5) $D_T \approx D_{c-T} \approx D_d$. Тогда, учитывая, что

$$D_d = D_d^0 \exp(-E_d/kT), \quad (2.6.8)$$

$$\tau_d = \tau_d^0 \exp(E_0/kT), \quad (2.6.8')$$

где E_0 — энергия активации отжига, E_d — энергия миграции дефекта, из (5) получим

$$D(x) \approx D_d^0 \exp(-E_d/kT) [1 + I \sigma_d \tau_d^0 \exp(E_0/kT)]. \quad (2.6.9)$$

Выражение (9) показывает, что при $T \rightarrow \infty$ радиационная добавка исчезает. При $T \rightarrow 0$ радиационные дефекты не отжигаются, однако они и не движутся в силу стремления к нулю первого множителя. Оптимальной с точки зрения РСД является некая промежуточная область температур 500—800°C (диффузия вакансионных примесей в полупроводниках проводится при температурах 1200—1500°C). Второй член в скобках (9) намного превосходит единицу, и если $E_0 \approx E_d$, то коэффициент диффузии $D(x)$ оказывается не зависящим от температуры.

Механизмы НСД могут проявиться, как уже отмечалось, при генерации элементарных возбуждений в кристаллах. Воздействие ионизирующей радиации (не вызывающей образования структурных дефектов) приводит вместе с тем к возникновению в кристаллах различного типа электронных и решеточных возбуждений: неравновесных носителей заряда, возбужденных и разорванных связей, локальных зарядов, постоянно перезаряживающихся в поле излучений атомов, кристаллических

экситонов, плазмонов, локальных фононов, которые могут существенно изменить элементарный акт и обусловить принципиально новую его разновидность.

Необходимо подчеркнуть, что, определяя НСД, мы не имеем в виду влияние разных факторов (в том числе возбуждений ЭП) на термофлуктуационный элементарный акт, а рассматриваем элементарный акт петиермической (и вместе с тем неквантовой) природы.

Влияние ЭП на термофлуктуационный элементарный акт в металлах и полупроводниках исследовалось в связи с явлением электропереноса.

Важные исследования этого эффекта выполнены в Советском Союзе (Грузин, Кузьменко, Францевич и др.), а также в других странах (Веффер, Хафнер, Клемм и др.). Теоретические представления, объясняющие всю совокупность известных экспериментальных данных, развиты Фиксом [84]. Последовательный учет электрон-решеточных взаимодействий оказался тем эффективным подходом, который привел к решению проблемы электропереноса в металлах и полупроводниках. При этом, как отмечено в [84], оказались связанными процессы электронной проводимости и диффузии, протекающие в ЭП и РП и изучавшиеся ранее независимо.

Рассмотрение влияния ЭП на ионную проводимость кристаллов привело к модели электронного «ветра», в которой сила, действующая на ион, представляется суммой

$$\mathbf{F}_i = z\mathbf{E} + \mathbf{F}_{ni}, \quad (2.6.10)$$

где z — заряд иона, \mathbf{E} — внешнее поле, \mathbf{F}_{ni} — сила электронного «ветра».

$$D = \frac{1}{2} \sum_j a_j^2 \cos^2 \vartheta_j W_{j0}, \quad (2.6.11)$$

где W_{j0} — вероятность перескока (в 1 с) по направлению, составляющему угол ϑ_j с направлением диффузии, a_j — длина скачка.

Электроны проводимости рассматриваются в духе работ Лифшица и др. [84] в виде газа свободных квазичастиц с законом дисперсии, представляющим заданную характеристику металла.

Задача существенно усложняется тем, что активированный атом, на котором рассеиваются электроны, пере-

мещается в кристалле и, таким образом, потенциал рассеяния зависит от координаты атома на пути диффузионного скачка. Поэтому сечение рассеяния рассматривается как параметр теории.

В приближении свободных электронов полная сила, действующая на примесный ион в металле, равна

$$F_i = (z_i - |e|nl\sigma_i) E. \quad (2.6.12)$$

Здесь z_i — заряд иона, e — заряд электрона, n , l — концентрация и длина свободного пробега электронов, σ_i — сечение рассеяния, E — внешнее поле.

Эффективный заряд

$$z_{эфф} = z_i - |e|nl\sigma_i \quad (2.6.13)$$

для «нормального» собственного атома металла равен нулю. Для примесного или активированного иона металла $z_{эфф} \neq 0$. В этом случае при $z_{эфф} > 0$ результирующая сила направлена к катоду, при $z_{эфф} < 0$ — к аноду.

Полученные результаты позволили объяснить опытные закономерности, связанные с процессами электропереноса. Однако приближение свободных электронов оказалось недостаточным для объяснения некоторых экспериментальных фактов. Один из них — большое положительное значение эффективного заряда ($z_{эфф} \gg 0$), наблюдающееся в ряде металлов.

Поэтому процесс передачи импульса рассеивающему центру был исследован с учетом влияния кристаллической решетки. Энергия электрона в поле примесного центра:

$$V = V_i(\mathbf{r} - \mathbf{n}), \quad (2.6.14)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона, \mathbf{n} — иона. Средняя сила, действующая на электрон, выражается интегралом

$$\mathbf{F}_0 = - \int \Psi^* \nabla V \Psi d\tau, \quad (2.6.15)$$

а средняя сила, действующая на примесный центр со стороны электрона,

$$\mathbf{F}_i = - \mathbf{F}_0, \quad (2.6.16)$$

откуда импульс $\langle \Delta P_i \rangle$, переданный рассеянным электроном примесному центру,

$$\langle \Delta P_i \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} F_i dt = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int \Psi^* \nabla V_i \Psi d\tau. \quad (2.6.17)$$

Непосредственное использование выражения для ΔP_i невозможно ввиду отсутствия необходимых волновых функций, и импульс $\langle \Delta P_i \rangle$ был найден при помощи теоремы Эренфеста. Рассмотрение процесса передачи импульса от рассеянного электрона центру рассеяния в решетке привело к объяснению таких явлений, как увлечение ионов электронами, электрокинетические и другие явления.

Характерно то, что эффект увлечения ионов электронами проявился существенно и в полупроводниках, в которых концентрация носителей на несколько порядков меньше, чем в металлах. Это связано с тем, что в полупроводниках электроны обладают меньшими тепловыми скоростями, а следовательно, сечения рассеяния могут быть у них весьма велики. Такая ситуация возникает в полупроводниках с большой подвижностью носителей, малой диэлектрической постоянной и небольшой шириной запрещенной зоны (Ge, Si, InSb, InAs).

Анализ имеющихся экспериментальных данных приводит к выводу, что заряд активированного иона z_i^* может заметно отличаться от «нормального» z_i . Заряд является кинетическим, а не термодинамическим параметром. Примером принципиально нового бестеплового активационного процесса является также рассмотренная в [85] модель радикальной полимеризации, осуществляемой при помощи экситона.

ГЛАВА 3

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОБРАЗОВАНИИ И МИГРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Новые конфигурации дефектов в алмазной решетке

Нашедшие широкое применение методы машинного моделирования и машинного эксперимента в исследованиях дефектных конфигураций дали много интересных результатов. Применение ЭВМ позволило не только развить расчетные методы для решения традиционных задач, но привело к возможности постановки качественно новых задач.

Существует определенная специфика в решении указанных задач для разных типов кристаллов. В случае полупроводников и диэлектриков имеется возможность использования в машинном моделировании всего арсенала квантовохимических методов.

Традиционное машинное моделирование в ходе решения динамических и вариационных задач опирается на задание потенциала.

В случае квантовохимического моделирования потенциал «заготавливается» в ходе моделирования путем квантовохимического расчета.

Использование кластерных моделей позволило перейти к многочастичному приближению в исследованиях активационных процессов в кристаллах. Применение методов квантовой химии к таким задачам началось с работ Уоткинса, Мессмера и др. [1].

Поскольку реализация схемы Рутана [2] сопряжена с большими вычислительными трудностями, развитие

этого направления шло по пути отбора полуэмпирических вариантов теории (гл. 1).

В работах Уоткинса и др. использован расширенный метод Хюккеля (РМХ). Проведенные расчеты позволили, например, построить потенциальный рельеф для междоузельного атома в кремнии и получить информацию об

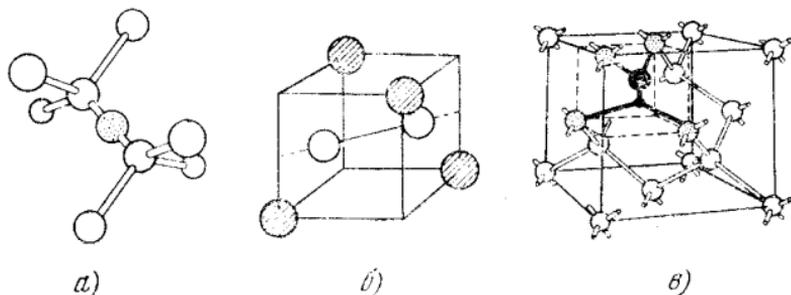


Рис. 3.1. Новые конфигурации дефектов: а) связецентрированный атом; б), в) конфигурации расщепленных междоузлий.

энергетически выгодных его конфигурациях. При этом возникли новые модели для междоузельного атома в Si, представленные на рис. 3.1 [3]. РМХ, по-видимому, является слишком грубым для расчетов. Потенциалы ионизации валентных электронов, зависящие от эффективного заряда, существенно изменяются в дефектных областях при изменении атомных конфигураций. Серьезные трудности связаны с неоднозначностью выбора граничных условий.

Улучшения результатов удалось добиться путем учета эффекта Яна — Теллера. Однако проявление этого эффекта зависит от многих обстоятельств, и его учет не приводит к однозначным выводам о возможных искажениях атомных конфигураций. В последнее время предпринимаются попытки использовать правила Пирсона [4] для нахождения устойчивых атомных конфигураций, соответствующих данному состоянию электронных подсистем. Устойчивость системы зависит от энергии электронного перехода между заполненными и незаполненными уровнями и от их симметрии. Таким путем в ряде случаев удается определить возможный тип деформации и схему разрушения молекулярной структуры.

Можно перечислить различные примеры использования полуэмпирических методов квантовой химии в кла-

стерных расчетах. Сюда относятся расчеты типа работы Стоухама [5], в которой использован метод НДП.

Метод Малликена для исследования ПР междоузельного атома в Si использован в [6].

В последнее время возродился интерес к квантовохимическим методам, которые в той или иной степени можно рассматривать как *ab initio* [13, 14]. К ним относится также X_α -приближение Слэтера в виде $X_\alpha - \text{PB}$ [7].

Удачным оказалось развитие $X_\alpha - \text{PB}$, данное Эллисом [8], который предложил вычисление матричных элементов путем численного интегрирования в дискретном пространстве. Дальнейшее усовершенствование метода дано в [9].

Сопоставление многочисленных расчетов показывает, что наиболее адекватное описание химической связи достигается методом молекулярных орбиталей. В этом плане интересна работа Сэмба и Фелтона [10], применивших описание МО ЛКАО в ССП — X_α модели.

Исследованная в [11] кластерная модель представляла собой фрагмент алмазной решетки, включавший 91 атом (четыре координационные сферы). Две внутренние координационные сферы (17 атомов) описывались квантовомеханически в двухцентровом приближении.

Квантовомеханическое описание внутренней области (квантового ядра) кластера проводилось с уточненными слэтеровскими волновыми функциями [11]. Процедура уточнения волновых функций заложена в общую схему расчета потенциального рельефа. Волновая функция связи представляла собой sp^3 -гибридную орбиталь, построенную как МО ЛКАО. Радиальная часть гибридных орбиталей бралась в слэтеровской форме, а угловая часть — в виде (2.2.2).

При описании дефектных конфигураций область существенных искажений не распространялась за пределы двух координационных сфер, что согласуется с расчетами других авторов [12]. Внешняя область кластера (третья и четвертая координационные сферы) описывалась классическими потенциалами Морзе, параметры которых несколько варьировались с целью нахождения оптимальных граничных условий для квантового ядра кластера. До рассмотрения дефектных конфигураций была отработана идеальная решетка Si. В этом случае можно было

ограничиться 5-атомным ядром кластера. Эта кластерная модель дает лучшие результаты по сравнению с полученными другими методами. При помощи этой кластерной модели был исследован ряд основных активационных процессов в кристаллической решетке Si типа ЭВ \rightarrow СА:

- влияние ЭВ на миграцию вакансии и вакансионных примесей;
- возникновение новых дефектных конфигураций;
- изменение равновесных конфигураций аморфных слоев под влиянием ЭВ и других физических факторов;
- релаксационные механизмы НСД;
- ДМ дефектообразование.

При моделировании искаженных атомных конфигураций в алмазной решетке кластер разбивался на неэквивалентные группы i эквивалентных связей j . Энергия кластера вычисляется в виде (2.2.1).

Схема кластерного расчета модифицировалась в соответствии с характером перечисленных задач.

При исследовании влияния ЭВ на миграцию вакансии в Si рассматривались все возможные случаи локализации ЭВ на различных группах эквивалентных связей, расположенных в дефектной области. Так отбирались исходные возбужденные конфигурации с минимальной энергией кластера. Далее строился ПР для вакансионного перескока в зависимости от типа локализованных в окрестности вакансии ЭВ. Аналогично исследовалась релаксация неэквивалентных междоузлий, определяющая релаксационные механизмы НСД [19].

Анализ ПР при моделировании атомных смещений в кластере позволил выявить новые метастабильные состояния системы.

Традиционно ТД рассматривают как смещенные атомы (и соответственно пустые узлы — вакансии) с коренной перестройкой химических связей, соответствующих идеальной решетке. (Происходит, образно говоря, «пересвязывание» атомов вокруг ТД.)

Расчеты указывают, однако, на существование нарушений с сохранением большинства связей, которые были в ненарушенном кристалле, — изменяются углы между связями и длины связей, но не происходит «пересвязывания» атомов. Возникают конфигурации повернутых связей (КПС). Это так называемые ориентационные

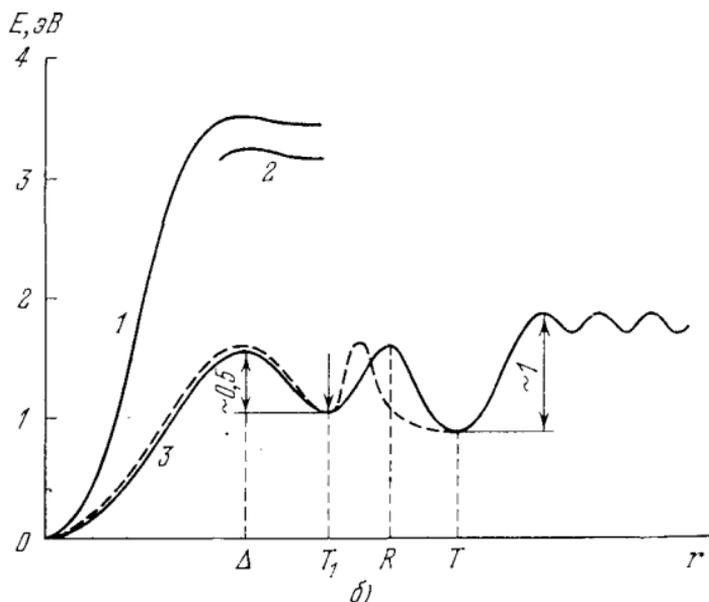
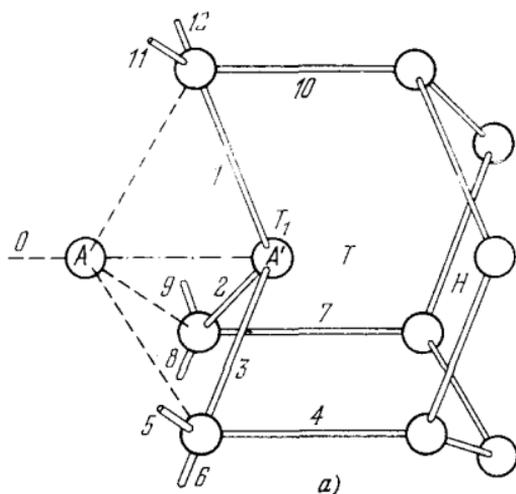


Рис. 3.2. а). Ориентационные дефекты. б). Потенциальный рельеф для смещения атома Si в междуузлии: 1) без релаксации, 2) релаксация после неадиабатического выхода атома в позицию T_1 , 3) адиабатическое смещение атома. Кластерный расчет заканчивается после прохождения T_1 . Продолжение кривой 3 основано на данных эксперимента и качественных соображениях. R — точка регибридизации связей при образовании вакансии, T — междуузлие. Пунктирная линия — рельеф для рекомбинации [31].

дефекты (ОД), которые хорошо известны в квантовой химии молекул, но не рассматриваются в квантовой химии кристаллов (рис. 3.2). Метастабильные КПС играют важную роль при объяснении допороговых радиационных эффектов, что отмечено в [15]. Они обуславливают своеобразную кинетику ТД, их температурную эволюцию, эффект демпфирования атомных смещений химическими связями в алмазных структурах [16] и другие особенности активационных процессов в алмазоподобных кристаллах.

Детальное изучение ПР при перемещении узлового атома Si в T -междоузлии показало, что возможны КПС, соответствующие метастабильным состояниям двух типов: для нерелаксированной системы и для системы, претерпевшей определенную релаксацию после прихода атома A в область T_1 . При адиабатическом перемещении система релаксирует непрерывно и в T_1 -междоузлии имеет относительно глубокий минимум на ПР (рис. 3.2, б).

Перевод системы в область метастабильных состояний с частичной релаксацией возможен в результате сообщения атому A (рис. 3.2, а) соответствующего импульса в направлении $\langle 111 \rangle$.

Для некоторых значений импульса атом A смещается за точку T_1 , и после этого свободная эволюция системы в динамическом режиме приводит к перестройке атомных конфигураций, показанной на рис. 3.3.

Восстановление дефектной конфигурации происходит с перескоком области с развернутыми связями (см. рис. 3.3), напоминающим прыжок кузнечика («эффект кузнечика»).

Эффект кузнечика указывает на новую возможность миграции дефектных конфигураций в алмазных решетках. Такого типа миграция не является длиннопробежной и не относится к обычным ТД в традиционном понимании. Тем не менее указанный эффект можно привлечь для интерпретации радиационно-стимулированной диффузии, миграции допороговых дефектов и некоторых явлений, наблюдающихся при имплантации кремния.

ОД могут использоваться для модельного описания аморфного кремния [17]. В настоящее время известны разные модели аморфного кремния. Они отличаются выбором допустимых угловых искажений связей и являются

топологически различными. Из экспериментальных данных удастся получить лишь кривые радиального распределения атомов (КРРА). Величины угловых искажений связей остаются неизвестными. Невозможно извлечь однозначную информацию о структуре аморфных полупро-

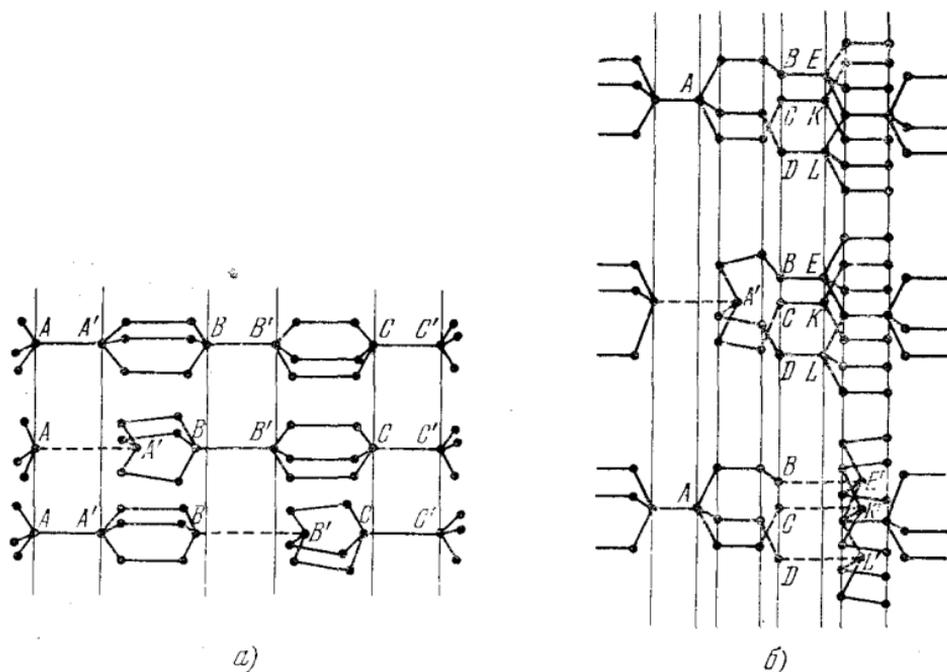


Рис. 3.3. Эффект кузнечика в решетке типа сфалерита (а) и вюрцита (б).

водников, исходя из расчетов плотности электронных состояний. Важным отправным моментом в расчетах электронных состояний является задание равновесной конфигурации атомов. Была применена методика нахождения равновесной конфигурации в кластере, моделирующем один из фрагментов разупорядоченного полупроводника (две координационные сферы около центрального атома).

Начальные координаты атомов кластера задавались такими, как и в кристалле Si. Затем случайным образом выбирались смещения граничных атомов кластера в пределах 0,1—0,2 равновесного расстояния и выбранные положения фиксировались.

Далее определялись равновесные положения первых соседей при фиксированном положении центрального атома, затем равновесное положение центрального атома

при фиксированных положениях первых соседей. Такая итерационная процедура повторялась для большого набора граничных условий [11].

При сопоставлении результатов с экспериментом учитывалось, что вероятности реализации различных конфигураций неодинаковы. Поскольку плотность аморфного кремния всего на 2—3% отличается от плотности кристаллического, можно считать малым смещение центра масс кластера аморфного кремния по сравнению с соответствующим кластером кристаллического кремния. Функция распределения плотности вероятности аппроксимировалась ступенькой. Все конфигурации, удовлетворяющие условию $(\Delta a/a_0) < 0,2$ (где Δa — смещение центра масс, a_0 — равновесное расстояние в кристалле), считались равновероятными, а конфигурации, не удовлетворяющие этому условию, отбрасывались. Было показано существование разных энергетически устойчивых конфигураций «квазимолекул» аморфной среды при неизменном положении ее центра масс. Это сокращает квантовохимические расчеты, так как после нахождения одной равновесной конфигурации можно найти большой набор остальных из условий неизменности положения центра масс.

Было отобрано 40 конфигураций, удовлетворяющих указанному условию. При этом средние расстояния до первых и до вторых соседей практически совпадают с экспериментальными.

Расчет показал, что средние угловые искажения составляют $\pm 7^\circ$, а верхний предел угловых искажений $12\text{—}15^\circ$, что существенно меньше, чем допускается в ряде моделей. В результате проведенных расчетов обнаружилось характерные междоузлия аморфного Si.

В аморфных средах выявляются следующие особенности, важные для понимания присущей им высокой скорости диффузии:

а) наличие большого набора неэквивалентных междоузлий;

б) резкие изменения параметров междоузлий при различных внешних воздействиях, в том числе механических, и при возбуждениях кинетических связей радиацией;

в) смена типов междоузлий при внешних воздействиях, обусловленная релаксационными процессами;

г) узельное положение примесей (например, Р), менее устойчивое, чем в кристалле. (Преимущественно междуузельное положение примесей в аморфных структурах объясняет их слабое влияние на электрофизические свойства.)

Особый интерес представляет аморфизированный Si, который получается в результате ионной бомбардировки. Для получения данных о возможных модификациях разупорядоченного Si, подвергнутого ионной бомбардировке, проводилось квантовохимическое моделирование аморфного Si с различным характером разупорядочения. Отыскивались метастабильные конфигурации, соответствующие разным вариантам разупорядочения. Оказалось, что (с учетом достаточно большой статистики) метастабильные конфигурации удается получить лишь при «дроблении» кластера на фрагменты, состоящие не менее чем из двух тетраэдров. Когда разупорядочение становится столь «глубоким», что нарушается конфигурация каждого тетраэдра, не удается найти минимум на потенциальной поверхности, соответствующей такой системе.

Этот результат привел к предположению, что рекристаллизация, начинающаяся при длительной ионной бомбардировке [18], обусловлена тем, что локально достигается упомянутое выше «глубокое» разупорядочение, которое соответствует неустойчивому состоянию, переходящему в кристаллическую фазу.

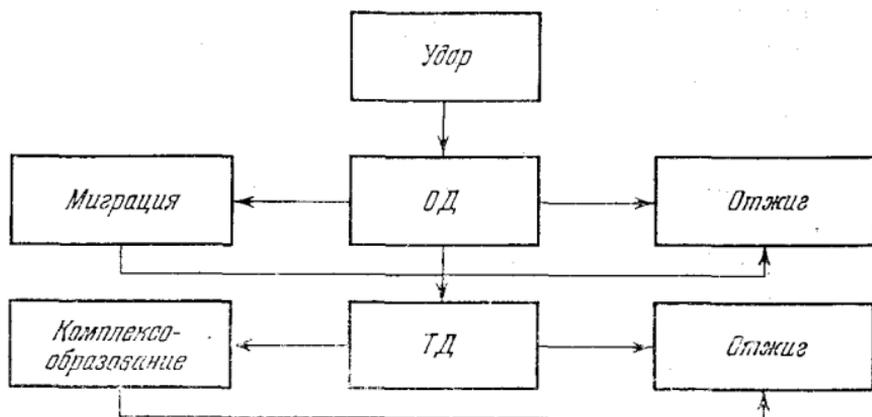
Из [19] следует, что эффективность влияния различных физических факторов на ускорение диффузии в конечном счете определяется соотношением величин X_1 и X_2 (изменение размеров соседних междуузлий при релаксации). Для большего количества неэквивалентных междуузлий эффект будет зависеть от соотношения различных X_i . Ясно, что в аморфных средах, характеризующихся широким распределением междуузлий по размерам, с большой вероятностью находятся междуузлия, параметры которых X_i попадают в область уменьшения или инверсии барьера.

В аморфных средах возможен специфический механизм ускоренной миграции под влиянием внешних воздействий. Как отмечено, аморфная среда (например, Si) рассматривается как состоящая из отдельных фрагментов идеальной структуры, «состыкованных» случайным обра-

вом. В случае Si фрагменты представляют собой несколько правильных тетраэдров, граничные связи которых по-разному ориентированы. Вероятно наличие конфигураций с развернутыми связями, подобных изображенной на рис. 3.2.

Установлено, что от положения слабо нарушенных связей существенно зависит ПР для развернутых связей и геометрия T' -междоузлия. При возбуждении связей 4—9 (см. рис. 3.2, а) различными способами (светом, механическим воздействием и т. д.) изменяется геометрия T' , T_1 , T , H и других междоузлий, что способствует переходу атомов из одних междоузлий в другие.

ОД с наибольшей вероятностью образуются вблизи энергетического порога упругого смещения атомов. Схема образования ГД представляется в виде:



§ 2. Эксперименты по низкотемпературной миграции и фотостимулированным процессам

Фотостимулированные диффузионно-контролируемые процессы будут описаны в гл. 6. Здесь мы рассмотрим результаты, из которых следует информация о низкотемпературных активационных процессах и механизмах трансформации примесных центров в твердых телах. Сюда прежде всего относятся работы Уоткинса, описанные в обзоре [20], и монография [21].

Приведем характерные экспериментальные данные относительно атомарных превращений комплексов в кремнии.

Эксперименты по фотопроводимости. Черки и Кальма [22], исследуя фотопроводимость p -Si, легированного бором, после облучения электронами с энергией 1,5 МэВ при комнатной температуре и выше обнаружили полосу фотопроводимости, которую приписали междоузельному бору B_I с уровнем $E_V + 0,43$ эВ. В легированных алюминием образцах кремния обнаружился уровень $E_V + + 0,395$ эВ. Температура отжига обоих уровней лежит в пределах 200—300°C. Нетанж, Черки и Барюш [23] обнаружили эти уровни в имплантированных бором ($\Phi = 10^{14}$ см⁻², $E_0 = 100$ кэВ) n - и p -образцах кремния. Оба дефекта исчезли при 200—300°C. Авторы предполагают, что механизм отжига B_I и Al_I включает длиннопробежную миграцию междоузельных атомов.

Электрические эксперименты и каналирование. В работе [24] по продуктам реакции $^{11}\text{B}(p, \alpha)$ исследовано местоположение бора в кремнии. Было обнаружено, что после имплантации процент бора в узлах (B_S) изменяется от 60% ($\Phi = 10^{14}$ см⁻²) до 30% ($\Phi = 10^{15}$ см⁻²). Изохронный отжиг при 500—700°C уменьшает процент B_S до минимума, а затем увеличивает его до 100% при 1000°C. Электрические измерения качественно согласуются с экспериментами по каналированию.

В [25] из исследований кинетики накопления и отжига радиационных дефектов в n -Si, облученном электронами с энергией 1,5 МэВ, следует, что в диапазоне температур 77—500 К фосфор находится в комплексе с вакансией (E -центр) и полностью отжигается при 500 К.

Мукашев и др. [26] исследовали отжиг радиационных дефектов (электроны с энергией 2 МэВ, $T = 80$ К) в p -Si, легированном бором и алюминием. Получено, что на стадии 150—200 К происходит взаимодействие вакансии с дефектами междоузельного типа, а стадия 240—300 К характеризуется распадом образовавшихся комплексов и миграцией продуктов распада.

Исследование концентрационных профилей. Хофке и др. [27] бомбардировали поверхность кристаллов кремния ионами бора и изучали вторичную эмиссию ионов бора в имплантированных образцах. Независимое определение скорости эрозии поверхности позволяет преобразовать временную шкалу в шкалу глубин залегания бора.

Хофке и Вернер методом вторичной масс-спектроскопии [27] (см. также [28]) получили распределение бора в кремнии. Кроудер с сотрудниками [29] восстанавливали профиль бора по реакции $^{10}\text{B}(n, ^4\text{He})$. Во всех случаях распределение имплантированного бора не размывалось до температур 900°C .

Т а б л и ц а 3.1

Характерные стадии отжига на кривых внутреннего трения в Si, имплантируемом В

№ пика	Q_r^* , эВ	$\tau_0 \cdot 10^{-13}$ с	Предполагаемая структура	Ориентационная зависимость релаксации
I	0,29	1,8	$\langle 100 \rangle$ расщепленный	Пик исчезает при $\langle 111 \rangle$ деформации
II	0,40	0,7	$\langle 100 \rangle$ расщепленный	Пик исчезает при $\langle 111 \rangle$ деформации
III	0,70	0,4	$\langle 110 \rangle$ расщепленный	Пик остается при деформации произвольной ориентации
IV	0,92	0,3	$\langle 100 \rangle$ расщепленный	Пик исчезает при $\langle 111 \rangle$ деформации

*) τ_0 — время релаксации, Q_r — энергия релаксации.

Концентрационный профиль фосфора в кремнии начинает размываться при температурах тоже не ниже $900-1000^\circ\text{C}$.

Эксперименты по внутреннему трению. В работе [30] изложены результаты исследований внутреннего трения в имплантированном бором кремнии ($\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $E_0 = 200 \text{ кэВ}$). Были обнаружены три пика. Отжиг их при $200-300^\circ\text{C}$ приводит к появлению четвертого, отжигающегося при 400 К . Характеристики обнаруженных пиков приведены в табл. 3.1. Изучение изохронного отжига привело к выводу, что B_I (пик I) отжигается в интервале температур $200-300^\circ\text{C}$ в согласии с экспериментами по фотопроводимости.

ЭПР исследования низкотемпературных конфигураций бора и фосфора в кремнии. В облученном $n\text{-Si}$ обнару-

жены сигналы ЭПР, соответствующие E -центру. Этому центру принадлежит акцепторный уровень $E_c + (0,43 \pm 0,03)$ эВ. E -центр зафиксирован и в электрических измерениях. Скорость введения его увеличивается с ростом ковалентного радиуса донорной примеси. Температура отжига E -центра также зависит от типа донорной примеси и составляет 400 К для $(P + V)$, 400 К для $(As + V)$, 460 К для $(Sb + V)$. Энергия активации отжига ассоциации $(P + V)$ в интервале 0,93—0,96 эВ.

Отжиг интерпретируется как термическая диссоциация комплекса, но возможна и его диффузия к стокам без диссоциации.

Облучение электронами p -Si приводит к появлению спектра ЭПР междоузельного бора. Он нестабилен при комнатной температуре и исчезает с энергией активации $\sim 0,6$ эВ. Исследование отжига указывает на длиннопробежную миграцию бора до отжига. При 4,2 К наблюдается фотостимулированная нетепловая реориентация V_I .

Результаты Уоткинса [20] согласуются с исследованиями Вавилова и др. [25], обнаруживших при 260 К стадию отжига в кремнии, легированном бором, а также с результатами работы [14]. Имеется, однако, расхождение с работой авторов [15], не обнаруживших данной стадии отжига вблизи комнатной температуры.

Резюмируем данные о температурной эволюции дефектов и трансформации центров в кремнии.

Эксперименты по фотопроводимости легированного бором и облученного Si обнаруживают междоузельный бор V_I при комнатных температурах и полный отжиг его при 200—300°C.

Эксперименты по каналированию и электрические измерения предсказывают спад концентрации V_I при 300—700°C и увеличение при 700—1000°C.

Не обнаруживается заметного размытия концентрационных профилей до температур $\approx 900^\circ\text{C}$.

ЭПР исследования указывают на способность собственных междоузельных атомов Si вытеснять бор в междоузлия. Обнаружен и исследован комплекс $(V_B + V)$.

Результаты экспериментов по внутреннему трению в Si, легированном B при комнатной температуре, согласуются с исследованиями по фотопроводимости.

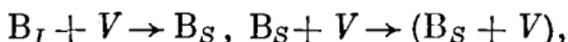
Исследования поведения примесей при формировании эмиттерного перехода в $n-p-n$ -транзисторах показывают ускорение диффузии базовой примеси В (пуш-эффект).

Относительно фосфора известно, что при низкотемпературном облучении он связывается с вакансиями и образует E -центр, ЭПР спектр которого отжигается в области 200°C . Анализ концентрационных профилей Р приводит к выводу о сложном (двухпоточном) механизме диффузии его при высоких температурах.

Методом квантовохимического моделирования [59] получены некоторые модельные представления, объясняющие описанные эксперименты. Примеси III группы (например, В), имплантированные при комнатной температуре, располагаются в узлах V_S и междоузлиях V_I в пропорции $\approx 3/2$. Облучение дефектообразующей радиацией при низких температурах ($T < 180\text{ K}$) приводит к вытеснению В в междоузлия по реакции



Из эксперимента видно, что отжиг V_I начинается при $T \approx 300\text{ K}$. Отжиг вакансий ($T = 180\text{ K}$) связан с появлением комплексов $(V_S + V)$ по реакции



спектр ЭПР которых отжигается при 260 K . При температурах $200-300^\circ\text{C}$ происходит полный отжиг V_I . С увеличением температуры отжига до $500-700^\circ\text{C}$ процент узлового бора снижается до минимума и наконец снова увеличивается почти до 100% при 1000°C .

Что касается элементов V группы (Р), то, начиная с самых низких температур, облучение связывает их с вакансией в E -центр, электрическая активность которого сохраняется до температур $\approx 200^\circ\text{C}$. Отжиг E -центра не обязательно означает развал комплекса. Для выяснения микроскопических механизмов перелокализации примесей был построен потенциальный рельеф в кремнии для смещения из узла примесных атомов III и V групп. Расчеты соответствующих эффективных адиабатических потенциалов (ЭАП) проводились по методике [65].

Вычислялась добавка к ЭАП невозмущенной связи в первом приближении стационарной теории возмущений

$$\Delta U = \langle \Psi^* | V' | \Psi \rangle, \quad (3.2.2)$$

где

$$V' = \frac{Z^* \Delta Z}{R} - \frac{\Delta Z}{r_{a_1}} - \frac{\Delta Z}{r_{a_2}}, \quad (3.2.3)$$

Z^* — эффективный заряд атома, Ψ — волновые функции электронов связи в основном состоянии, R — межатомное

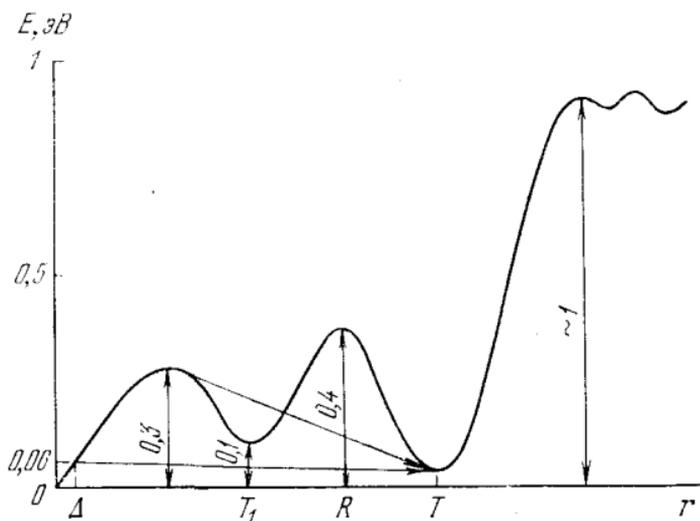


Рис. 3.4. Потенциальный рельеф для смещения алюминия (Δ — центр ближайшего треугольника при движении в направлении $\langle 111 \rangle$), T_1 , T — междоузлия (см. рис. 3.2).

расстояние, r_{a_1} , r_{a_2} — абсолютные величины радиусов-векторов электронов относительно атомов a_1 и a_2 . Приближение (2) было использовано для получения ЭАП связей P-Si и Al-Si ($\Delta Z = \pm 1$): $U_P(R)$ и $U_{Al}(R)$. Зависимости $U_P(R)$ и $U_{Al}(R)$ носят противоположный характер, что приводит к различному характеру релаксации окружения. В случае системы B-Si и Al-Si ход ЭАП имеет аналогичный характер. Анализ полученных данных привел к новым предположениям о миграции атомов III и V групп в Si.

На рис. 3.4 представлен потенциальный рельеф для смещения находящегося в узле алюминия Al_s в направлении $\langle 111 \rangle$, который близок к ПР бора B_s .

Такое поведение B_s при низких температурах имеет важные последствия. Тот факт, что при низких температурах велика вероятность смещения атомов III группы в точку T_1 (см. рис. 3.4), объясняет легкость их вытеснения атомами Si (данные о вытеснении атомов V группы не получены). Приход междоузельного Si в состоянии sp^3 к узлу с B_s , смещенным в позицию T_1 , завершается вытеснением B_s атомов кремния.

Возможен и другой вариант вытеснения. На рис. 3.4 барьер R соответствует разрыву связей $B_s - Si$ и регидризации связей по Уоткинсу. Возникает комплекс $(B_I + V)$. Приход атома Si в вакансию изменяет потенциальный рельеф, высвобождая B_I . При низкотемпературном вытеснении барьер R может быть снят в результате преддиссоциации связей [66]. Тогда с небольшой энергией активации ($\sim 0,06$ эВ) возникает комплекс $(B_I + V)$ и с приходом междоузельного Si, как уже сказано, высвобождается B_I .

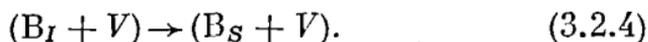
Освободившийся B_I мигрирует по междоузлиям в соответствии с одним из низкотемпературных механизмов [51—53]. Быстрая миграция B_I затормаживается образованием комплексов $(B_I + V)$ и $(B_s + V)$. Обеспечение междоузельной стартовой позиции и малой концентрации центров захвата V привело бы к существенному ускорению миграции бора [18].

Изобразим схематически возможный механизм диффузии бора в Si, аналогично Al (рис. 3.5).

Описанная модель согласуется с экспериментальными результатами, полученными в широком интервале температур.

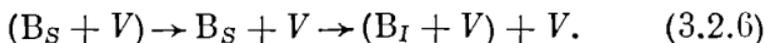
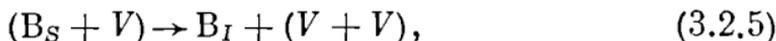
В соответствии с результатами [32] электронное облучение вплоть до температур 300 К приводит к появлению B_I . Выход в междоузлия происходит по рассмотренному механизму вытеснения.

В интервале 300—600 К по [32] уменьшается концентрация B_I и V , одновременно появляются комплексы $(B_s + V)$. При этих температурах возможен переход



Механизм этого перехода показан на рис. 3.6. Наконец, в интервале 600—1000 К снова возрастает концент-

рация B_I , что естественно объясняется развалом комплексов $(B_S + V)$:



В [67] рассмотрены условия смещения узельного Si в окрестности P (образование E -центра). При темпера-

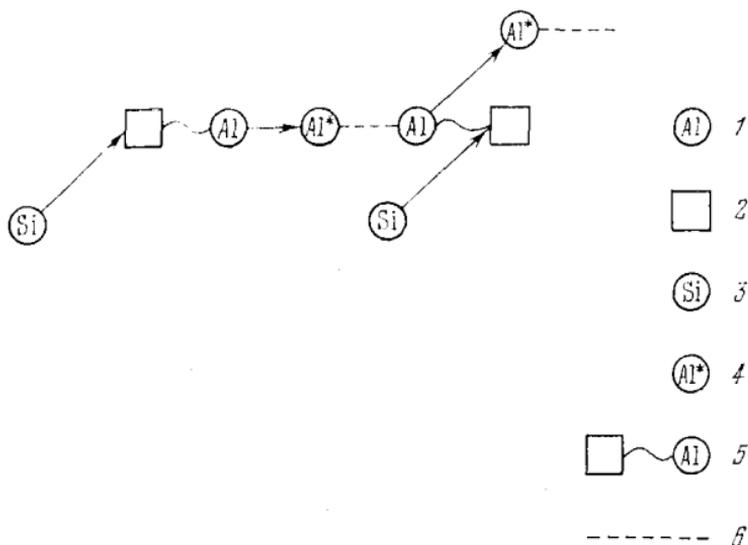


Рис. 3.5. Схема диффузии атомов III группы: 1) узловой Al, 2) вакансия, 3) междоузельный Si, 4) легкосмещающийся узловой Al в отсутствие вакансии, 5) комплекс «Al+вакансия», 6) миграция Al по междоузлиям.

турах выше комнатных легко активизируется обмен местами между P и V. Барьер для перескоков $P \rightarrow V$ значительно ниже барьера переориентации E -центра и барьера для развала E -центра. Поэтому оказывается затрудненной обычная вакансионная диффузия P в Si. В соответствии с приведенными данными имеются два канала, по которым идет диффузия P в Si:

— приход междоузельного Si в вакансию, связанную с фосфором, создает условия для перескока фосфора в новую позицию (рис. 3.7, а);

— диссоциация E -центра (рис. 3.7, б).

Таким образом, при наличии междоузельных атомов можно ожидать миграции P в Si при температурах намного ниже обычных температур диффузионного отжига. Этот вывод переключается с [18].

Второй канал активации диффузии Р в Si становится эффективным при достаточно высоких температурах ($T \approx 1000$ К).

Отметим, что развал комплексов $(P_s + V)$ происходит обычным способом, в то время как комплексы $(B_s + V)$ сначала распадаются по (5), а затем с ростом температуры — по (6). Таким образом, начиная с 600 К, переход $B_s \rightarrow B_I$ приводит к рождению дивакансий, при 1000 К рождаются вакансии непосредственно и в результате распада дивакансий.

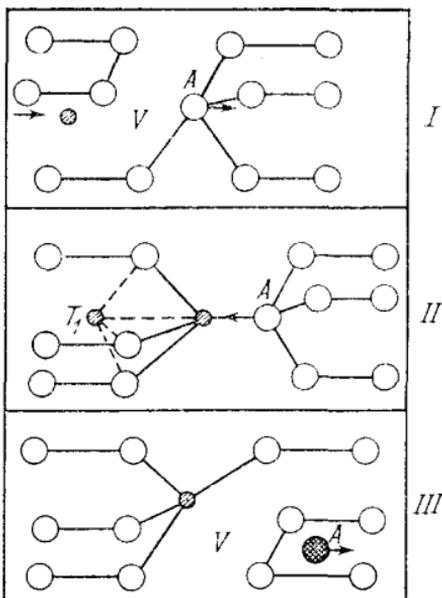


Рис. 3.6. Раскачка атома А (качественная модель). Преодоление барьера (рис. 3.4) означает возникновение связи атома А с бором, приводящее к его сдвигу влево (II); обратный переход (барьер В) означает новый разрыв связей, приводящий к сдвигу атома А вправо (I). Раскачка атома А приводит к его смещению (III) и образованию $(B_s + V)$.

С увеличением радиуса донорной примеси D понижается барьер для обмена местами с вакансией в комплексе $(D + V)$. Соответственно увеличивается частота обмена. Это приводит к возрастанию эффективной энергии связи комплекса $(D + V)$ [25].

Одним из универсальных механизмов перестройки дефектов является захват подвижных дефектов друг другом и другими дефектами с образованием более сложных комплексов. В дорадиационных исследованиях предполагалось, что эти процессы актуальны при достаточно высоких температурах, обеспечивающих значительную

Введенные представления о механизмах миграции примесей III и V групп в Si дают возможность с микроскопической точки зрения объяснить большие коэффициенты диффузии примесей III группы по сравнению с примесями V группы в кремнии. Схемы рис. 3.5 и 3.7 показывают, что приход одного междоузельного атома I в вакансию $(P_s + V)$ активирует лишь один перескок Р, а приход в вакансию $(B_s + V)$ активирует серию перескоков В.

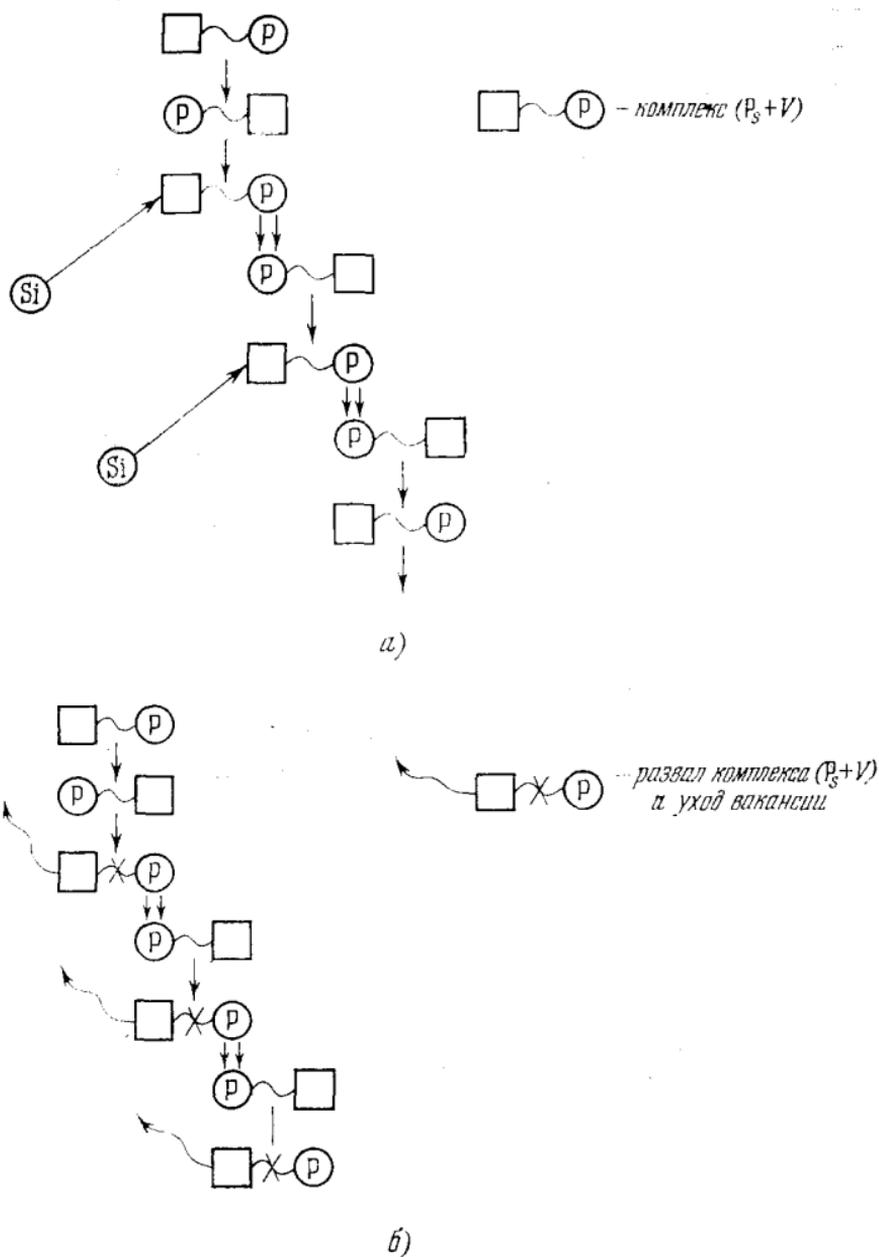


Рис. 3.7. Схема диффузии атомов V группы. Одна стрелка — перескоки P между двумя фиксированными узлами, две стрелки — возникновение новой вакансии со сдвигом E-центра вправо.

подвижность дефектов, однако радиационные дефекты во многих полупроводниках и металлах подвижны при комнатных и более низких температурах. Это обеспечивает высокую скорость квазихимических реакций между ними.

При большой подвижности дефектов реакции описываются обычной газокинетической теорией, однако вычисления сечений захвата требуют квантовохимических расчетов, которые в большинстве актуальных материалов не доведены до количественного уровня. Если же коэффициенты диффузии ограничены, реакции лимитируются диффузией. В этих случаях скорость реакции существенно зависит от деталей пространственного распределения дефектов. Основы теории реакций, лимитируемых диффузией, заложены Смолуховским, эффективно развивались Антоновым-Романовским, Вейтом, Монтроллом, Винецким и Ясковцом, Калнинем и др. (см. библиографию в книгах [68, 69]). Выражения для вероятностей реакций в квазистационарном случае подробно рассмотрены в диссертации Ясковца.

Следует подчеркнуть влияние различных примесей в облучаемом образце, интенсивности и дозы облучения (изменяющих положение квазиуровней Ферми для носителей тока обоих знаков), энергии и массы дефектообразующих частиц (определяющих распределение по расстояниям первичных генетических компонентов пар Френкеля) и т. п. факторов на пространственное распределение дефектов, а следовательно, и на сечения реакций между ними. Поэтому последние, вообще говоря, не являются универсальными параметрами материала, как в случаях, допускающих газокинетическое описание, а часто характеризуют лишь индивидуальные свойства образца и свойства используемого облучения.

Природа составных радиационных центров надежно идентифицирована для кремния, например, *A*-центр — вакансия + атом кислорода (Бемский, 1959; Уоткинс, 1959); *E*-центр — вакансия + атом донора (Уоткинс и Корбетт, 1961); поэтому для этого материала удалось найти численные значения вероятностей захвата подвижной вакансии различными примесными атомами γ_{xv} (индекс *x* означает природу центра, захватывающего вакансию). Первое такое определение было сделано в 1968 г. [61] и привело к величине $\xi = \gamma_{Pv}/\gamma_{Ov} \approx 300$ при комнатной

температуре. В серии работ Уварова [62] было показано, что это отношение может сильно различаться от образца к образцу, но во всех типах образцов остается много большим единицы. Вавилов, Мукашев и Спицын [63] показали, что с увеличением ковалентного радиуса донорного атома вероятности γ_{xv} растут. При температуре 77 К для Р отношение ξ равно 80—90, для As $\xi = 110—120$, для Sb $\xi = 420—450$.

В работе [64] удалось найти отношение γ_{CI} сечений захвата междуузельного атома I_{Si} атомами замещения углерода C_s и А-центрами. Авторы использовали образцы кремния с высокой концентрацией атомов C_s , являющихся основными стоками для образующихся при облучении атомов I_{Si} . Реакция вытеснения $I_{Si} + C_s \rightarrow Si_s + I_C$ (S обозначает атом Si в узле, I_C — междуузельный атом C) надежно регистрируется по уменьшению поглощения в ИК полосе, связанному атомам C_s . Вместе с тем рождающиеся в равных с I_{Si} количествах вакансии V захватываются изолированными атомами кислорода O_I , образуя А-центры.

С ростом дозы А-центры становятся конкурирующим стоком для атомов I_{Si} . Благодаря непрямой рекомбинации I_{Si} и V по реакции $(VO_I) + I_{Si} \rightarrow O_I$ как скорость накопления А-центров, так и скорость удаления атомов C_s в междуузлия замедляются. По экспериментальным зависимостям указанных концентраций отношение γ_{CI}/γ_{CA} найдено равным 0,1 при комнатной температуре.

Интересно отметить, что, опираясь на анализ кривой накопления дивакансий в кремнии, облучаемом электронами с энергией 50 МэВ, Винецкий, Ерицын и др. недавно высказали гипотезу об одномерном характере диффузии I_{Si} , выбитого излучением, встраивающегося в краудинной конфигурации в атомные цепочки [61].

§ 3. Радиационно-стимулированная диффузия

Если бы даже не было никаких экспериментальных данных по радиационно-стимулированной диффузии, можно было бы на основании общих соображений предвидеть три класса разнообразных механизмов возможного влияния радиации на процессы диффузии. Действи-

тельно, из следующего выражения для общего диффузионного потока:

$$I = -CD_m \nabla \mu \quad (3.3.1)$$

вытекает возможность воздействия на него тремя путями:

1) изменяя облучением плотность C диффундирующих дефектов (диффузия, стимулированная дефектами, — ДСД);

2) изменяя облучением вероятность элементарного акта миграции и соответственно коэффициент миграции D_m (радиационно-стимулированная миграция — РСМ);

3) изменяя градиенты химического потенциала μ или потенциала на стоках и источниках (диффузия, стимулированная полями, — ДСП).

Возможность ДСД вытекает уже из классических работ Френкеля, связавшего самодиффузию с движением ТД [33]. В применении к вакансиям и междоузельным атомам радиационного происхождения эффект ДСД был рассмотрен Ломером [34], Гиббонсом, Динсом и Дамаском [35, 36].

Облучение, как известно, не только изменяет концентрацию вакансий и междоузельных атомов, но вызывает образование легкоподвижных комплексов (например, бивакансий или комплексов примесный атом — вакансия). Практическим примером является эффект радиационной очистки (аналогично случаю очистки ниобия от кислорода, исследованному в [37]). С другой стороны, изменение концентрации легко диффундирующих атомов происходит в результате распада комплексов (например, междоузельный атом + примесь) и освобождения диффузанта из ловушек. Применительно к полупроводникам идеи подобного типа подробно рассматриваются Смирновым [18]. Некоторые конкретные модели рассматривались в работах Кимерлинга [31, 38], Шейнкмана и др. [39, 41].

Трактовка РСД как следствия радиационно-стимулированного высвобождения диффузанта из ловушек постепенно завоевывает признание все более широкого круга специалистов, принимающих во внимание реальную структуру даже самых чистых полупроводниковых материалов. В частности, подвижность междоузельных ато-

мов в кремнии лимитируется, по-видимому, не преодолением диффузионных барьеров, а застреванием на кислородных и других центрах захвата. Кажущаяся энергия междоузельной миграции, которая следует из высокотемпературных опытов, не характеризует высоту барьера элементарного диффузионного перескока.

Относительно ДСП заметим только, что имеются вполне надежные данные о перезарядке примесных центров при облучении, в результате чего возникает РСД заряженных точечных дефектов с образованием нейтральных комплексов [40]. Аналогичным образом может изменяться химический потенциал диффузанта на граничных поверхностях, могут возникать упругие и электрические поля, вызывающие направленный дрейф диффузанта по Горскому. Примером служат электрические поля, возникающие при облучении диэлектриков заряженными частицами, застревающими в поверхностном слое образцов.

Кристалл, подвергающийся облучению, коренным образом меняет свои фундаментальные свойства. Недостаточно учесть, что их кинетика определяется, как обычно, температурой кристалла. Существенно, что под облучением в кристалле возникают неравновесные «мигающие» пары Френкеля, еще более быстро вспыхивают и гаснут электронно-дырочные пары, со сверхзвуковой скоростью развиваются каскады и цепочки замещений. В целом «мерцающий» кристалл обладает необычным спектром атомных и электронных возбуждений с аномально повышенной плотностью их в области высокой энергии, в результате чего кинетические процессы приобретают нетепловой характер.

Для атомных возбуждений существенно, что отдельные атомы приобретают в поле облучения гигантские энергии до десятков тысяч электрон-вольт. В процессе размена импульса первично возбужденных атомов диффузанта может приобрести кинетическую энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера.

Рассмотрим сначала атомные (решеточные) возбуждения.

Тепловые θ -вспышки. Локальное выделение энергии высокоэнергетическими частицами на некотором этапе рассасывания возбуждения может быть интерпретирова-

но как локальное повышение температуры [43] (вплоть до плавления). В области θ -вспышек ускоряется перенос атомов.

Прямое подталкивание диффузанта. В процессе упругого рассеяния быстрых частиц и γ -квантов на атомах

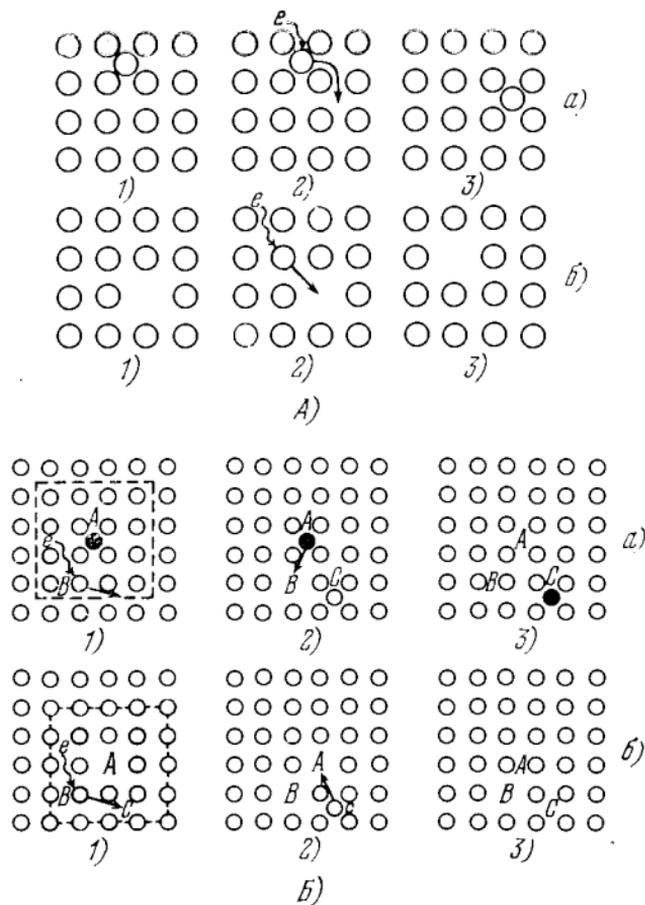


Рис. 3.8. Перескоки точечных дефектов в схематической решетке по прямому (А) и непрямому (В) механизму: а) вакансия, б) междоузельный атом. В случае А: 1) до прыжка, 2) акт соударения, приводящий к прыжку, 3) после прыжка. В случае В: 1) междоузельный атом (вакансия) в А, в результате соударения электрон смещает атом В в С, 2) междоузельный атом в А (С) движется в В (А), 3) в результате междоузельный атом (вакансия) перемещается от А к С (от А к В).

диффузанта последние приобретают импульс, достаточный для безактивационной миграции на одно или несколько межатомных расстояний (рис. 3.8, А) [46]. В случае возбуждения локальных колебаний диффузионный перескок может произойти с запаздыванием до двух-трех дебаевских периодов [44].

Непрямое подталкивание диффузанта. При упругом рассеянии палетающих частиц происходит насильственное перемещение атомов в окрестности диффузанта, что дает возможность последнему совершить диффузионный скачок (рис. 3.8, Б) [45, 46]. Аналогичный случай миграции подобного рода недавно был рассмотрен Кошкиным [42, 47]: при аннигиляции неустойчивой френкелевской пары междоузельный атом сваливается не в свою, а чужую вакансию, совершая тем самым в два приема диффузионный прыжок на дистанцию до двух радиусов зоны аннигиляции.

Перемещение атомов при фокусированных столкновениях. Цепочка замещений, возникающая при фокусированных столкновениях или прохождении краудиона, может вызвать непосредственное перемещение диффузанта, расположенного в цепочке или рядом с ней. Заметим, что краудионная модель движения атомов обсуждалась еще Френкелем [48].

Радиационная тряска. В процессе образования, перестройки и аннигиляции дефектов решетки возникают упругие волны, особенно мощные в случае каскадов, но достаточно заметные даже в случае неустойчивых френкелевских пар. Эти волны по [49] избирательно воздействуют на атомы диффузанта, раскачивают их и перебрасывают через барьер, причем междоузельные атомы даже не в краудионной, а в гантельной конфигурации могут быть переброшены на несколько межатомных расстояний.

Облучение, таким образом, трясет кристалл и вызывает нетепловую миграцию диффузанта. Упругие волны, вызываемые каскадами, по-видимому, расширяют мантию из междоузельных атомов вокруг каскада, отбрасывая еще дальше атомы, выскочившие из области каскада посредством краудионного механизма и образовавшие гантели.

ЭВМ моделирование радиационной тряски в α -Fe [50], выполненное по схеме Виньярда, дополненной гантелью-свидетелем, подтвердило возможность вынужденного распада гантелей и возникновение краудионных конфигураций для междоузельных атомов, расположенных вне зоны аннигиляции неустойчивых френкелевских пар. Анализ возникающих при этом динамических полей

показал, что при размене импульса, полученного от первичной частицы, в первую очередь возбуждаются плотно упакованные цепочки атомов, в том числе вторичные цепочки, расположенные под большими углами к начальному импульсу. В целом картина напоминает бой боксеров

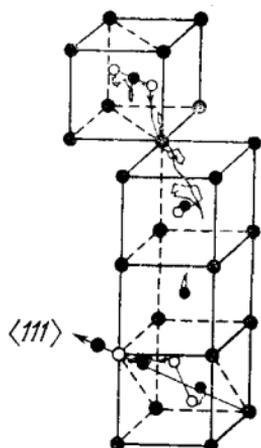


Рис. 3.9. Машинное моделирование радиационной тряски. Первоначальный выбитый атом α — Fe образует цепочку замещений, которая достигает междоузлия. Френкелевская пара аннигилирует при обратном движении; возникающая волна разрушает гантель-свидетель и образует краудион. Промежуточные положения атомов обозначены белыми кружочками [50].

с завязанными глазами, при котором случайный удар может быть нанесен диффузанту-рефери (рис. 3.9).

Переходя к электронным возбуждениям, отметим некоторые аналогии с атомными возбуждениями.

1. Причиной радиационной тряски может быть рождение и захлопывание не только дефектов Френкеля, но и электронно-дырочных пар. Эта «электронная» тряска является более мелкой и более частой по сравнению с решеточной. Неустойчивые дефекты Френкеля и электронно-дырочные пары взаимодействуют, что иногда приводит к их взаимной стабилизации.

2. Эффектам фокусированных соударений можно сопоставить каналирование электронов, что при строго определенных ориентациях кристалла намного увеличивает плотность потока вдоль атомных цепочек, по которым идет каналирование. В результате усиливается радиационное воздействие на атомы этих цепочек.

Среди перечисленных трех типов эффектов, вызывающих радиационно-стимулированную диффузию, наибольший интерес представляет радиационно-стимулированная миграция, поскольку здесь открываются принципиально новые физические механизмы и явления, а дискуссия захватывает широкий круг вопросов физики твердого тела. В проблеме радиационно-стимулированной мигра-

дии важное место занимает вопрос о деформации потенциального рельефа при возбуждении электронной подсистемы.

Рассмотрим, например, как происходит элементарный скачок вакансии в алмазной решетке по Свэлину

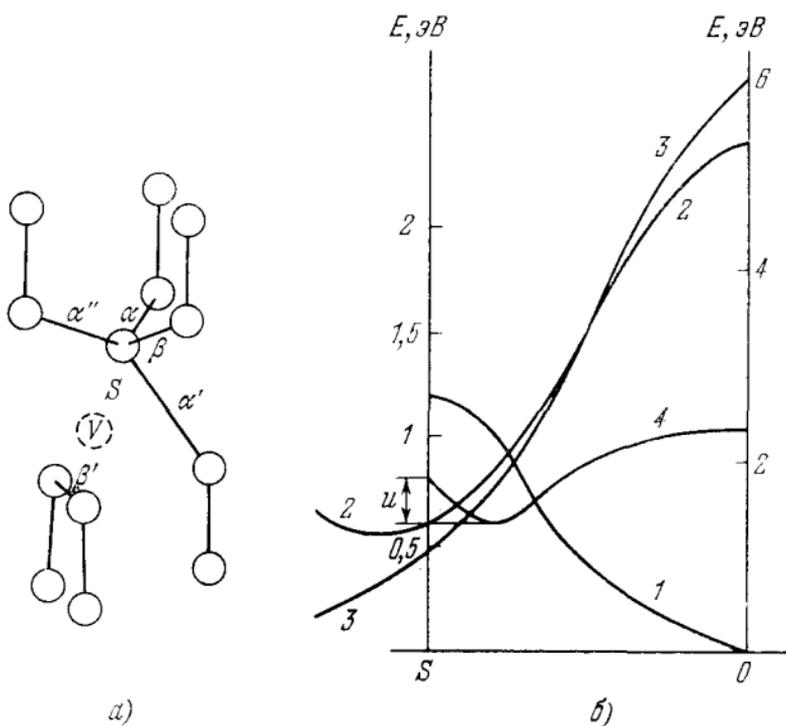


Рис. 3.10. а). Модель вакансии V (в штриховом кружке) в алмазной решетке. S — седловая точка. б). Потенциальный рельеф перескока вакансии: 1) невозбужденные связи, 2), 3) связи α , β возбужденные (2 — Σ_u , 3 — Σ_g), 4) связи α , β ионизованные.

(рис. 3.10). На рис. 2.10, б изображается конфигурация вакансии в алмазной решетке. Перескок осуществляется в результате натяжения связей α и β (рис. 10, а), а также менее существенной деформации других связей при переходе атомов в седловую точку. Если связи α и β возбуждены, то, как видно на рис. 3.10, б, потенциальный барьер претерпевает существенные изменения. Кривые 2 и 3 соответствуют возбужденным связям, а 4 — ионизованной. Мы видим, что возможно и снижение потенциального барьера и его инверсия [51]. Эффективное понижение барьера происходит при повышении энергии диффузанта на величину энергии рекомбинации [38].

Отметим интересную идею, предложенную Оксенгендлером [52] и Бургуэном [53], согласно которой в кристаллах с неэквивалентными междоузлиями возможна полная инверсия потенциального рельефа.

Действительно, если по Вайзеру [54] представить барьер в виде разности $\Delta = \Delta U_{от} - \Delta U_{пр}$, где $\Delta U_{от}$,

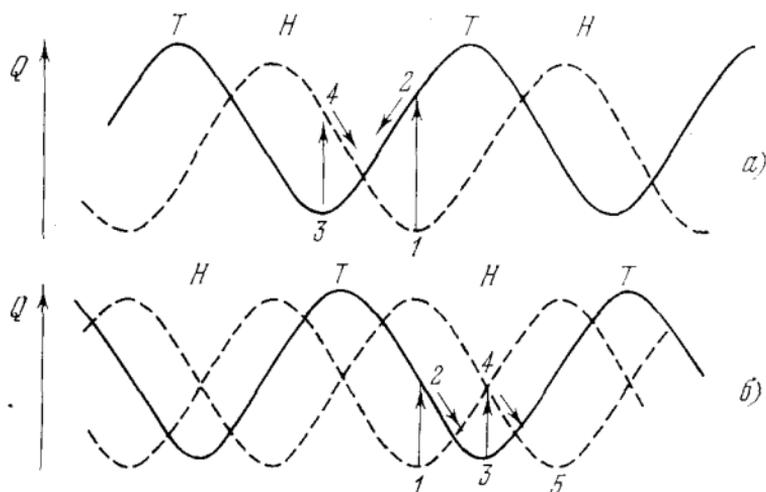


Рис. 3.11. Расположение экспериментальных точек ПР в H - и T -междоузлиях для двух состояний электронной подсистемы (а), с учетом эффекта Яна — Теллера (б).

$\Delta U_{пр}$ — разности энергий отталкивания и притяжения в H - и T -междоузлиях алмазной решетки, то в зависимости от зарядовых состояний диффузанта или, в общем случае, от характера электронных взаимодействий диффузанта и матрицы барьер может различным образом трансформироваться. Такая модель рассматривалась Бургуэном и Корбеттом [53] применительно как к проблемам ускорения диффузии, так и к активации различных диффузионно-контролируемых процессов в твердых телах (таких, как кристаллизация и др.).

На рис. 3.11 показана полная инверсия рельефа. Рис. 3.11, б иллюстрирует, в соответствии с соображениями Оксенгендлера, как улучшаются условия такой диффузии, если учитывать эффект Яна — Теллера. Интересно отметить, что проявление такого типа механизма существенно зависит от характера неоднотипных междоузлий. В различных кристаллах могут наблюдаться как эффекты ускорения, так и эффекты замедления диффузии [19].

Деформация барьера при наличии электронного возбуждения представляет большой интерес в случае квантового туннелирования [55]. В этих условиях существенную роль играет эффект когерентного «приготовления» барьера: резкое снижение барьера в результате квантовой флуктуации окружающей атомной конфигурации [56]. Поскольку вероятность такой флуктуации не зависит от массы диффундирующей частицы, указанный эффект тем существеннее, чем тяжелее частица и меньше амплитуда туннелирования. Флуктуации окружения влияют не только на когерентный механизм переноса, но и на величину некогерентной подбарьерной диффузии (связанной с изменением колебательного состояния кристалла).

Деформация барьера может быть связана с изменением характера межатомных взаимодействий в результате возбуждения химических связей. Такая ситуация способна дать весьма значительный эффект [57].

Отметим также интересную возможность проявления квантового механизма диффузии при периодической инверсии барьера в ходе перезарядки диффундирующих атомов [58].

Особые условия для радиационно-стимулированной миграции возникают в разупорядоченных системах. Для них характерны резкие изменения параметров междоузлий при внешних воздействиях и наличие большого набора внешних неэквивалентных междоузлий. Это приводит к более вероятному снижению или инверсии барьера по механизму неоднотипных междоузлий [59].

Механизмы деформации потенциального рельефа инициируются, как правило, возбуждениями электронной подсистемы, но в отдельных случаях элементарный акт, начинающийся с возбуждения электронной подсистемы, проходит через стадию локального разогрева и завершается тепловой активацией перескока [38, 60].

ГЛАВА 4

ДОПОРОГОВОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В АТОМАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 1. Допороговые эффекты в Ge и Si

В настоящее время интенсивно изучается вклад допороговых и подпороговых эффектов в изменение свойств материалов и приборов при облучении [1]. Первые данные, которые можно рассматривать как информацию о допороговых радиационных эффектах в Ge и Si, содержатся в работах, выполненных в 1955—1960 гг.

Лоферский и Раппопорт [2] обнаружили наличие низкоэнергетического «хвоста» на кривой энергетической зависимости скорости радиационного дефектообразования в *n*-Ge. Наблюдавшаяся аномалия объяснена возрастанием сечения дефектообразования вблизи дислокаций, где, по мнению авторов, пороговая энергия может быть значительно меньше.

Мак-Кэй, Клонц, Гобели [3] наблюдали ионизационно-стимулированный отжиг радиационных дефектов при 4,2 К в *n*-Ge, облучаемом электронами с энергией меньше пороговой (рис. 4.1). Особенностью радиационного эффекта является уменьшение сечения радиационного дефектообразования с возрастанием энергии отжигающих электронов. Этот результат привел к предположению, что радиационный отжиг связан с процессами возбуждения и ионизации электронной системы Ge [4].

Браун, Аугустинык [5] определили пороговую энергию электронов, начиная с которой в *n*-Ge генерируются радиационные дефекты. Она оказалась равной $E_m = 355$ кэВ, чему соответствует значение $E_d = 15,4$ эВ. В этих экспериментах были зафиксированы аномалии в поведении электрических параметров *n*-Ge, которые нельзя было объяснить упругим механизмом радиационного дефекто-

образования. Значение E_m менялось приблизительно на 100 кэВ при увеличении температуры облучения от 20 до 263 К. Для тонких пластин Ge скорость радиационных изменений проводимости была больше для менее энергетических электронов и падала с ростом энергии бомбардирующих частиц (рис. 4.2). Эффект частично может быть объяснен различием сечений энергетических

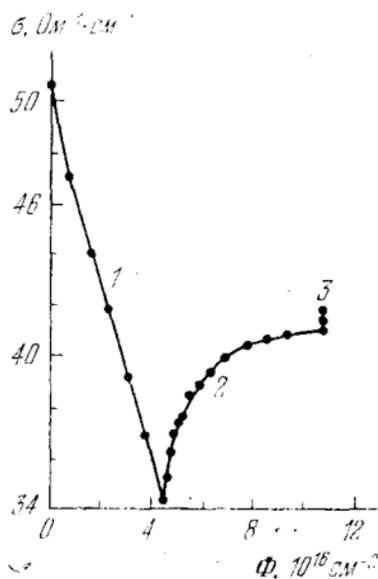


Рис. 4.1. Восстановление свойств n-Ge при облучении электронами допороговой энергии, $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 10\text{К}$: 1) изменение темновой проводимости σ при облучении электронами с $E_0 = 1,1\text{ МэВ}$; 2) радиационный отжиг электронами с $E_0 = 0,315\text{ МэВ}$, 3) прогрев до 130 К и облучение электронами [3].

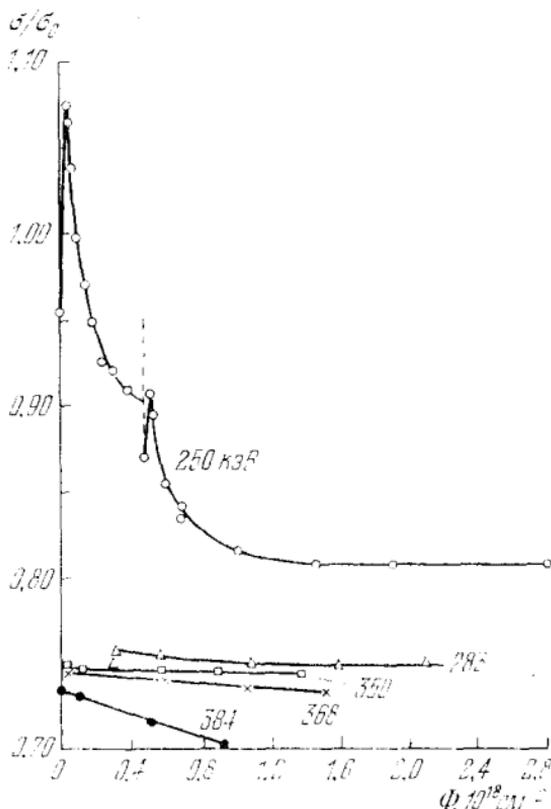


Рис. 4.2. Дозовая зависимость относительного изменения проводимости σ/σ_0 n-Ge, $N = 2 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$, ориентация пластин [111], $d \approx 15\text{ мм}$, $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 79\text{К}$. Цифры на кривых соответствуют энергиям электронов. Пунктир — облучение было прервано [5].

потерь для электронов разной энергии, однако и в этом случае остаются непонятными температурная зависимость и зависимость от свойств исходного материала.

Авторы предположили, что в области энергий электронов ниже 355 кэВ радиационные эффекты связаны с

наличием в кристалле Ge примесей легких атомов типа Si или C. Для проверки этой гипотезы они провели эксперименты на пластинах Ge, вырезанных из сплава, содержащего 0,03% кремния. Было обнаружено заметное возрастание скорости удаления носителей в области низких энергий бомбардирующих частиц.

Поиск путей интерпретации допорогового эффекта побудил ряд авторов к детальному исследованию влияния легких примесных атомов на нестабильность свойств Ge. Было предложено несколько механизмов возникновения дефектов Френкеля. Вначале обсуждалась модель двухступенчатой передачи энергии [6], согласно которой бомбардирующий электрон с энергией E_0 и массой m при лобовом соударении передает легкому примесному атому с массой M энергию, равную

$$T = \frac{2E_0 (E_0 + 2mc^2)}{Mc^2}.$$

Смещенный атом примеси в свою очередь, упруго рассеиваясь на регулярном атоме матрицы, передает ему энергию [6]. Отношение энергии, сообщенной регулярному атому в этих двух элементарных актах T' , к энергии, сообщенной ему при лобовом воздействии бомбардирующего электрона T , равно

$$\frac{T'}{T} = \frac{4M_1^2}{(M_1 + M)^2},$$

где M_1 — масса атома решетки. При условии, что $M_1 \gg M$, получается, что $T' = 4T$, т. е. значение порога для смещения регулярного атома снижается в четыре раза. Однако модель эта не выдержала сравнения с экспериментом.

В работе [7] была рассмотрена комбинация упругого и ионизационного механизмов. Пороговое значение энергии смещения может снизиться, если при столкновении, сопровождающемся передачей энергии отдачи ядру, одновременно произойдет разрыв электронных связей. Находясь в этом состоянии, атом имеет определенную вероятность выхода в междоузельное положение с образованием дефекта структуры.

Обсуждалась также модель ионизации атома в процессе резерфордского рассеяния на нем бомбардирующей частицы [8]. Однако и этот механизм не позволяет объяснить экспериментальные данные о радиационном дефектообразовании в Ge и Si в допороговой области энергий.

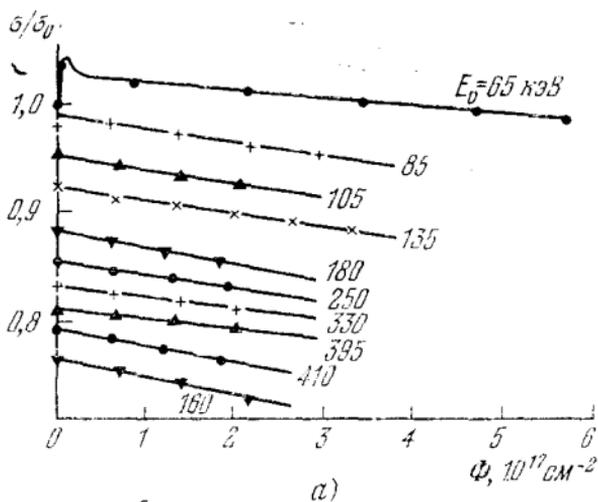
Набер и Джеймс [9] исследовали три типа кристаллов Ge, выращенных в атмосфере водорода, в вакууме и в атмосфере гелия. Облучение Ge электронами с энергией 300 кэВ проводилось при температуре жидкого азота. Изменение проводимости имело место в основном в кристаллах, выращенных в водороде (концентрация водорода была в них 10^{18} см⁻³). Наблюдаемый эффект авторы объяснили на основе модели двухступенчатой передачи энергии, согласно которой смещение узлового атома возможно для бомбардирующих электронов с энергией 100 кэВ вместо $E_m = 360$ кэВ.

Выяснению вопроса об участии в дефектообразовании водорода посвящена работа Чена и Мак-Кэя [10]. Авторы исследовали *n*-Ge, выращенный в атмосфере водорода, дейтерия, азота и гелия, а также в вакууме ($\approx 10^{-5}$ мм рт. ст.). Была измерена дозовая зависимость относительного изменения проводимости и скорости удаления носителей тока (рис. 4.3). По наклону этих кривых была определена скорость введения радиационного эффекта и построена энергетическая зависимость (рис. 4.3, б), экстраполяция которой в область малых энергий бомбардирующих электронов указывает на существование энергетического порога $E_m \approx 40$ кэВ вместо $E_m \approx 360$ кэВ.

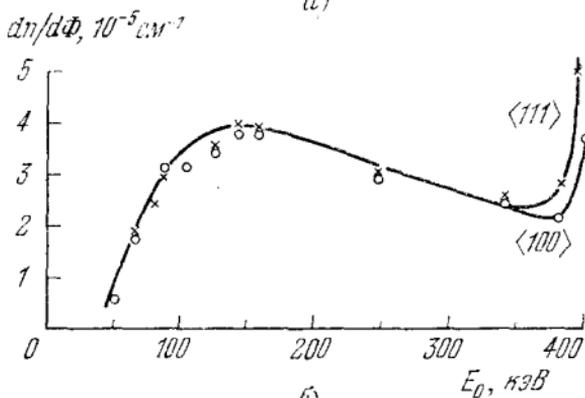
Обнаружено существенное различие свойств радиационного эффекта, наводимого частицами высокой и допороговой энергий. В отличие от упругого дефектообразования в допороговой области энергий, скорость введения дефектов характеризуется экстремальной зависимостью от энергии падающих электронов (см. рис. 4.3, б).

Установлено также, что положение максимума смещается с изменением толщины кристалла. Для образца толщиной 25 мкм максимум расположен при 150 кэВ, а для образца толщиной 300 мкм он находится в области энергий 300 кэВ.

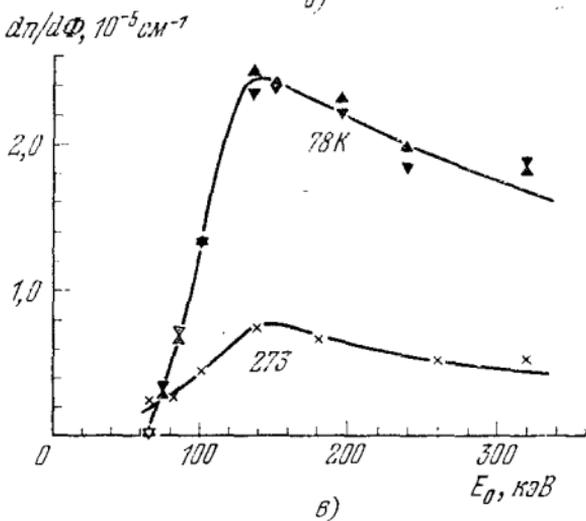
В допороговой области энергий не наблюдается ориентационной зависимости скорости введения радиационных



а)



б)



в)

Рис. 4.3. Изменение проводимости монокристаллов n -Ge (легирующая примесь Sb или As, $N \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученных электронами разных энергий. $I=12-15 \text{ мкА/см}^2$, вакуум от 10^{-4} до 10^{-6} мм рт. ст., $d \approx 25 \text{ мкм}$; $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 78 \text{ К}$ [10]. а) Дозовая зависимость относительного изменения проводимости σ/σ_0 . б) Энергетическая зависимость скорости удаления носителей тока $dn/d\Phi$, указана кристаллографическая ориентация пластин. в) Температурная зависимость эффекта, $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 78$ и 273 К .

дефектов. Радиационный эффект значительно увеличивается при понижении температуры облучения от 273 до 78 К (рис. 4.3, в). В кристаллах, выращенных в атмосфере водорода, радиационный эффект наводится с наибольшей скоростью, в дейтерированных пластинках выражен слабо и не обнаружен в другого типа образцах. Установлено, что природа радиационных дефектов в допороговой области энергий специфична.

Кинетика отжига дефектов здесь существенно отличается от известной для надпороговых процессов. Следует отметить, что наблюдавшиеся авторами [10] изменения свойств Ge не укладываются в рамки модели двухступенчатой передачи энергии (малая величина $E_m \approx 40$ кэВ, сохранение порога при замене водорода на дейтерий, смещение положения максимума с изменением толщины, сильная зависимость от температуры и т. п.).

Авторами [10] был предложен следующий механизм стимулированной низкотемпературной миграции водорода в Ge. Изменение положения водорода в решетке вызывает изменение его зарядового состояния. Из электрически нейтрального он переходит в состояние акцепторного центра либо, взаимодействуя с легирующей примесью, подавляет ее донорный характер, вызывая таким образом уменьшение концентрации носителей заряда. Эта модель также не интерпретирует характерные особенности допорогового радиационного дефектообразования. Более поздние исследования показали, что изменения свойств Ge и Si в допороговой области энергии излучения наблюдаются в выращенных разными методами кристаллах и не зависят от присутствия водорода.

В Si воздействие допорогового излучения вызывает значительные изменения параметров. При облучении Si электронами с энергией 50—100 кэВ наблюдается инверсия типа проводимости материала [11]. Воздействие мягкими рентгеновскими квантами инициирует долговременную релаксацию проводимости Si и Ge [12—14], вносит в запрещенную зону Si энергетические уровни дефектов [15], оказывает влияние на изменение вольт-амперных и других характеристик диодных структур [11, 14—18] и т. д.

Гора [11] исследовал кристаллы *n*-Si ($\rho \approx 11$ Ом·см). Облучение проводилось в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.)

импульсами длительностью 5—50 мкс с частотой повторения 1500 Гц. Контакты изготовлялись напылением олова на облученную и противоположную стороны образца. Вольт-амперные характеристики (рис. 4.4) описывались коэффициентом выпрямления, который проходил через максимум по мере накопления дозы облучения.

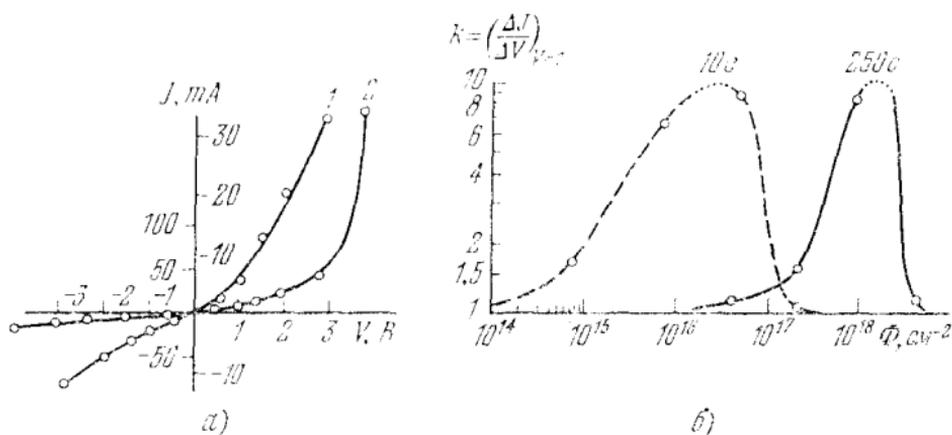


Рис. 4.4. а) Вольт-амперные характеристики Si-диода, облученного электронами ($E_0=50$ кэВ) в импульсном режиме потоками ($\Phi, \text{см}^{-2}$): $7 \cdot 10^{14}$ (1); $4 \cdot 10^{16}$ (2). б). Коэффициент выпрямления k в зависимости от потока электронов (длительность импульса указана на кривых) [11].

Смещение максимума колоколообразной кривой, описывающей зависимость коэффициента выпрямления от дозы, объяснено автором как результат влияния мощности потока электронов, свидетельствующий о наложении на измеряемый эффект процесса отжига акцепторных центров радиационного происхождения.

Отжиг уровней дефектов, ответственных за инверсию типа проводимости Si, инициировался облучением пластин интенсивным (более чем на рис. 4.4) потоком электронов ($5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

Необходимо отметить, что для донорового радиационного эффекта характерной является энергетическая зависимость. Эффект выпрямления вольт-амперной характеристики был выражен значительно сильнее для электронов с энергией 50 кэВ (рис. 4.4, б), чем 75 и 100 кэВ. В последнем случае даже при больших дозах облучения инверсия типа проводимости не наблюдалась.

Для объяснения результатов была предложена модель, согласно которой электроны с энергией 50—100 кэВ, рас-

сепываясь упруго на атомах поверхности, передают им энергию 4 эВ, достаточную для испарения Si (энтальпия испарения равна 3,62 эВ). Возникающие при этом неравновесные вакансии мигрируют в приповерхностные слои Si, связываются в комплексы с примесными атомами и образуют стабильные радиационные дефекты, локализованные вблизи поверхности. При облучении потоком высокой интенсивности акцепторные центры отжигаются и инверсия проводимости исчезает [11]. Отметим, что в рамках модели [11] энергетическая зависимость эффекта выпрямления не получила своего объяснения.

Кривов и Малянов [12] наблюдали долговременную релаксацию проводимости в Si и Ge при облучении рентгеновскими квантами, которые имели эффективную энергию $h\nu = 12$ до 90 кэВ (УРС-70, $I = 16$ мА, $U = 37$ кВ, и РУП-200, $I = 4$ мА, $U = 110-180$ кВ). Измерялась удельная проводимость, концентрация и подвижность носителей во время и после облучения. Изменение сопротивления, связанное с уменьшением подвижности неравновесных носителей тока, приведено на рис. 4.5. После снятия пучка параметры пластин восстанавливаются при комнатной температуре. Кинетика восстановления описывается характеристическим временем, равным $3 \cdot 10^3$ с для Ge и $5 \cdot 10^2$ с для Si. Наблюдается зависимость эффекта от уровня легирования материала: величина параметра при одинаковых условиях опыта была больше в высокоомных образцах, чем в низкоомных.

Для интерпретации результатов использовано представление о радиационно-стимулированном развале присутствовавших в материале до облучения комплексов дефектов, сопровождавшемся образованием заряженных центров, которые и оказывают влияние на подвижность носителей.

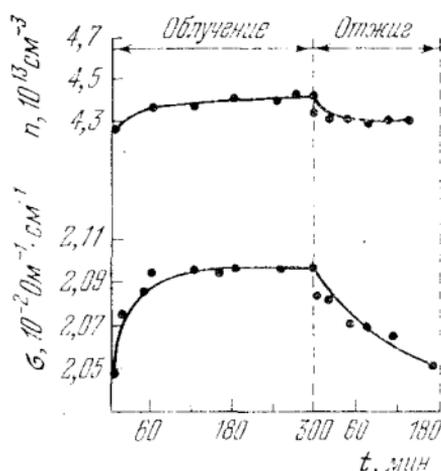


Рис. 4.5. Изменение концентрации носителей тока n и удельной проводимости σ в n -Si при воздействии рентгеновскими квантами допороговой энергии [12].

Релаксация темновой проводимости Ge, облученного мягкими рентгеновскими квантами, описана Гринштейном, Петровским, Фистулем и Шумским [19]. Наблюдаемые изменения n -Ge связаны не с релаксацией электронной подсистемы кристалла, а с перестройкой атомов, входящих в сложные ассоциированные дефекты (биографического происхождения).

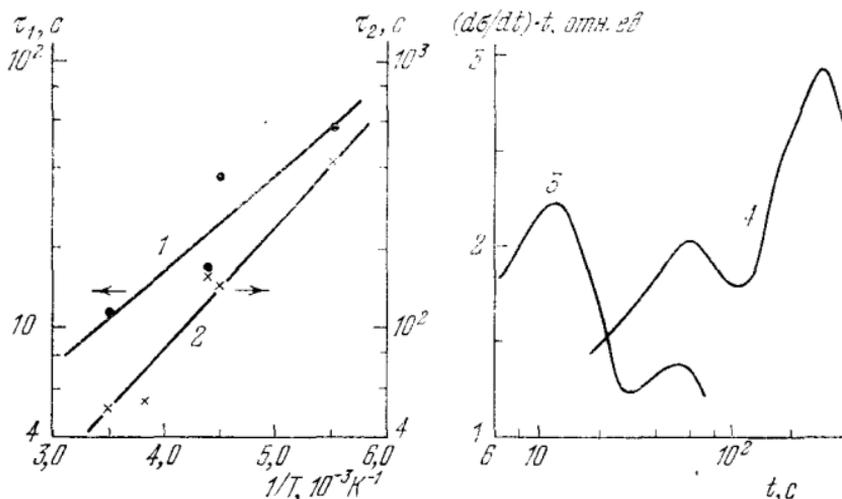


Рис. 4.6. Температурная зависимость характеристического времени τ релаксации проводимости и кинетика изохронного отжига n -Ge после облучения рентгеновскими квантами. Кривые: 1 — для стадии, описываемой уравнением $\tau_1 = 0,2 \exp(0,07 \text{ эВ}/kT)$, и 2 — уравнением $\tau_2 = 0,8 \exp(0,12 \text{ эВ}/kT)$; 3 и 4 соответствуют изотермическому отжигу при $T_{\text{отж}} = 288 \text{ К}$ и 182 К [19].

В [19] исследовались чистые монокристаллы n -Ge, полученные методом Чохральского в потоке аргона и имевшие разностную концентрацию $N_d - N_a \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Облучение проводилось на установке ДРОН-1.5. Использовалось медное K_α -излучение ($U = 35 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$) со средней энергией квантов 8 кэВ . Температура облучения 180 К . Температура измерения менялась в интервале $182\text{—}288 \text{ К}$. Время облучения 10 мин . Увеличение $t_{\text{обл}}$ не приводит к росту $d\sigma/dt$ (рис. 4.6).

Для выяснения природы наблюдаемой релаксации проводились контрольные опыты с освещением образцов белым светом. Интенсивность освещения выбиралась из условий равенства величине, на которую меняется проводимость при освещении и облучении рентгеновскими квантами. В последнем случае процессы релаксации

радиационного эффекта протекали более инерционно, чем спад фотопроводимости. По мнению авторов, вероятность генерации дефекта структуры в Ge в соответствии с ионизационным механизмом при столь малых энергиях рентгеновских квантов ($E = 8$ кэВ) незначительна*).

На этом основании свои результаты авторы [19] интерпретировали в соответствии с моделью диссоциации под действием рентгеновского излучения уже существовавших в исходном кристалле сложных ассоциативных дефектов на более простые. Наблюдаемая двухстадийность кинетики объясняется отжигом дефектов (либо уходом их на стоки, либо обратной ассоциацией). В предположении лимитируемой диффузией кинетики отжига, полученные значения энергии активации на стадиях 1 и 2 рис. 4.6 (0,07 и 0,12 эВ) были отнесены к энергии активации диффузии простейших дефектов структуры. Малые величины энергии миграции дефектов в Ge отмечены в экспериментах с высокоэнергетическими частицами [10, 20].

Облучение Si- или Ge-диодов мягкими рентгеновскими квантами [12] вызывало долговременные изменения прямой и обратной ветвей вольт-амперных характеристик. Восстановление параметров достигалось при отжиге (десять часов) в темноте при комнатной температуре.

В [18] обсуждаются результаты по влиянию низкоэнергетического рентгеновского излучения на кремниевые сплавные диоды при температуре 78 К. Обратная ветвь вольт-амперной характеристики претерпевает значительные изменения. Прямая ветвь вначале не изменяется (до доз $5 \cdot 10^{14}$ см⁻²). С ростом дозы она несколько выпрямляется, и при $\Phi = 10^{16}$ см⁻² и выше начинается рост прямого падения напряжения. Восстановление параметров облученных (поток $1 \cdot 10^{18}$ см⁻²) образцов происходило при повышении температуры до комнатной.

В [59] приведены результаты измерения допороговых радиационных эффектов в германии. Проведен анализ данных по эффекту поля, удельному сопротивлению и кинетики фотопроводимости. Использованы образцы почти собственного, некомпенсированного Ge ($\rho = 30$ Ом·см, $\tau = 450$ мкс). Они облучались электронами с энергией

*) Отметим, что эффективная энергия для ионизации K-уровня $\approx 33,3$ кэВ, L-уровня $\approx 3,75$ кэВ.

50 кэВ дозой $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, при плотности тока в импульсе, равном $3-8 \text{ МА/см}^2$.

Облучение создает радиационные дефекты в приповерхностном слое толщиной примерно до 5 мкм. Эта величина соизмерима с глубиной проникновения бомбардирующих электронов.

Возникающие дефекты вводят акцепторные уровни в запрещенную зону и являются эффективными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Распределение дефектов по толщине поврежденного слоя существенно неравномерно. Оценка показывает, что в приповерхностном слое толщиной 0,6 мкм концентрация введенных дефектов равна $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а в остальном поврежденном слое $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Проведено сравнение изохронного отжига в интервале температур 300—500 К в облученном образце и образце, с которого после облучения был снят приповерхностный слой толщиной 0,6 мкм. Установлено, что в исследованном в [59] температурном интервале отжигается около 30% дефектов приповерхностного слоя с энергией активации отжига $0,17 \pm 0,05 \text{ эВ}$. Данные эффекта поля позволяют сделать вывод о том, что изменение свойств германия под действием облучения связано с возникновением дефектов структуры в объеме полупроводника и их нельзя приписать изменению состояния поверхности образца.

Таким образом, в [59] показано, что допороговое облучение вводит в объеме германия дефекты акцепторного типа, которые являются эффективными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Дефектообразование связано с процессом ионизации глубоких электронных оболочек атомов решетки. Проведенная в [59] оценка дала значение сечения образования дефектов порядка 1 барн, что сравнимо с сечением дефектообразования под действием надпороговой радиации. Авторы [59] указали также на возможность участия примесей в процессах допорогового дефектообразования в германии.

В [58] (так же, как и в [5]) исследовался германий, специально не легированный легкими примесями. Облучение проводилось рентгеновскими лучами со средней энергией кванта 60 кэВ. Изменение концентрации электронов находилось в пределах погрешности эксперимента, поэтому оказалось возможным определить лишь верх-

ний предел отношения $\sigma_{\text{экс}}/\sigma_{\text{ион}}$, который указывает на возможность возникновения дефектов при ионизации K - или L -оболочки (см. далее табл. 5.4). Существенно, что эти результаты хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании ионизационного дефектообразования в «надпороговой» области энергии. Анализ литературных данных подтверждает, что дефекты в германии могут возникать в результате действия примесного механизма при ионизации K - или L -оболочки [58].

Образование дефектов при облучении германия электронами с энергией 300 кэВ наблюдалось в [5]. Вычисленное по данным [5] отношение $\sigma_{\text{экс}}/\sigma_{\text{ион}}$ указывает на то, что в условиях эксперимента [5] дефекты могли возникнуть лишь при ионизации K -оболочки [58].

Исследования неупругих процессов дефектообразования в Si проводились Стародубцевым, Зайковской, Кивом, Ниязовой, Мордковичем, Темпер, Вологдиным, Вавиловым, Юпусовым, Тохировым и др. В работах [21—26] допороговые радиационные эффекты изучались при облучении Si электронами с энергией от 12 до 100 кэВ при вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. в интервале температур от 90 до 400 К. Исследовались монокристаллы типа p -Si и n -Si с удельным сопротивлением ρ от 0,1 до 750 Ом·см, плотностью дислокаций от 10 до 10^7 см $^{-2}$ и эпитаксиальные слои Si с $\rho = 6$ Ом·см, плотностью фигур травления 10^6 см $^{-2}$.

В [26, 28] n - и p -Si (ρ от 1 до 640 Ом·см) облучались рентгеновскими квантами с максимальной энергией $E_0 = 50$ кэВ при вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Изменение темнового сопротивления (измеренного после прекращения облучения) достигало 100—110% для p -Si, легированного бором с $\rho = 6$ -7 Ом·см и $N_d = 10^4$ см $^{-2}$ при энергии электронов $E_0 = 50$ кэВ и дозе 10^{16} см $^{-2}$ [21, 22]. Для рентгеновских квантов аналогичной величины эффект был получен при облучении p -Si дозой $5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ при $T_{\text{обл}} = 77$ К на УРС-70 ($U = 50$ кВ и $I = 20$ мА [18, 28]). При этих условиях облучения подвижность носителей тока изменяется незначительно.

Подпороговое радиационное дефектообразование в Si подтверждено независимыми методами регистрации радиационного эффекта: методом радиоактивных изотопов [25, 29, 30], методом измерений вольт-емкостных, вольт-

амперных и спектральных характеристик диодных структур [11—18, 27], а также измерением проводимости и подвижности носителей тока [1, 18, 25] и другими методами. Экспериментально установлено следующее:

1. Радиационные изменения электрических параметров образцов соизмеримы при облучении Si электронами допороговых энергий [21—25, 31], мягкими рентгеновскими квантами [18, 28] и высокоэнергетическими частицами при условии эквивалентной поглощенной дозы (к примеру, гамма-лучи ^{60}Co , электроны высоких энергий) [32—36].

2. В запрещенную зону Si вводятся энергетические уровни, которые образуются при облучении его высокоэнергетическими частицами. Для допороговых электронов в *p*-Si вводится уровень $E_V + 0,2$ эВ [15, 23], для рентгеновских квантов — $E_V + 0,12$ эВ [28]. Разные источники: нейтроны, электроны, ионы, мягкие рентгеновские кванты вводят в Si уровни (табл. 4.1), которые имеют в ряде случаев идентичную природу [15].

3. Наблюдается аналогия процессов отжига определенного вида радиационных дефектов, которые были введены при облучении Si гамма-квантами ^{60}Co [33, 35], электронами с энергией 100 кэВ, рентгеновскими квантами [24, 28], гамма- и нейтронным излучением реактора [36].

4. Сечение образования радиационного дефекта с уровнем $E_V + 0,2$ эВ в определенных условиях облучения ($T_{\text{обл}} = 120 \text{ K}$, $E_0 = 100 \text{ кэВ}$) имеет величину, сравнимую (или близкую) с сечением, соответствующим упругому механизму смещения атома.

При воздействии электронами радиационный эффект локализуется в тонком слое Si и разделение поверхностных и объемных эффектов затруднено. Необходимо иметь в виду, что при бомбардировке электронами инициируется интенсивная локальная ионизация Si, особенно значительная при низких энергиях частиц. В результате этого может быть активирована миграция атомов аналогично наблюдаемой при отжиге радиационных дефектов в электронных пучках.

Для выяснения роли поверхности в допороговом эффекте были проведены контрольные опыты, в которых показано, что

Т а б л и ц а 4.1

Глубина залегания уровней радиационных дефектов [15]

Бомбардирующие частицы	Энергия, кэВ	Уровни дефектов, эВ
Нейтроны	Реактор	$E_v+0,05$
		$E_v+0,11$
		$E_v+0,17$
		$E_c-0,05$
		$E_c-0,11$
		$E_c-0,17$
Протоны	50	$E_v+0,10$
		$E_c-0,16$
Ионы бора	50	$E_v+0,06$
		$E_c+0,10$
Ионы фосфора	60	$E_c-0,05$
		$E_c-0,10$
		$E_c-0,16$
	100	$E_c-0,11$
		$E_c-0,17$
Электроны	300	$E_c-0,11$
		$E_c-0,17$
Рентген	30	$E_c-0,07$
		$E_c-0,12$
		$E_c-0,17$
		$E_v+0,06$
		$E_v+0,11$
		$E_v+0,16$

1) такие способы предварительного воздействия на поверхность образцов, как шлифовка, полировка, промывка, прогрев в атмосфере водорода, в вакууме и т. д., слабо влияют на скорость введения радиационного эффекта в исследуемых пластинах (p -Si с $\rho \approx 4,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $N_d \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $E_0 = 16 \text{ кэВ}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) [24, 25];

2) вытравливание области между палладиевыми контактами (рис. 4.7) в $CP-4$ до толщин 1—10 мкм не приводит к заметному искажению наблюдаемого эффекта [21, 25];

3) воздействие рентгеновскими квантами с энергией частиц, пронизывающих объем пластины, вызывает эффект, аналогичный бомбардировке электронами допороговых энергий [18, 25];

4) воздействие интенсивным световым потоком от лампы накаливания в условиях, близ-

ких к облучению электронами или рентгеновскими квантами, не изменяет проводимости материала [24, 28];

5) подтверждением объемного характера радиационного эффекта служат эксперименты по взаимодействию примесей с компонентами пары Френкеля [15, 21—31].

Перечисленные данные, а также результаты исследований поверхностных допороговых эффектов на Si и Ge [13, 37—43] позволяют разделить процессы радиационного дефектообразования и процессы, развивающиеся на поверхности кристалла.

§ 2. Общие закономерности допорогового эффекта

Допороговое радиационное дефектообразование характеризуется определенными закономерностями.

Дозовая зависимость. Концентрация дефектов возрастает с дозой облучения и описывается кривой, выходящей при больших дозах на насыщение (рис. 4.8). На ли-

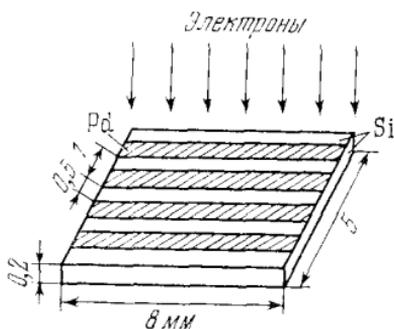


Рис. 4.7. Схема расположения и геометрические размеры палладиевых контактов (заштрихованная часть) на Si-пластине в четырехэлектродном компенсационном методе измерения проводимости [21].

нейном участке дозовой кривой относительное изменение сопротивления описывается функцией $(\Delta R/R_0)^{0,75}$ для электронов [23, 24] и рентгеновских квантов [28]. В области насыщения кинетика накопления дефектов представляет результат наложения процессов генерации, рекомбинации и превращения дефектов.

Допороговые радиационные эффекты обнаруживают структурно-чувствительные свойства. С ростом концентрации дислокаций наблюдается увеличение скорости радиационных изменений. В эпитаксиальных пленках Si, имеющих более высокую, чем монокристаллы, плотность несовершенств структуры, относительное изменение сопротивления (см. рис. 4.8) достигает величин, превышающих значения для монокристаллических образцов [22—24].

Зайковская, Юнусов, Тохиров [28] отмечают, что в условиях облучения Si рентгеновскими квантами в дислокационном кристалле образование допороговых дефектов (ДД) идет более эффективно, чем в бездислокационных пластинках.

Для высокоомных образцов Si, отличающихся особой чистотой, не было зарегистрировано радиационных изменений проводимости при облучении допороговыми частицами. Скорость допорогового радиационного дефектообразования с ростом удельного сопротивления материала снижается (рис. 4.9, 4.10). Результаты эти согласуются с общепринятыми представлениями: в особо чистом материале в запрещенной зоне не возникают локальные энергетические уровни, соответствующие стабильным комплексам радиационных дефектов, в отличие от обычных примесных кристаллов [32, 44].

8 В. С. Вавилов и др.

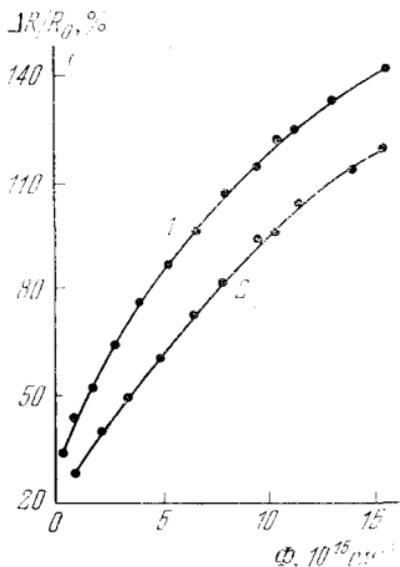


Рис. 4.8. Дозовые кривые относительного изменения темнового сопротивления $\Delta R/R_0$ эпитаксиальных пленок (1) и монокристаллов p-Si (2). Для эпитаксиального слоя $d \approx 50$ мкм, $\rho \approx 6$ Ом·см, плотность фигур химического травления $\approx 10^8$ см $^{-2}$. Для монокристаллов $d \approx 300$ мкм, $\rho = 1$ Ом·см, $N_d \approx 10^4$ см $^{-2}$. $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 120\text{K}$ [22].

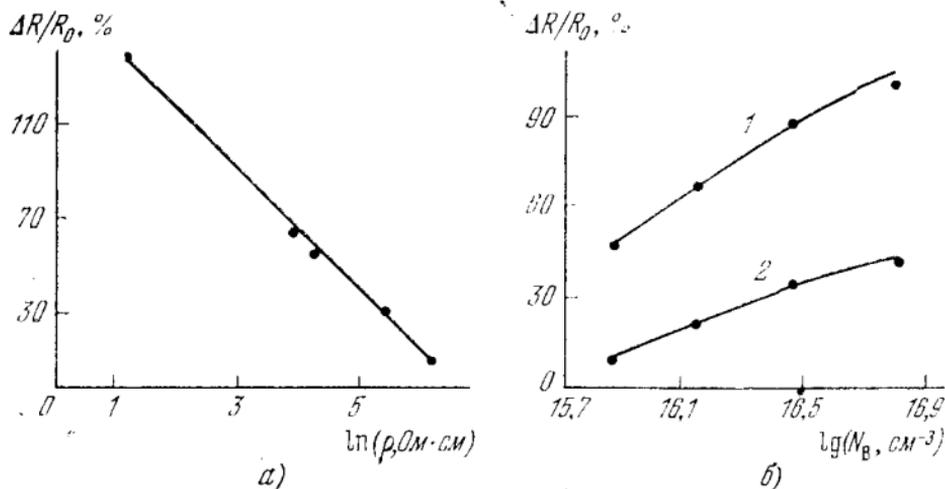


Рис. 4.9. Влияние исходного сопротивления p -Si (а) и концентрации N_D (б) на величину параметра $\Delta R/R_0$: а) электроны с $E_0=16$ кэВ, $I=1,2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, $\Phi=10^{16}$ см $^{-2}$, $T_{\text{обл}}=T_{\text{изм}}=120$ К [21]; б) гамма-лучи ^{60}Co (1), $I=3600$ Р/с, $\Phi=4 \cdot 10^9$ Р в каждой точке и электроны (2), $E_0=16$ кэВ, $\Phi=10^{16}$ см $^{-2}$, $I=1,2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, $T_{\text{обл}}=370$ К, $T_{\text{изм}}=120$ К [25].

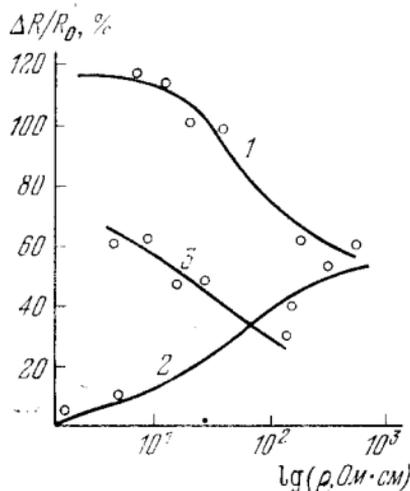


Рис. 4.10. Зависимость относительного изменения сопротивления $\Delta R/R_0$ от ρ . Кривые: 1, 3 — легирующая примесь В, 2 — Р. Условия облучения: электроны с $E_0=100$ кэВ, $I=5 \cdot 10^{12}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, $\Phi=10^{16}$ (1, 3) и 10^{17} см $^{-2}$ (2), N_d от 10^4 до 10^5 см $^{-2}$ (1, 2) и 10 см $^{-2}$ (3) [28].

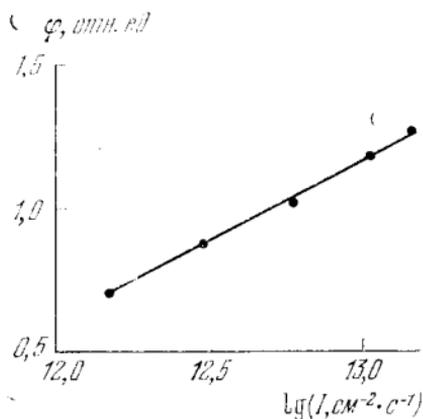


Рис. 4.11. Мощностная зависимость скорости φ введения радиационных дефектов в p -Si ($\rho \approx 6$ Ом·см, $N_d \approx 10^4$ см $^{-2}$, $E_0=100$ кэВ, $T_{\text{обл}}=T_{\text{изм}}=100$ К). Кривая описывается зависимостью $\varphi = \Delta R/(R_0 \times \Phi) \sim I^n$, где $n \approx 0,5$ [1,25].

Мощностная зависимость. Скорость накопления ПД пропорциональна плотности потока бомбардирующих электронов (рис. 4.11). При допороговом дефектообразовании важную роль играют процессы, повышающие плотность поппзации облучаемого кристалла. Авторы [22, 23, 28] наблюдали усиление допорогового дефектообразования с увеличением интенсивности рентгеновского излучения. Отмечается также увеличение скорости введения ПД и их предельной концентрации при длительном воздействии светом от лампы накаливания в процессе облучения рентгеновскими лучами.

Энергетическая зависимость. Наиболее важная информация о механизме радиационного дефектообразования была получена из исследований влияния энергии бомбардирующих электронов на скорость введения радиационных дефектов. Эксперименты выполнены Стародубцевым, Зайковской, Кивом, Ниязовой [21—25] и Мордковичем, Темпер [31].

В [21—24] для монокристаллов и эпитаксиальных пленок p -Si были измерены дозовые зависимости при разных энергиях бомбардирующих электронов (рис. 4.12). Толщина образца $d_0 \approx 300$ мкм, плотность дислокаций $N_d = 10^4$ см⁻² и $\rho = 6$ Ом·см. Для эпитаксиальных пленок $d_0 = 50$ мкм, плотность фигур травления от 10^4 до 10^5 см⁻², $\rho = 6$ Ом·см.

На начальных участках дозовых кривых (при потоке $\Phi = 10^{15}$ см⁻²) вычислялись значения скорости введения радиационного эффекта. Построенная по этим данным кривая энергетической зависимости (рис. 4.13) характеризуется экстремумом при энергии первичных электронов, равной примерно 16 кэВ.

Аналогичная форма энергетической зависимости получена авторами [31] на эпитаксиально выращенных пленках n -Si. Здесь измерения проводились на пленках толщиной $d_0 \approx 10$ мкм, соизмеримой со средним пробегом бомбардирующих кристалл электронов (приблизительно равным 3—9 мкм для электронов с энергией от 12 до 18 кэВ). Пленки были легированы Р, содержали кислород ($N_o \approx (3-5) \cdot 10^{17}$ см⁻³, $\rho \approx 1-3$ Ом·см) и выращивались на Si-подложках противоположного типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 5$ Ом·см. Радиационный эффект, локализованный в пленке, измерялся по эффекту

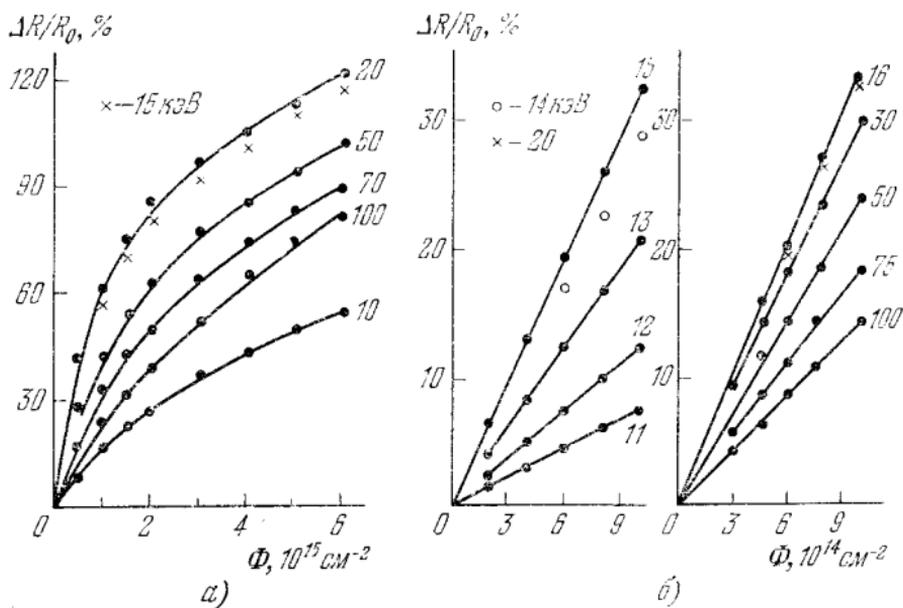


Рис. 4.12. Дозовая зависимость относительного изменения темнового сопротивления p -Si для монокристаллов (а) [24] и эпитаксиальных пленок (б) [22]. $I = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 120 \text{ К}$.

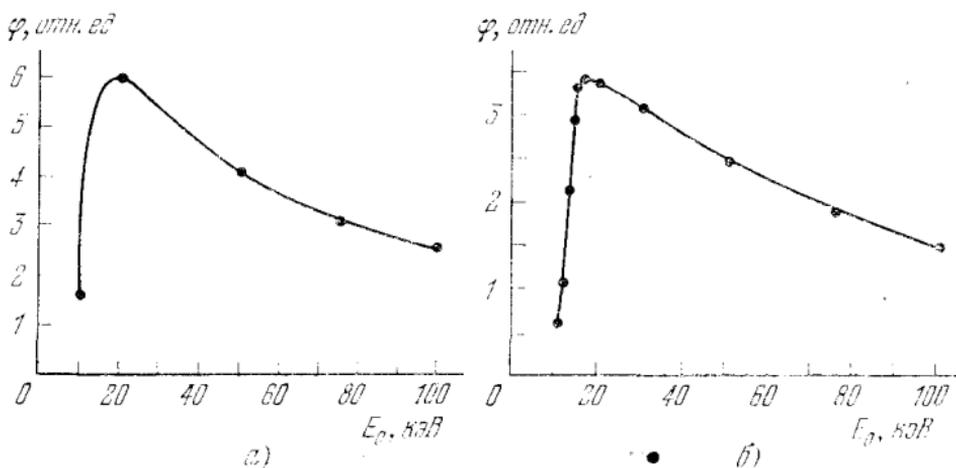


Рис. 4.13. Энергетическая зависимость скорости введения радиационного эффекта $\varphi = \Delta R/R_0 \Phi$ для монокристаллов (а), $d_0 = 300 \mu\text{м}$ и эпитаксиальных пленок p -Si (б), $d_0 = 50 \mu\text{м}$.

Холла и удельному сопротивлению образца методом Ван-дер-Пау.

При облучении потоками электронов от $8 \cdot 10^{15}$ до 10^{17} см $^{-2}$ наблюдалось изменение удельного сопротивления и концентрации носителей тока. Увеличение темпового сопротивления с дозой, вызванное облучением электронами при 40°C , носило линейный характер, однако скорость увеличения ρ менялась и зависела от энергии бомбардирующих частиц.

Как видно из рис. 4.14, наибольшая скорость введения дефектов в эпитаксиальных пленках соответствует энергии электронов примерно 16—17 кэВ. Колоколообразный спад кривой рис. 4.14 связан с тем, что $\Delta\rho/\rho_0$ вычислялось для разных энергий путем последовательного набора потоков электронов одинаковой величины. В связи с этим в области высоких энергий электронов, когда интегральный поток уже достигал большой величины, дозовая зависимость эффекта выходила на насыщение, и поэтому на этом участке кривой истинная величина $\Delta\rho/\rho_0$ была занижена [21, 31].

Ионизационно-стимулированный элементарный акт приводит к образованию первичных дефектов посредством ионизации K -оболочки атомов Si, вызывающей через оже-каскад многократную ионизацию атома (см. § 2 гл. 2). Следовательно, максимум энергетической зависимости должен соответствовать значению $E = (2,7-3) E_K$, где E_K — энергия ионизации K -оболочки [45], а форма энергетической зависимости должна быть подобна энергетической зависимости сечения ионизации глубоких внутренних оболочек атомов (рис. 4.15).

Экспериментальное определение порогового значения энергии ($E \approx 6$ кэВ для K -оболочки) связано с большими трудностями, которые обусловлены тем, что инициируе-

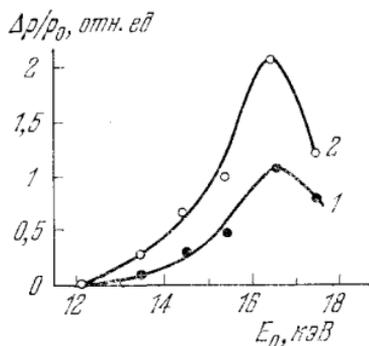


Рис. 4.14. Зависимость относительного изменения удельного сопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ эпитаксиального n -Si от энергии бомбардирующих электронов. Кривые соответствуют: 1 — полному удельному сопротивлению образца, 2 — вычисленному с учетом площади облучаемого участка. В каждой точке $\Phi = 8 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 40^\circ\text{C}$, $T_{\text{изм}}$ комнатная, $d = 10$ мкм [31].

мый низкоэнергетическими электронами радиационный эффект локализован в тонком слое вблизи поверхности и, следовательно, может быть замаскирован проходящими на поверхности радиационными изменениями свойств материала [37—43]. Кроме того, сечение образования электронов с энергией 6 кэВ зависит от начальной энергии бомбардирующих электронов.

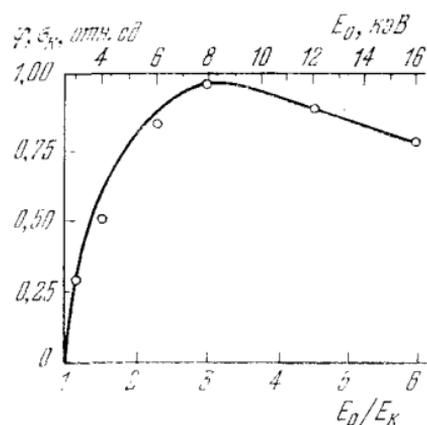


Рис. 4.15. Энергетическая зависимость сечения ионизации К-оболочки σ_K (сплошная кривая [45]) и параметра φ (кружочки — экспериментальные результаты [24]).

тонкие слои, для которых выполняется условие $\Delta E \ll \ll E_0$, где E_0 — энергия падающего на образец электрона, ΔE — потери энергии электроном в тонком слое. Применительно к монокристаллам Ge этот эксперимент был выполнен для исследования процесса десорбции спиром, овсюком, Смирновым [37, 38] и в измерениях радиационного эффекта в эпитаксиальных пленках Si разной толщины [22].

Форма энергетической зависимости и положение максимума для скорости десорбции, наблюдаемые в Ge при облучении электронами допороговых энергий [37, 38], действительно обнаруживают характерную для сечения ионизации глубоких оболочек атомов зависимость от энергии бомбардирующих электронов (рис. 4.16). В опытах [37, 38] максимум для $\Delta G/\Delta \Phi$ расположен в интервале энергий от 12 до 16 кэВ. Наблюдаемый эффект объяснен в [38] на основе упругого механизма рассеяния электронов на атомах адсорбата и последующей их десорбцией. Однако экстремальный ход зависимости и ряд других

зависит от начальной энергии бомбардирующих электронов. При прохождении в глубь кристалла изменяется их энергетический спектр, и поэтому ионизирующие К-оболочку электроны будут пространственно неравномерно распределены в облучаемом слое. Результатом этого является размытие порогового значения для электронов.

Для определения энергетической зависимости скорости образования допороговых радиационных дефектов необходимо было исследовать

свойств остались вне рамок представленной этой моделл. В десорбционных экспериментах с Si [39, 40] энергетическая зависимость не исследовалась.

Изменение положения максимума энергетической зависимости при облучении эпитаксиальных пленок разной толщины изучалось авторами [22]. Здесь были использованы пленки *p*-Si, полученные методом кристаллизации из газовой фазы. Удельное сопротивление ρ образцов 6 Ом·см, плотность фигур химического травления составляла 10^6 см⁻². Подложкой служил монокристаллический высокоомный *n*-Si с $\rho \approx 1000$ Ом·см, полученный бестигельной зонной плавкой в атмосфере водорода. Подложку вырезали из слитка с ориентацией [111]. Для измерения были подготовлены образцы с разной толщиной пленок (от 2 до 50 мкм).

Исходные пленки стравливались до необходимых толщин слоя химическим путем в полирующем травителе CP-4 или HF + 40HNO₃. Толщина стравливаемого слоя контролировалась методом взвешивания на весах ВМ-20 при чувствительности весов $2 \cdot 10^{-5}$ г.

На эпитаксиальных образцах Si воспроизводятся все закономерности, получаемые на монокристаллах: энергетическая зависимость, влияние интенсивности и температуры облучения, кинетика изохронного отжига и т. д. Отмечено, что для эпитаксиальных пленок имеет место сравнительно большее изменение сопротивления при равных интегральных потоках частиц [24].

При сопоставлении кривых энергетической зависимости для пленок разной толщины от 2 до 50 мкм (рис. 4.17)

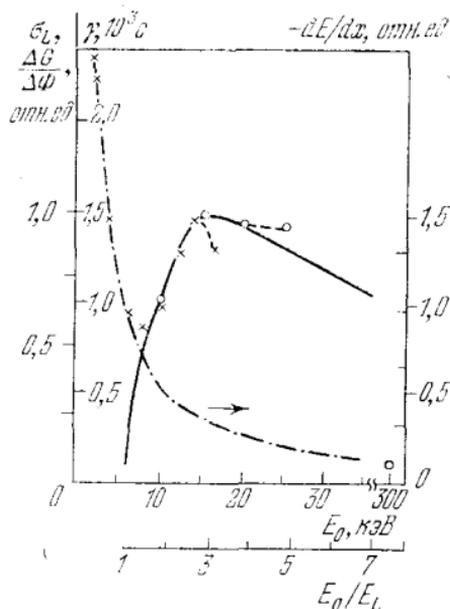


Рис. 4.16. Энергетическая зависимость радиационно-стимулированной десорбции газов в *n*-Ge. Кривые: сплошная — расчетное сечение ионизации *L*-оболочки σ_L [45], пунктирная — эксперимент. Параметр γ [38] (крестики) или $\Delta G/\Delta \Phi$ [37] (кружочки) — скорость изменения поверхностной проводимости. Штрих-пунктирная кривая — ионизационные потери dE/dx [38].

было показано, что максимум энергетической зависимости скорости введения дефектов смещается при утончении пленки от 6 до 2 мкм в сторону меньших энергий. Авторы [24] объясняют это, основываясь на полученных расчетным путем (рис. 4.18) функциях пространственного распределения электронов заданной энергии.

При разных толщинах эпитаксиального слоя количество электронов с энергией 6 кэВ, эффективно понижи-

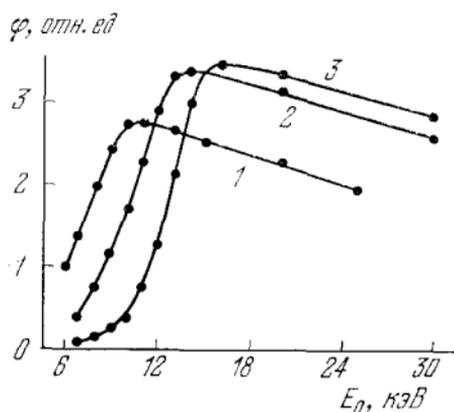


Рис. 4.17. Энергетическая зависимость скорости введения радиационных дефектов для эпитаксиальных слоев p -Si различной толщины: 1) 2, 2) 4, 3) 6 мкм [24].

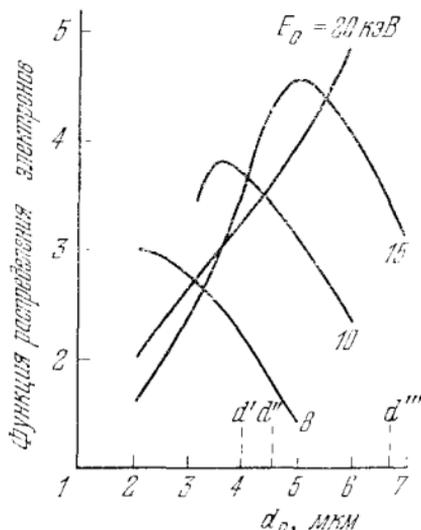


Рис. 4.18. Распределение 6 кэВ-х электронов по глубине пленки d для разных энергий бомбардирующих электронов [24].

рующих K -оболочку, и их пространственное распределение будут неодинаковы в разных образцах. Из рис. 4.18 видно, что каждой толщине пленки d' , d'' , d''' соответствует определенная энергия падающих электронов с максимальным числом электронов с энергией 6 кэВ в объеме пленки. Следовательно, для каждой пленки существует определенное значение энергии первичных электронов, для которой площадь под кривой распределения электронов с энергией 6 кэВ, заключенная между вертикальными прямыми 0 и d' , 0 и d'' и т. д., максимальна.

Ординаты пересечения вертикальных прямых с колоколообразными кривыми рис. 4.18 позволяют судить о пространственном распределении таких электронов. Основываясь на этих представлениях и учитывая, что энергетическая зависимость эффекта целиком определяется

функцией сечения ионизации K -оболочки в случае тонкого образца, авторы экстраполировали кривые «эффект — толщина», как это изображено на рис. 4.19.

В опытах (см. рис. 4.17) измерения проводились для фиксированной энергии первичных электронов. Менялась толщина эпитаксиальной пленки, а условия облучения и измерения оставались неизменными. На основе кривых рис. 4.19 было проведено зондирование профиля распределения электронов, эффективно ионизирующих K -оболочку [22]. Путем экстраполяции кривых рис. 4.19 была построена энергетическая зависимость радиационного дефектообразования для пленок нулевой толщины, т. е. для условия $\Delta E \ll E_0$. Сопоставление этих данных с функцией энергетической зависимости сечения ионизации глубоких оболочек (см. рис. 4.15) регулярных атомов показывает, что экстраполяция кривых «эффект — толщина» позволяет качественно согласовать функции сечения ионизации и сечения генерации допороговых радиационных дефектов. Основываясь на этих результатах, авторы [22, 24] предположили проявление ионизационного механизма генерации дефектов Френкеля в кристаллах Si.

Экстраполяция кривых «эффект — толщина» (см. рис. 4.19) привела к значению для положения максимума эффекта, равному 6 кэВ. Наблюдаемое небольшое отклонение этих значений от предсказываемых теоретически связано с определенными погрешностями в эксперименте. Таким образом, авторами [22] установлена связь подпорогового радиационного дефектообразования с ионизацией K -оболочки кремния.

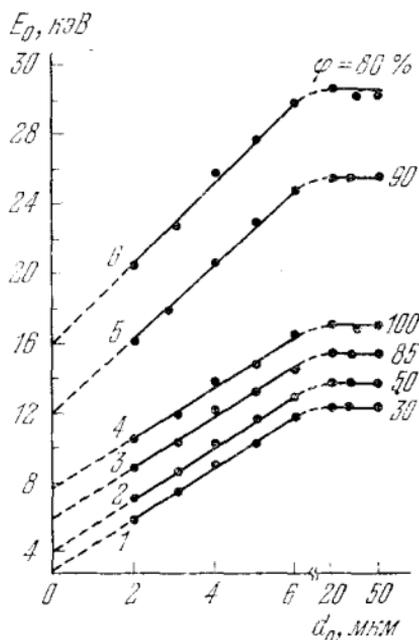


Рис. 4.19. Смещение кривых энергетической зависимости для эпитаксиальных слоев Si различной толщины. Кривая 4 соответствует смещению максимума кривых рис. 4.17; 1, 2, 3 — смещению на восходящих участках кривых 1, 2 и 3 (рис. 4.17); 5 и 6 — на спадаящих участках этих кривых [24].

Таблица 4.2

Зависимость сечения радиационного дефектообразования от энергии излучения и исходных параметров материала [24]

Материал	Σ , см ²	Вид излучения	E, МэВ	Энергетический уровень, эВ	ρ , Ом·см	N, см ⁻³	Примечание
*Si	1,3·10 ⁻²⁶	γ-лучи		$E_c - 0,17$	40—80	10 ⁻¹⁴	
	1,3·10 ⁻²⁷	»		$E_c - 0,5$	40—80	10 ⁻¹⁴	
	0,6·10 ⁻²⁸	»			4,0·10 ³	2·10 ¹²	Бестигельная плавка
	6,3·10 ⁻²⁵	Электроны	2	$E_c - 0,16$	10—70	10 ¹⁴	»
	1,1·10 ⁻²⁵	»	2	$E_c - 0,4$	10—70	10 ¹⁴	»
	(1,8—3)·10 ⁻²³	»	1,7			10 ¹⁴ —10 ¹⁶	Бестигельная плавка
*Si	(0,4—8)·10 ⁻²⁴	»	1,7			10 ¹⁴ —10 ¹⁶	Тигельная плавка
	1,2·10 ⁻²⁷	γ-лучи		$E_v + 0,23$	43	4·10 ¹⁴	
	0,2·10 ⁻²⁸	»			8·10 ³	3·10 ¹²	Бестигельная плавка
	1,2·10 ⁻²⁵	Электроны	2	$E_v + 0,15$	40	1·10 ¹⁵	

Область надпороговых энергий

Продолжение табл. 4.2

Материал	Σ , см ²	Вид излучения	E , МэВ	Энергетический уровень, эВ	ρ , Ом·см	N , см ⁻³	Примечание
<i>p</i> -Si	$4 \cdot 10^{-25}$ $(0,2-3) \cdot 10^{-24}$	»	2 1,7	$E_v + 0,36$	38; 580 0,8—8	$10^{14}-10^{16}$	Тигельная и бестигельная зонная плавка
Si	$5 \cdot 10^{-23}$ -10^{-24}	»	0,5—1,7				Теоретическое значение для упругого механизма РДО
Область допороговых энергий							
<i>p</i> -Si	$(8-10) \cdot 10^{-26}$	Электроны	0,02		6	$5 \cdot 10^{15}$	Тигельная и бестигельная зонная плавка
<i>n</i> -Si	10^{-26}	»	0,02		7,5	$1 \cdot 10^{15}$	»
<i>n</i> -Ge	10^{-27}	»	0,150			$2 \cdot 10^{14}$	»
Si	$10^{-25}-10^{-26}$	»					Теоретическое значение для упругого механизма РДО
Ge	$10^{-25}-10^{-27}$	»					»

При оценке экспериментального значения сечения дефектообразования Σ было определено сечение образования уровня $(E_v + 0,21)$ эВ, вводимого при облучении электронами с энергией 16 кэВ. С этой целью была измерена температурная зависимость концентраций носителей тока до и после облучения интегральным потоком электронов, $\Phi = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻². Концентрация уровня $(E_v + 0,21)$ эВ при указанных условиях облучения оказалась равной $\Delta N = 10^{14}$ см⁻³. Подставляя эти значения в формулу для сечения введения уровня $\Sigma = \Delta N / N_{s1} \Phi$, имеем $\Sigma \approx 10^{-25}$ см⁻². Относительная погрешность в определении Σ не превышает 10%.

С целью сопоставления допорогового процесса образования дефектов с падороговым радиационным эффектом в табл. 4.2 сведены известные в литературе данные по определению сечения образования дефектов. Сопоставляя приведенные в табл. 4.2 данные с определенной авторами [24] величиной Σ , видим, что сечение допорогового радиационного дефектообразования в определенных условиях эксперимента может быть сравнимо с сечением упругих смещений или близко к нему.

На основе изложенного возможна оценка постоянной C закона торможения для энергий электронов от 10 до 20 кэВ. Пользуясь данными, приведенными на рис. 4.17 и 4.19, оценим величину C , входящую в выражение для потерь энергии электронами:

$$-dE/dx = CE.$$

Из рис. 4.17 следует, что максимальный радиационный эффект при толщине пленки (к примеру) 4 мкм наблюдается при энергии падающих электронов 14 кэВ. Электроны, падающие на поверхность, с энергией 14 кэВ при $d = 0$, замедляются до энергии 6 кэВ в пленке на глубине $d = 4$ мкм. Подставляя эти граничные условия в закон торможения, получаем

$$C = 4 \cdot 10^{11} \text{ эВ}^2 \cdot \text{см}.$$

Из других работ [56] это значение несколько иное:

$$C = 4,7 \cdot 10^{11} \text{ эВ}^2 \cdot \text{см}.$$

Близость приведенных значений C говорит в пользу сделанного в [24] предположения о связи допорогового

радиационного эффекта с ионизацией внутренних электронных оболочек электронов с энергией 6 кэВ.

Результаты исследования допорогового радиационного эффекта в кремнии могут быть использованы для получения важной информации об особенностях прохождения низкоэнергетических электронов через полупроводник. В частности, возникает новый способ нахождения функции $S(E_0, E, x)$, описывающей распределение по толщине электронов, взятых в любом интервале $(E, E + dE)$ и происшедших от первичного электрона с энергией E_0 . Указанная функция определяется уравнением

$$n(E_0, d) = A \int_0^E \int_0^d S(E_0, E, x) \sigma_K(E) dE dx. \quad (4.2.1)$$

В уравнении (1) $n(E_0, d)$ — число радиационных дефектов, образовавшихся в полупроводниковом слое толщиной d под действием электрона с энергией E_0 ; $\sigma_K(E)$ — вероятность ионизации K -оболочки атома электроном с энергией E ; A — коэффициент пропорциональности. Функция $n(E_0, d)$ определяется экспериментально (см. рис. 4.15). Задача состоит в том, чтобы, пользуясь этой экспериментальной величиной, определить функцию $S(E_0, E, x)$.

Рассмотрим указанную задачу, переписав (1) в следующем приближенном виде:

$$n(E_0, d) \cong A \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \int_0^d S(E_0, E, x) \sigma_K(E) dE dx; \quad (4.2.2)$$

ε_1 и ε_2 выбраны так, чтобы была учтена основная часть электронов, эффективно ионизирующих K -оболочку.

Теперь продифференцируем (2) по d_1 как по переменному верхнему пределу:

$$n_1(E_0, d_1) = \frac{dn(E_0, d_1)}{dd_1} \cong \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} S(E_0, E, d) \sigma_K(E) dE \quad (4.2.3)$$

и проанализируем следующие три случая:

1. $E_0 \gg 3E_K$ (E_K — энергия ионизации K -оболочки).

Считая в (3) $\varepsilon_1 = 0$ и $\varepsilon_2 = 3E_K$, можно найти функцию $S(E_0, E, d) dE$ для $\varepsilon_2 \leq E < E_0$. Производим опять

дифференцирование (3) по переменному верхнему пределу и, заменяя ε_2 на ε и d на x , получаем

$$n_2(E_0, x) = \frac{dn_1(E_0, x)}{d\varepsilon} AS(E_0, \varepsilon, x) \sigma_K(E), \quad (4.2.4)$$

откуда

$$S(E_0, \varepsilon, x) = \frac{n_2(E_0, x)}{A\sigma_K(E)}. \quad (4.2.5)$$

Функция (5) дает пространственное распределение электронов в интервале (ε_2, E_0) и тем точнее, чем уже этот интервал.

2. $\varepsilon_1 \ll 3E_K$.

Так же, как и в случае 1, дифференцируя (3) по переменному нижнему пределу, находим выражение

$$S(E_0, E, x) = \frac{n_2(E_0, x)}{A\sigma_K(E)}, \quad (4.2.6)$$

справедливое для ε в узком интервале $(0, \varepsilon)$.

3. $0 < \varepsilon \approx 3E_K$.

Воспользуемся соотношением

$$S(E_0, E, d) = \alpha\sigma_M, \quad (4.2.7)$$

где σ_M — сечение Мольера [56], характеризующее вероятность создания в точке d электропа с энергией $(E, E + dE)$ инцидентным электроном с энергией E . Подставляя (7) в (5), записывая снова $\varepsilon_1 = 0$ и $\varepsilon_2 = 3E_K$ и вводя

обозначение $\int_0^{E_0} \sigma_M \sigma_K dE = \sigma_0$, получаем

$$S(E_0, E, x) = \frac{n_1(E_0, x)}{A\sigma_0} \sigma_M. \quad (4.2.8)$$

Поскольку n_1 , n_2 и A определяются из эксперимента, то формулы (5), (6) и (8) могут служить для нахождения функции $S(E_0, E, x)$. Формула (8) пригодна и для случаев 1 и 2, но здесь более точные результаты дают уравнения (5) и (6). Ход вычисленных кривых пространственных распределений для разных E_0 показан на рис. 4.8.

При ионизационном механизме дефектообразования возможна специфическая зависимость скорости накопления радиационного эффекта от температуры облучения типа

электрической проводимости материала и интенсивности потока понижающих электронов.

Зависимость от типа проводимости и уровня легирования Si. Ионизационное прохождение элементарного акта генерации дефектов выражается в определенном виде зависимости относительного изменения сопротивления образцов от типа проводимости и уровня легирования исходного материала. В допороговом механизме (см. гл. 2) вероятность смещения атома в междоузельное положение пропорциональна отношению времени жизни ионизационного состояния атома к эффективному периоду атомных колебаний.

В материале *n*-Si проводимости процесс релаксации возбужденного состояния многократно ионизованного атома протекает значительно быстрее в связи с наличием высокой плотности свободных электронов. С ростом проводимости исходного *n*-Si сечение ионизационного механизма дефектообразования будет уменьшаться. В материале *p*-типа проводимости среднее время жизни многократно ионизованного атома Si будет значительно выше, чем в *n*-Si, и оно будет возрастать с концентрацией дырок.

Экспериментально было обнаружено, что а) допороговые эффекты наблюдаются как в *p*-Si, так и в *n*-Si; однако б) скорости введения радиационного эффекта ϕ имеют разную величину; например, для *n*-Si и *p*-Si (с $\rho \approx 6-7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $N_d = 10^4 \text{ см}^{-2}$) значения ϕ отличаются приблизительно в 8—10 раз при равных условиях облучения и измерения; в *p*-Si эффект выражен сильнее; в) с увеличением концентрации легирующей примеси наблюдается изменение параметра ϕ : он возрастает в интервале $10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для *p*-Si [24] и уменьшается для *n*-Si [28]; зависимость допорогового эффекта от уровня легирования материала приведена на рис. 4.9 и 4.10; г) уменьшение концентрации носителей тока вследствие понижения температуры облучения также вызывает изменение скорости генерации допороговых дефектов: в интервале температур 100—360 К ϕ уменьшается приблизительно в 7—8 раз для *p*-Si и в 3 раза для *n*-Si [28].

Важным фактором, характеризующим ионизационное происхождение элементарного акта, является то, что для обоих типов материалов в исследованном интервале концентраций носителей тока остаются без изменения: 1) по-

ложение максимумов в зависимости φ по энергетической и по температурной шкалам; 2) процесс отжига допорогового радиационного дефекта (рис. 4.20 и 4.21), вводимого электронами или рентгеновскими квантами, не зависит от типа проводимости исходного материала. Эти факты

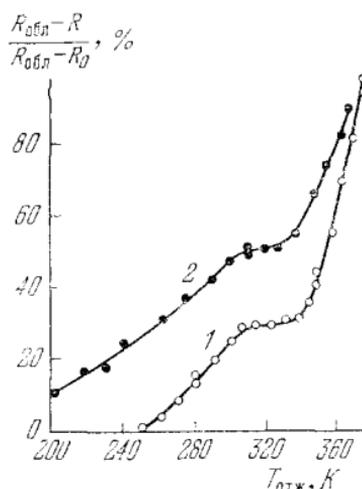


Рис. 4.20. Кинетика изохронного отжига p -Si ($t_{отж}$ в каждой точке 20 мин). Кривые: 1 — облучение электронами с $E_0=16$ кэВ, $\Phi=10^{16}$ см $^{-2}$, $T_{обл}=120$ К и 2 — гамма-лучами ^{60}Co , $I=3500$ Р/с, $\Phi=10^9$ Р, $T_{обл}=77$ К [21].

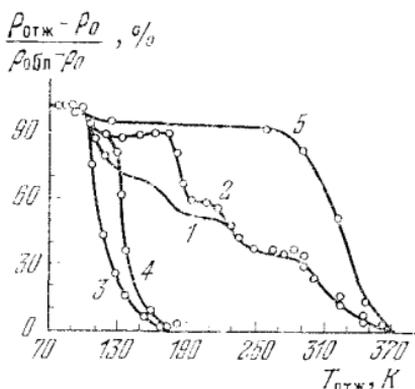


Рис. 4.21. Кинетика изохронного отжига p -Si. Облучение при $T_{обл}=77$ К 100 кэВ-ми электронами, $\Phi \approx 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, (1, 2, 5) и рентгеновскими квантами, $\Phi \approx 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ (3, 4). Кривые 1, 3 — образец, легированный бором, 2, 4 — цинком, 5 — литием [28].

указывают на единую природу ионизационного процесса в рассматриваемых случаях.

Необходимо отметить, что при воздействии частиц высоких энергий (в условиях, когда преобладает механизм упругого смещения атомов) такого вида зависимость от типа проводимости и уровня легирования исходного материала не наблюдается. Как правило, при облучении Si электронами высоких энергий, гамма-квантами ^{60}Co , гамма- и нейтронным излучением реактора наиболее подверженным радиационным воздействиям является материал n -типа проводимости. В аналогичных условиях облучения p -Si более стабилен [33]. В надпороговой области энергий наблюдаемую зависимость от типа проводимости связывают с зависимостью диффузионно-контролируемых

процессов образования комплексов, включающих одну из компонент пары Френкеля.

Температурная зависимость. При ионизационном механизме дефектообразования имеет место характерная зависимость скорости накопления дефектов от температуры облучения. Сечение ионизации глубоких электронных оболочек не зависит от температуры облучения. Однако время релаксации этого возбужденного состояния зависит от температуры, поскольку в нейтрализации многократно заряженного атома могут участвовать свободные электроны. При дальнейшем повышении температуры над процессом накопления первичных дефектов начинает преобладать процесс их рекомбинации, что приводит к температурной зависимости скорости накопления дефектов, проходящей через максимум.

Авторами [23] была измерена температурная зависимость параметра $\varphi = \Delta R / (R_0 \Phi)$. $T_{\text{обл}}$ менялась в интервале от 90 до 380 К (рис. 4.22). Вакуум $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Максимум кривой $\varphi = f(T_{\text{обл}})$ расположен в области температур 140—200 К.

В опытах по измерению радиационного эффекта использовались кристаллы *n*-Si и *p*-Si с аналогичными параметрами по плотности дислокаций, геометрии облучения, удельному сопротивлению, кристаллографической ориентации и т. д. Кристаллы облучались электронами с энергией 100 кэВ при плотности потока 2 мкА/см² (микроскоп УЭМВ-100, вакуум 10^{-5} мм рт. ст.). Параметр φ

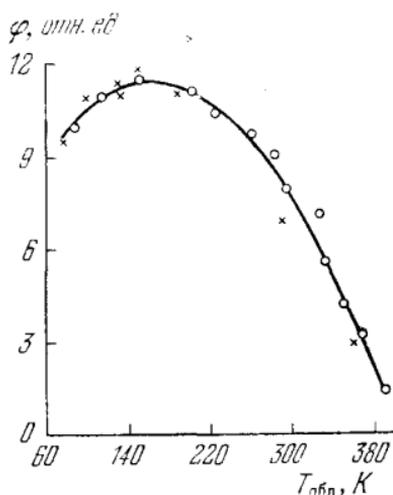


Рис. 4.22. Температурная зависимость радиационного дефектообразования в *p*-Si: кружки — облучение 16 кэВ электронами, $I = 3,4 \cdot 10^{14}$ см⁻² · с⁻¹; крестики — облучение 100 кэВ электронами, $I = 6,8 \cdot 10^{14}$ см⁻² · с⁻¹, $T_{\text{обл}}$ в каждой точке 60 мин., $T_{\text{изм}} = 90$ К [23].

(в относительных единицах) был равен 260, 280 и 200 для температур 100, 150 и 250 К соответственно для *p*-Si и 16, 14 и 8,4 К для *n*-Si. При $T_{\text{обл}} = 360$ К $\varphi = 85$ для *p*-Si и 2 для *n*-Si. При $T_{\text{обл}} = 400$ К изменения свойств

четырёхзондовым компенсационным методом измерения проводимости не регистрируются [24, 25].

Экстремальная зависимость скорости радиационного дефектообразования от температуры наблюдалась в [46, 47] при облучении рентгеновскими квантами кристаллов

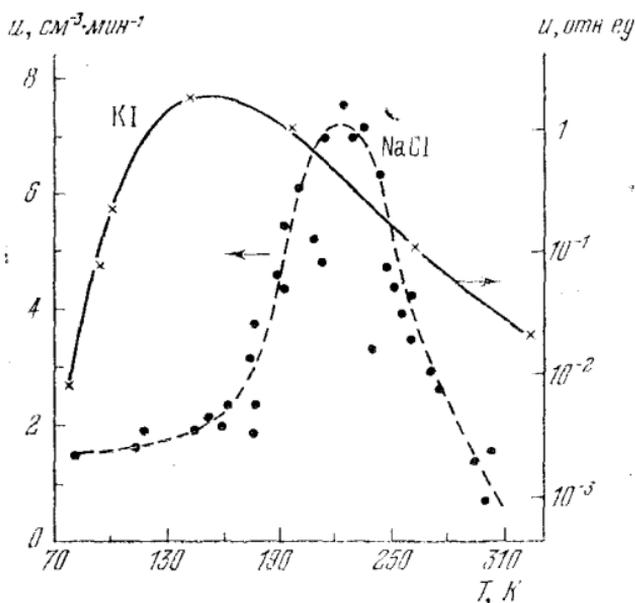


Рис. 4.23. Температурная зависимость скорости и образования F -центров в NaCl [47] и KI [46].

KI [46] и NaCl [47]. Максимум кривой температурной зависимости (рис. 4.23) в этих кристаллах находится при $T_{\text{обл}} = 220$ К для NaCl и 150 К для KI . Температурная зависимость объяснялась процессами автолокализации и делокализации экситонов, инициирующих образование F -центров.

Температурная зависимость скорости накопления радиационных дефектов в Si , облучаемом частицами высоких энергий, изучена рядом авторов [32, 48, 49]. Установлено, что температура облучения оказывает существенное влияние на кинетику процесса радиационного дефектообразования, которое проявляется различно и определяется температурной зависимостью процессов отжига первичных дефектов, образования и диссоциации комплексов, состоящих из первичных дефектов и примесных атомов.

В работах [32, 38] отмечено монотонное убывание скорости накопления радиационных нарушений в Si при облучении кристаллов электронами с энергией 1 МэВ или гамма-лучами при понижении температуры облучения от 300 до 77 К. Воздействие высокоэнергетических электронов (45 МэВ) или нейтронов реактора в соответствии с [49] вызывает дефектообразование, не зависящее от температуры облучения в указанном интервале. Сравнение допороговых и надпороговых эффектов показывает, таким образом, что в первом случае имеет место характерная для пониженного механизма радиационного дефектообразования зависимость от температуры облучения.

§ 3. Взаимодействие радиационных дефектов с примесями

Связь допорогового эффекта с генерацией дефектов структуры подтверждается характером взаимодействия первичных дефектов с атомами примеси (см. гл. 5). Установлено, что примеси In, Rh, Au, Li в Si, мигрируя по кристаллу, взаимодействуют с неравновесными вакансиями. Концентрация вакансий менялась путем изменения температуры облучения. Пластины с поверхностным источником примеси In, Rh, Au и других элементов облучались мягкими рентгеновскими квантами или электронами с энергией 100 кэВ. С ростом температуры от 80 до 400 К коэффициент диффузии In в Si уменьшался. При этом температурная зависимость коэффициента диффузии In повторяла аналогичную зависимость скорости генерации допороговых радиационных дефектов [1, 28, 29, 50, 51].

Кинетические кривые изохронного отжига в исследованном интервале температур (см. рис. 4.20 и 4.21) свидетельствуют о доминирующем влиянии на скорость накопления радиационных дефектов процессов отжига допороговых пар Френкеля. Наложение этого процесса на диффузионный перенос примеси приводит к замедлению с ростом температуры облучения миграции In, который по кристаллу перемещается с участием неравновесных вакансий.

Для Au, Rh в этих условиях эксперимента были получены результаты, указывающие, что радиационные де-

фекты способствуют замедлению миграции. Вероятно, это вызвано связыванием Au, Rh в малоподвижные комплексы (типа Au—V) и выходом из участия в диффузионном переносе. Взаимодействие примесей In, Au, Rh с радиационными дефектами в процессе облучения рентгеновскими квантами сопровождается введением в запрещенную зону кремния новых энергетических уровней, которые соответствуют примесям Au, Rh и In и поведение которых аналогично поведению этих примесей, введенных в Si при термической диффузии.

Авторами [28] рассмотрено влияние легирующей примеси на процессы образования и отжига первичных дефектов. В образцах, легированных бором (от 10^{13} до 10^{16} см $^{-3}$) или алюминием (10^{15} см $^{-3}$, плотность дислокаций подобрана приблизительно равной 10^4 см $^{-2}$), при облучении электронами наблюдалось значительное уменьшение концентрации дырок и слабое уменьшение их подвижности (см. рис. 4.10). Этот радиационный эффект аналогичен наблюдаемому при воздействии рентгеновскими квантами [28].

Как следует из рис. 4.9, параметр $\Delta R/R_0$ возрастает с увеличением концентрации дырок вплоть до 10^{16} см $^{-3}$. Характер изменения сопротивления при облучении не зависит от вида легирующей примеси III группы (Al, B) при одинаковой исходной концентрации дырок. В *n*-Si скорость наведения эффекта ϕ возрастает с увеличением удельного сопротивления.

Влияние типа проводимости и исходного уровня легирования Si на дефектообразование, по мнению авторов, свидетельствует о важной роли зарядового состояния дефектов.

Влияние примесей Li и Zn на кинетику образования и отжига радиационных дефектов в Si изучено авторами [28]. Пластины, легированные Li или Zn, облучались рентгеновскими квантами. При этом имело место существенное уменьшение (в два раза) скорости введения и предельной концентрации дефектов, компенсирующих проводимость Si. Особенно этот эффект выражен при облучении Si электронами с энергией 100 кэВ. В облученных пластинах радиационные изменения проводимости были значительно меньше, чем в контрольном или облученном рентгеновскими квантами Si.

Исследование изохронного отжига кристаллов, легированных Li и облученных электронами, показало, что радиационные дефекты в такого типа обработанном материале обладают повышенной термической устойчивостью. Стадия отжига (150—200 К), обусловленная миграцией нейтральной вакансии, в них не была обнаружена (см. рис. 4.21).

В области температур 300—500 К отжигаются 90% радиационных дефектов. Энергия активации отжига для этой стадии равна 1,2 эВ, и она значительно отличается от энергии активации контрольного образца, равной 0,66 эВ. Изохронный отжиг указывает на активное взаимодействие Li с вакансиями (путем образования комплекса $(V + Li)$), в результате чего ослабевает процесс радиационного дефектообразования и исчезает стадия отжига, обусловленная миграцией моновакансий.

Отметим, что эти данные согласуются с результатами других авторов, обнаруживших, что Li, взаимодействуя с первичными радиационными дефектами, обеспечивает высокую радиационную устойчивость Si к воздействию высокоэнергетического излучения [32].

Изменение проводимости Si, связанное с пространственной локализацией и диффузионным расползанием «дефектного слоя», исследовано авторами [1, 25]. Радиационные изменения темновой проводимости объяснены представлениями о стимулированной излучением миграции радиационных дефектов.

В опытах (рис. 4.24) образцы облучались через непрозрачные маски (рис. 4.25) электронами с энергией 100 кэВ. Сопротивление измерялось после прекращения облучения четырехэлектродным компенсационным методом [21]. Исследовалась долговременная вариация проводимости при облучении по схеме рис. 4.25. Кривая 1 рис. 4.24 соответствует облучению без наложения масок аналогично кривым рис. 4.12. При наличии зазора между контактами и облучаемой электронами областью кристалла, равной 100 мкм (облучение с масками), радиационный эффект имеет малую величину (см. кривую 2 рис. 4.24). Для его усиления необходимо было продолжить облучение в течение многих часов (кривые 2 и 3 рис. 4.24). Следовательно, для сравнительно быстрого насыщения дозовой зависимости существенно равномер-

ное облучение всей поверхности, включая и участки кристалла, прилегающие к краям электродов [1, 25].

Подобную картину радиационных изменений в кристаллах CdS и CsI наблюдали авторы [52]. Долговременные вариации проводимости были зарегистрированы, когда кристаллы CdS и CsI локально облучались в средней части узким пучком рентгеновских квантов. Активация

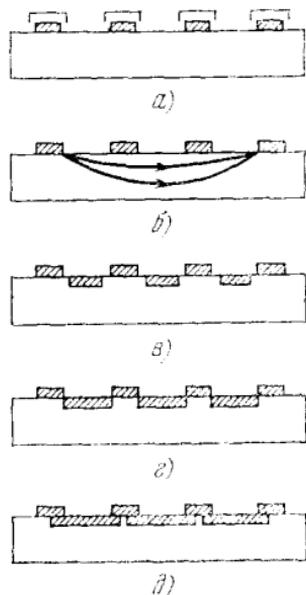


Рис. 4.25. Геометрия расположения непрозрачных масок (а), силовых линий (б) и модифицированного облучением слоя (в, г, д) [21].

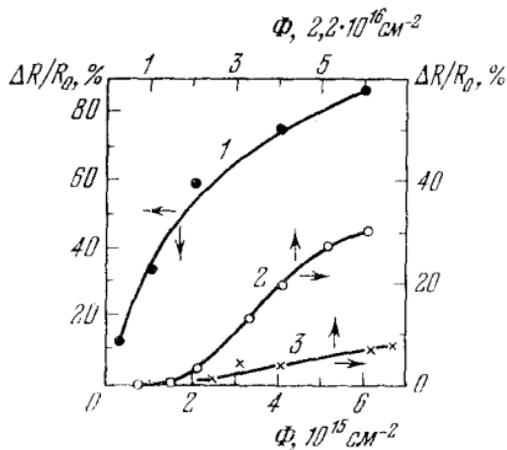


Рис. 4.24. Изменение темнового сопротивления *p*-Si при облучении электродными. $E_0 = 100$ кэВ, $I = 1,8 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$.с $^{-1}$, $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 90$ К. Кривые: 1 — облучение без маски, 2 и 3 — зазор между электродами и облучаемой областью равен 100 мкм (2) или 300 мкм (3) с обеих сторон (см.рис. 4.25). Во время измерения электронный пучок выключался [1, 25].

и дезактивация проводимости связаны с процессами генерации и миграции в них радиационных дефектов структуры.

Использованный в [21] четырехэлектродный компенсационный метод способен зарегистрировать появление высокоомного участка в результате облучения только в том случае, если он расположен в приконтактной и подконтактной областях кристалла (см. рис. 4.25, г, д). Высокоомные участки, локализованные в областях между контактами (см. рис. 4.25, в) в условиях опыта (см. рис. 4.24, кривые 2 и 3), не могли оказать влияния на

величнпу измеряемого сопротивления, что связано с характером распределения силовых линий в геометрии облучения (рис. 4.25, б).

В случае расположения «дефектной области» между электродами (как это показано на рис. 4.25, в) четырех-электродный метод не чувствует связанного с этим участком изменения $\Delta R/R_0$, так как здесь имеет место параллельное включение больших сопротивлений, не оказывающее измеримого влияния на суммарное сопротивление образца. Следовательно, для объяснения результатов с облучением через маски (см. кривые 2 и 3 рис. 4.24) необходимо допустить проникновение созданной облучением высокоомной области в соседние участки и далее под контакты (рис. 4.25, г, д), т. е. допустить возможность низкотемпературной ($T_{\text{обл}} = 90 \text{ K}$) диффузии радиационных дефектов в подконтактную необлучаемую область кристалла.

Коэффициент диффузии радиационных дефектов качественно может быть оценен, если исходить из предположения, что а) диффузионный пробег активных центров, вызывающих возрастание сопротивления (см. рис. 4.24, кривая 2), равен 100 мкм; б) за время облучения 10^4 с наводится радиационный эффект величиной $\Delta R/R_0 = 30\%$. При облучении кристалла без масок эта величина достигается за время, равное приблизительно 100 с; в) справедливо предположение, что концентрационный профиль распределения дефектов описывается функцией ошибок. В этом случае коэффициент диффузии равен $D = x^2/4t \approx 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ [41].

В работах [41, 42] проведено сравнение результатов измерений катодопроводимости Si-пластин [41, 42] с радиационными изменениями темнового сопротивления кристаллов, предварительно облученных электронами до пороговых энергий [21—25]. Основываясь на том, что вариация проводимости в первом случае (кривые 3—5 рис. 4.26) обусловлена процессами десорбции газов, а не радиационным дефектообразованием, авторы [41, 42] сделали вывод об отсутствии радиационного дефектообразования в Si, в отличие от авторов [21—25].

Рассмотрим эти результаты. В [41, 42] исследовались монокристаллы и эпитаксиальные пленки *n*-Si и *p*-Si ($\rho \approx 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Облучение электронами с энергией от

1,4 до 20 кэВ проводилось в вакууме $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. при 300 К. Использовались импульсный (длительностью 80 нс, Φ от $4 \cdot 10^4$ до 10^9 см $^{-2}$) и стационарный ($I = 1,8 \cdot 10^{12}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$) режимы облучения.

В первом случае измерялась кинетика релаксации наведенной проводимости. Дозовая зависимость катодопроводимости в стационарном режиме облучения приведена

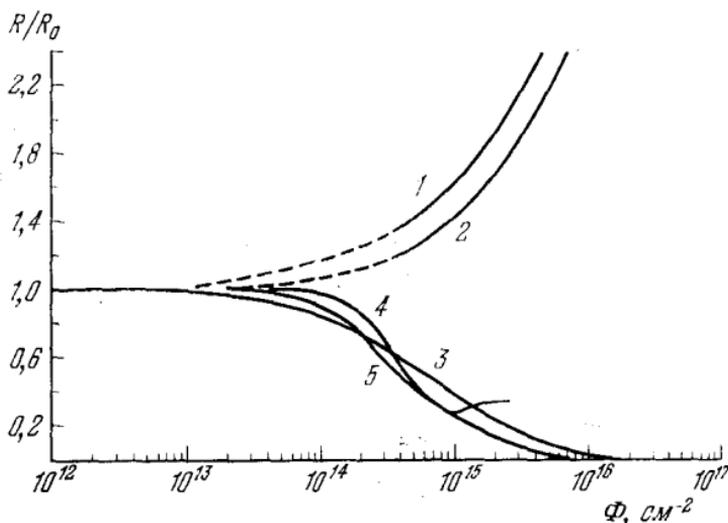


Рис. 4.26. Дозовая зависимость относительного изменения сопротивления *p*-Si. Кривые: 1 и 2 — результаты авторов [21—25], 3—5 — авторов [41, 42]. Для получения значений Φ , соответствующих разным кривым, необходимо умножить цифры по оси абсцисс на 0,388 (4); 2,38 (1, 2); 2,85 (5) и 1 (3).

на рис. 4.27. Кривые соответствуют подпучковой проводимости Si. Характерные особенности радиационных изменений R/R_0 указывают, что допороговые эффекты вызваны радиационной десорбцией под электронной бомбардировкой и замедленной в высоком вакууме адсорбцией. Спад и выход на насыщение кривой катодопроводимости (см. рис. 4.27) с ростом интегрального потока частиц связаны с постепенным опустошением центров сорбции [41, 42].

Долговременные вариации проводимости после выключения пучка электронов (отжиг при $T_{отж} = 300$ К) описывают кинетику адсорбции, которая существенно замедлена в среде с высоким вакуумом ($\approx 5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.). В экспериментах [41, 42] и [21—25] изучались разные эффекты: пострadiационные изменения темного

сопротивления и катодопроводимость. Отметим, что в этих экспериментах существенно различны плотность потока частиц и интегральная доза облучения.

В целях исключения вклада контактных явлений в катодопроводимость в работах [41, 42] образцы облучались с масками. Геометрия расположения пучка показана

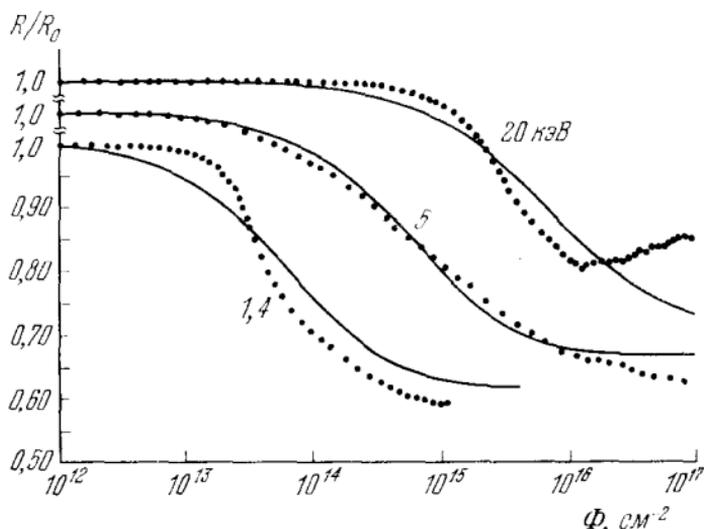


Рис. 4.27. Дозовая зависимость катодопроводимости p -Si. Цифры на кривых указывают энергию электронов. Толщина эпитаксиального слоя $d \approx 4,5$ мкм, $\rho = 1,14$ Ом·см, $I = 3 \cdot 10^{-6}$ А/см², $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 300$ К. Сплошные линии — теоретический расчет, точки — экспериментальные данные [42].

на рис. 4.28. Зазор между облучаемым участком и электродами с обеих сторон пучка составляет примерно по 0,7—1 мм. Согласно [1, 25] расплывание «дефектной области» в необлучаемые участки при столь большом зазоре должно длиться в течение времени, значительно

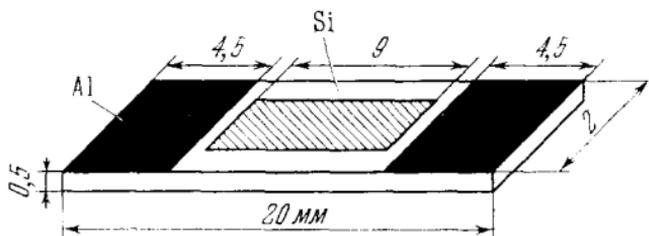


Рис. 4.28. Схема облучения в опытах [42]. Штрихованная область — облучаемый участок кристалла, черные участки — электроды.

превышающем экспозицию облучения для эксперимента [42]. Время диффузии радиационных дефектов, равное

времени накопления дозы $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при $I = 1,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, было недостаточным для обнаружения вклада в катодопроводимость относительного изменения темнового сопротивления образцов.

В предположении, что в условиях опытов [41] и [24] имеют место приблизительно одинаковые скорости расползания «дефектной области», была проведена оценка [1] необходимого времени облучения в [41] для достижения соизмеримого с [24] эффекта. Отношение диффузионных времен:

$$t_2/t_1 = x_2^2/x_1^2.$$

В [24] величина $x_1 \approx 100 \text{ мкм}$. При этом эффект изменения $\Delta R/R_0$ начинает проявляться при $\Phi \geq 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В условиях [41, 42] $x_2 \approx 1 \text{ мм}$. Следовательно, $t_2 \approx 100 t_1$. При одинаковых плотностях потоков электронов (т. е. равных значениях коэффициентов диффузии) время облучения, необходимое для расползания «дефектной области» в подконтактные участки кристалла для $x_2 \approx 1 \text{ мм}$, равно времени облучения интегральным потоком $\Phi \geq 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

Температура облучения также не была одинаковой. С ростом температуры допороговый эффект существенно подавлялся [23], и поэтому авторы работали при $T_{\text{обл}} = 90 \text{ К}$ (см. рис. 4.22). Что касается [41, 42], то здесь Si облучали при $T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$. При этих температурах скорость введения дефектов мала. Различия в плотности потоков, температуре облучения, геометрии расположения облучаемого участка между электродами и природе измеряемого эффекта в [41, 42] и [21—25] не позволяют провести сравнительный их анализ [1].

Необходимо отметить, что особенности допорогового дефектообразования в ряде случаев затрудняют его обнаружение. Образующиеся в соответствии с допороговыми механизмами дефекты могут отличаться от таковых для ударного механизма своеобразной конфигурацией соседних химических связей [53] и поэтому не проявляются, например, в спектрах электронного парамагнитного резонанса.

Как уже упоминалось выше, при облучении электронами важное значение имеет геометрия опыта, поскольку результирующий радиационный эффект оказывается за-

впящим от пространственной локализации нарушений [1]. Необходимо также учитывать возможное положение на допороговое дефектообразование стимулированной излучением диффузии атомов материала контактов [50, 51] и радиационной адгезии [54]. В экспериментах, поставленных с целью изучения допороговых радиационных эффектов, эти факторы необходимо учитывать.

Согласно [34] допороговые радиационные дефекты в Si не регистрируются методом ЭПР. Авторы [34] исходили из представлений об участии компоненты пары Френкеля в образовании А-центров (комплекс $(V + O)$), регистрируемых в ЭПР. При этом предполагалось, что простейшие радиационные дефекты имеют аналогичную природу в случае облучения высокоэнергетическими и низкоэнергетическими частицами.

Была исследована кинетика образования А-центров в широком энергетическом интервале. Кремний облучали электронами (ток пучка $0,5 \text{ мкА/см}^2$) при температурах смеси сухого льда с ацетоном, кипящей воды, при комнатной температуре и 480°C . $T_{\text{изм}}$ равнялась 77 К, а чувствительность спектрометра $10 \text{ спин}/(\text{г} \cdot \text{с})$.

Было найдено значение пороговой энергии электронов $E_m = 215 \text{ кэВ}$ ($E_d = 20,4 \text{ эВ}$). При энергиях электронов ниже пороговой А-центры не были обнаружены даже при дозах облучения, значительно превышающих дозу, указанную на кривых рис. 4.8 и 4.12. С ростом температуры облучения наблюдалось уменьшение порогового значения энергии (рис. 4.29). Однако и при 77 К для энергий электронов ниже пороговой изменения в ЭПР спектре в области соответствующих А-центру частот не были зарегистрированы [55].

Аналогичные результаты опубликованы в работе [42]. Возможной причиной отсутствия эффекта может быть малая концентрация А-центров в тонком слое, пронизываемом низкоэнергетическими электронами (малые пробеги частиц). Главная причина, вероятно, заключена в специфике природы допороговых дефектов структуры, так как допороговые пары Френкеля в силу специфики механизмов по своей конфигурации, устойчивости к распаду и кинетике отжига отличаются от возникающих в соответствии с упругим механизмом дефектообразования простейших дефектов (см. гл. 3).

Изложенные выше результаты указывают, что в алмазных полупроводниках с валентными связями (Si, Ge) возможны существенные радиационные изменения свойств в области энергий воздействующего излучения ниже пороговой для упругого механизма радиационного дефектообразования.

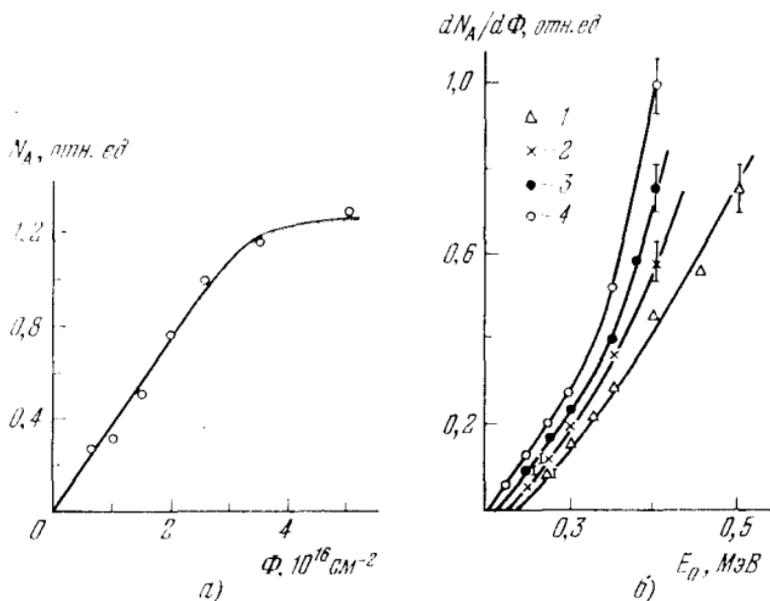


Рис. 4.29. Зависимость скорости образования А-центров в *n*-Si: а) от дозы ($E_0=800$ кэВ, $I=1$ мкА/см²), б) от энергии электронов. $T_{\text{обл}}$: 1) 373, 2) 300, 3) 195, 4) 77 К [55].

Допороговый радиационный эффект в определенных условиях эксперимента соизмерим с надпороговым и характеризуется рядом общих закономерностей. Наряду с этим в допороговой области энергий имеются специфические особенности, такие, как зависимость от энергии, температуры, типа проводимости и уровня легирования материала.

Энергетическая зависимость скорости введения допорогового эффекта определяется энергетической зависимостью сечения ионизации глубокой внутренней оболочки атома Si или Ge. Отсюда следует связь допорогового эффекта с ионизационным механизмом радиационного дефектообразования типа Варли [57].

С позиции ионизационного механизма результаты авторов [10, 37, 38] можно интерпретировать непротиворе-

Таблица 4.3
Возможные значения E_d и E_m (в эВ)

Кристаллы	Смещенный атом	Ширина запрещенной зоны, эВ	Пороговая энергия электронов E_m при механизме смещения				
			упругом	неупругом типа Варли	экситонном	электронно-дырочных пар	электронном
Ge	Ge	0,72	$(355-380) \cdot 10^{-3}$	$\sim 40 \cdot 10^{-3}$			
Si	Si	1,12	145—173	~ 6			
CdS	Cd		290				
	S		115				
NaCl	Cl	8,1	290—320	8	$7,8 \cdot 10^{-3}$	8,7	6,3

Кристаллы	Смещенный атом	Ширина запрещенной зоны, эВ	Энергия смещения E_d при механизме				
			упругом	неупругом типа Варли	экситонном	электронно-дырочных пар	электронном
Ge	Ge	0,72	14,5	10			
Si	Si	1,12	12,9—15,8	8—10			
CdS	Cd		7,3				
	S		8,7	3—8			
NaCl	Cl	8,1	7—8		7,8	8,7	6,3

Примечание. $E_d = (2,7-3) E_K$, где E_K — энергия ионизации K -оболочки.

чиво. Согласно этому механизму для Ge кривая энергетической зависимости должна описываться функцией сечения ионизации K - или L -оболочек с максимумом в области энергий 33,3 кэВ (в случае ионизации K -оболочки, $E_K = 11,1$ кэВ) и 3,75 кэВ, когда ионизируется L -оболочка ($E_L = 1,25$ кэВ).

Приведенная на рис. 4.3 и 4.16 [38] энергетическая зависимость соответствует ионизации K - и L -оболочек

атома Ge. Однако пороговые значения энергии электронов и энергии «наиболее эффективно понижающих электронов» несколько отличаются от предсказываемых понижающим механизмом. Как и в случае кремния, это различие может быть связано с пространственным распределением электронов с энергией $3E_L$, энергетической зависимостью сечения дефектообразования таких электронов, пространственной локализацией радиационных дефектов и стимулированной излучением их миграцией.

Обнаружение в полупроводниках механизма, предложенного Варли для ЩГК, оказалось возможным в связи с тем, что в них ширина запрещенной зоны (в отличие от ЩГК) меньше E_d (табл. 4.3). В результате этого оптические возбуждения электронной подсистемы Si, Ge, CdS и InSb и других кристаллов оказались неконкурентоспособными в смысле эффективности радиационного дефектообразования в сравнении с процессами понижения глубоких атомных оболочек. В ЩГК, где ширина запрещенной зоны больше энергии смещения атома в междоузлии (см. табл. 4.3), экспериментальное обнаружение механизма Варли затруднено в связи с сильным фоном механизмов: экситонного, электроно-дырочных пар и других (см. гл. 2).

ГЛАВА 5

ДОПОРОГОВОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 1. Образование и миграция радиационных дефектов в CdS

В бинарных кристаллах радиационное дефектообразование неразрывно связано с низкотемпературной миграцией атомов компонентов. В связи с этим при регистрации радиационного эффекта необходимо параллельное изучение диффузии элементарных дефектов. Раздельно эти процессы рассматривать можно лишь условно [1].

В CdS допороговые*) радиационные эффекты были обнаружены в 1949—1950 гг. [1, 2]. Фасбендером было указано на возможность применения кристаллов для регистрации рентгеновского излучения в области K -края поглощения S и Cd. Иницированную рентгеновскими квантами проводимость CdS исследовали Свешников с сотрудниками, Джонсон, Симпс и др. Было обнаружено, что при длительной эксплуатации кристаллы проявляют нестабильность параметров: необратимо меняются электрические свойства, увеличиваются статические шумы, нарушается стабильность детектора. Однако радиационные изменения свойств (вызванные излучением допороговой энергии) здесь еще не объяснены генерацией и миграцией в CdS дефектов структуры [1].

Впервые допороговое радиационное дефектообразование и низкотемпературная атомная миграция в полупроводниках были обоснованы в работах Стародубцева и

*) Пороговые значения электронов, смещающих атомы S и Cd в CdS по механизму упругого удара, равны $E_m = 115$ и 290 кэВ. Этим энергиям соответствуют значения для энергии смещения S и Cd, равные $E_d = 8,7$ и $7,3$ эВ соответственно [1].

Ниязовой [3, 4]. Свои результаты по исследованию долговременной вариации проводимости CdS при локальном облучении его мягкими рентгеновскими квантами они объяснили на основе представлений об образовании смещенных в междоузлия атомов серы и вакансий серы (очувствляющие центры) и их миграцией в соседние с облучаемым участки. Детальное описание модели содержится в работе [5].

Калп и Келлей [6, 7] наблюдали значительные изменения оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов CdS при облучении электронами с энергией много ниже пороговой. Однако результаты свои они объяснили увлечением атомов S и Cd электронным «ветром» (см. гл. 6).

В 1960—1970 гг. имело место интенсивное исследование допорогового дефектообразования и миграции простейших дефектов в CdS. Стародубцев, Ниязова, Канеев, Ниязов, Маннанова и др. [8—14] установили, что при воздействии излучений малых энергий:

1) в CdS возникают радиационные дефекты типа смещенных в междоузлия атомов S и Cd и их вакансий; дефекты такого типа образуются как в допороговой области энергий, так и при облучении частицами высоких энергий;

2) смещенные атомы S и Cd перемещаются в объеме CdS на значительные расстояния;

3) элементарные акты образования и миграции дефектов связаны с процессами возбуждения электронной подсистемы кристалла;

4) генерация и диффузия дефектов приводят к необратимым изменениям электрических, фотоэлектрических, оптических и других свойств кристаллов;

5) наблюдается радиационная порча фотосопротивлений и деградация CdS-резонаторов, работающих в режиме накачки электронами допороговых энергий.

Выводы о допороговом радиационном дефектообразовании были сделаны на основе экспериментальных данных, полученных независимыми методами. Применялись прямые методы измерения диффузионного переноса S или Cd, а также полупроводниковые методы регистрации диффузионно-контролируемых реакций в материалах и приборах. Использовались методы нейтронно-активационного анализа, радиоактивных изотопов, электронной микроскопии в режиме реплик и на просвет, манометриче-

ский и масс-спектральный анализы, химические методы регистрации компонента, измерения фотопроводимости, темнового сопротивления, термостимулированной проводимости, оптических спектров поглощения, излучения и отражения. В последние годы процессы образования и миграции атомов в CdS исследовались методами измерения энергетического спектра обратно рассеянных заряженных частиц.

При облучении CdS ионизирующим излучением на его поверхности скапливаются S и Cd [8]. В электронном микроскопе этот эффект обнаруживается по появлению

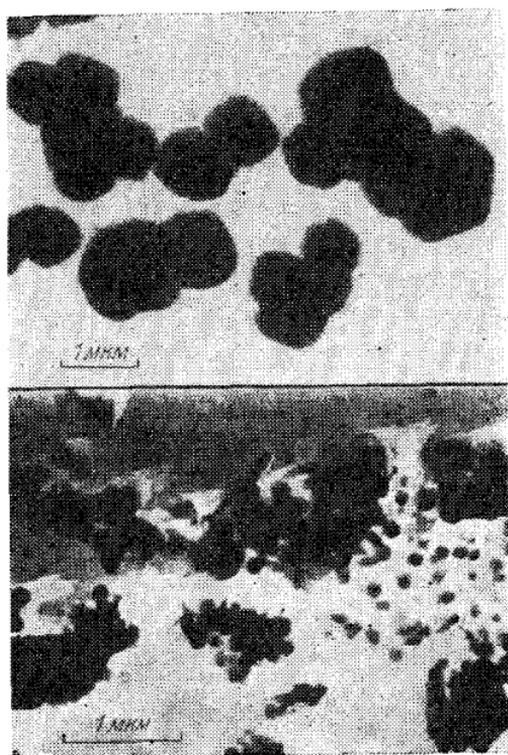


Рис. 5.1. Фрагменты скопления Cd и S на поверхности кристаллов CdS при облучении их рентгеновскими квантами или гамма-лучами ^{60}Co [11].

темных локальных образований, которые с накоплением поглощенной дозы увеличиваются в размерах.

Фрагменты радиационных изменений поверхности приведены на рис. 5.1 и 5.2. Радиационные фигуры

имеют геометрическую форму, соответствующую фигурам химического травления исследуемой кристаллографической плоскости. Места расположения радиолитических компонентов совпадают с областями выхода дислокаций и других более крупных структурных стоков на поверхности [9, 11—14].

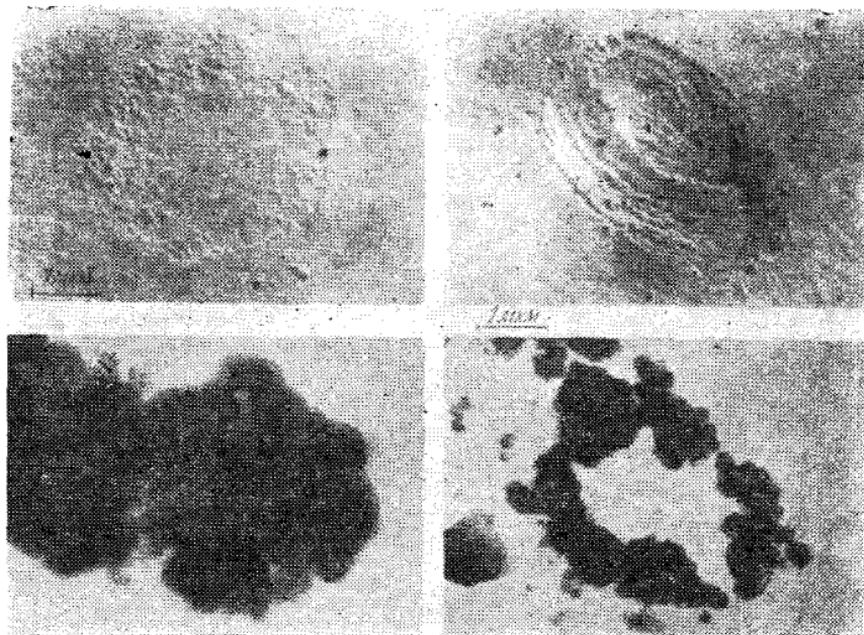


Рис. 5.2. Фигуры химического травления (верхние фотографии) и радиационного декорирования поверхности CdS на кристаллографических плоскостях: а) (0001) и б) (1120) [12].

Кинетика процесса образования и миграции радиолитических S и Cd исследована с помощью электронного микроскопа (УЭМВ-100) в режиме реплики и в режиме па просвет. В [8, 9] показано, что радиационные дефекты скапливаются на поверхности CdS в виде аморфной фазы (см. рис. 5.1, 5.2) или они могут принимать участие в процессе радиационно-стимулированного низкотемпературного роста монокристаллических усевидных образований (рис. 5.3). Размеры выросших кристаллов составляют единицы мкм. Их цвет изменяется от ярко-желтого до темно-бордового.

Наличие Cd в составе этого вещества подтверждено нейтронно-активационным анализом угольных реплик,

снятых с поверхности образцов до и после облучения [11]. Чувствительность метода составляла 10^{-9} г по Cd (см. табл. 6.2) [14]. Наличие серы определялось манометрическим и масс-спектрометрическими методами [10—15]. На рис. 5.4 приведена схема манометрического метода измерения.

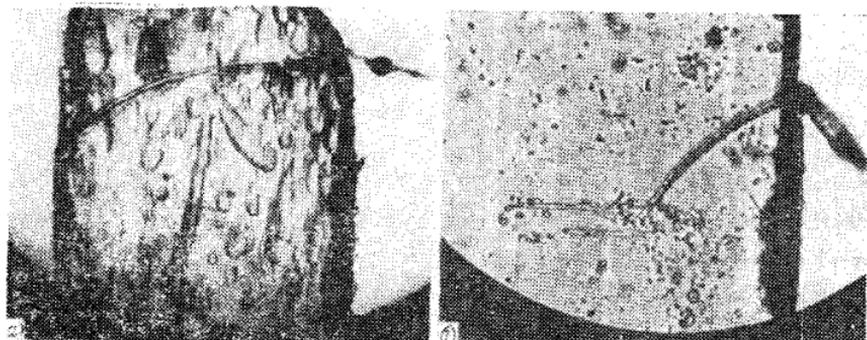


Рис. 5.3. Рост «усов» на линейных структурных дефектах в монокристаллах CdS в процессе облучения: а) на реакторе (50 Мрад, $T_{\text{обл}} = 400\text{K}$), б) при воздействии (одновременном) рентгеновскими лучами (50 кэВ, 100 Р/с, $T_{\text{обл}} = 300\text{K}$) и α -частицами ^{238}Pu , $I = 3 \cdot 10^7 \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Увеличение микроскопа $\times 200$ (а), 700 (б) [8].

Были измерены кинетические кривые диффузии S и Cd. Типичные для этих процессов результаты приведены на рис. 5.5, а (для Cd) и на рис. 5.5, б, 5.6 (для S) [9, 10, 15—18].

Объемность процесса образования и миграции компонентов подтверждается: 1) характерной зависимостью количества вышедших при диффузии S и Cd и скорости их выхода от удельной поверхности CdS (см. рис. 5.6); 2) зависимостью глубины проникновения в объем кристалла S или Cd из поверхностного источника диффузии от времени облучения понижающей радиацией (диффузионного отжига); 3) образованием гроздей, монокристаллических усов и других областей скопления радиолитического Cd и S (рис. 5.3 и 5.7); 4) появлением дендритов, пронизывающих объем кристалла при облучении его большими дозами, а также другими дополнительными данными.

Концентрационные кривые накопления Cd на стороне, противоположной облучаемой α -частицами (см. рис. 5.7),

в зависимости от времени облучения (рис. 5.8) были использованы для оценки коэффициента диффузии Cd в CdS. Кривая 1 рис. 5.8 описывается функцией $C(x, t) = C_0(1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}))$. В области точки перегиба этой кривой было получено значение коэффициента диффузии, равное $D = d^2/2t$, где t — время от начала диффузии до

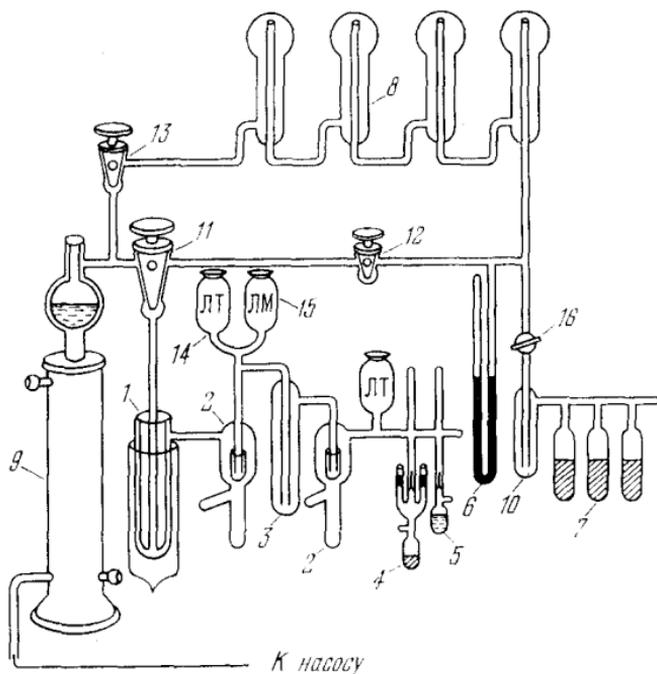
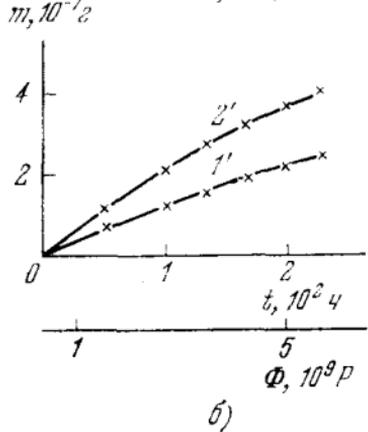
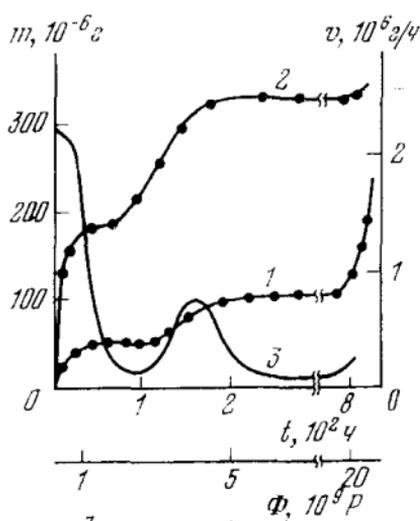
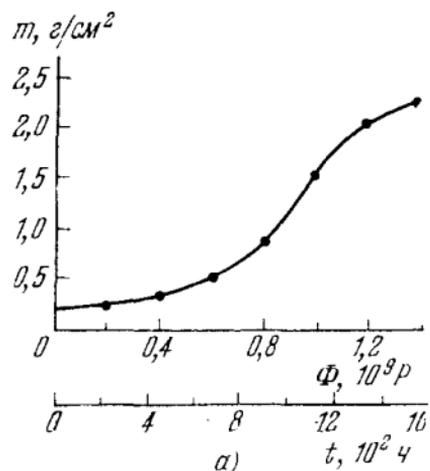


Рис. 5.4. Схема манометрической установки для количественного определения серы в виде сернистого газа [10]: 1 — ловушка дьюара, 2 — высоковакуумные затворы, 3 — ловушка для вымораживания сернистого газа, 4 — ампула с навеской сульфида кадмия, 5 — ампула с раствором щелочи ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-4}$ г/мл), 6 — U-образный манометр, 7 — ампула с марганцево-кислым калием, 8 — сосуды для хранения кислорода, 9 — ртутно-диффузионный насос ДРН-50, 10 — ловушка-осушитель, 11, 12, 13, 16 — вакуумные краны, 14, 15 — измерительные лампы.

момента, соответствующего точке перегиба на кривой 1. Подстановка в формулу значений $d \approx 100$ мкм и $t \approx 10^6 - 10^7$ с дает для коэффициента низкотемпературной диффузии значение $10^{-12} - 10^{-11}$ см²/с, которое соответствует коэффициентам термической диффузии Cd в CdS при температуре 800–900 К [19].

Авторами [14–18] установлена идентичность радиационного эффекта при облучении гамма-лучами ⁶⁰Co,



б)

Рис. 5.5. а). Зависимость массы Cd, скопившегося на поверхности кристалла CdS от дозы Φ излучения кобальтового источника [14]. б). Зависимость массы S, скопившейся на поверхности CdS от времени облучения гамма-квантами ^{60}Co ($I=7000 \text{ P/c}, T_{\text{обл}} = 350\text{K}$. Кривые 1, 2 — до, 1', 2' — после прогрева CdS в парах S. 1 и 1' — исходный образец, 2 и 2' — предварительно облученный на реакторе ВВР — С в течение 50 ч; кривая 3 — изменение скорости выхода S в исходном материале (правая ось ординат) [15, 10].

мягкими рентгеновскими квантами, низкоэнергетическими электронами и гамма-нейтроновым излучением реактора. Излучения разного рода и энергии приводят к аналогичным изменениям свойств кристалла. При эквивалентной поглощенной дозе на начальном этапе облучения наблюдаемые эффекты могут быть соизмеримы. Для реактора

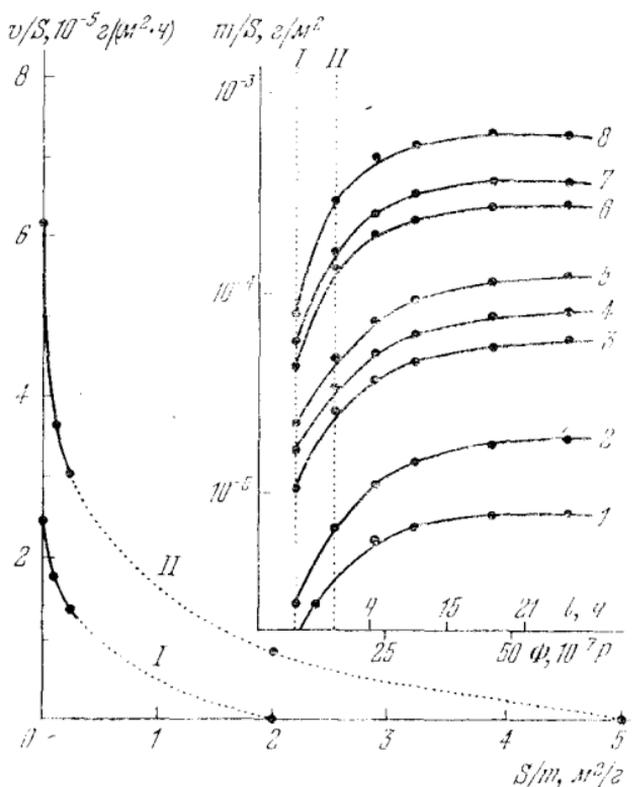


Рис. 5.6. Влияние предварительной обработки CdS на кинетику выхода серы при облучении гамма-квантами ^{60}Co ($I=7000 \text{ P/c}$, $T=350 \text{ K}$). 1 и 2 — CdS поликристаллический, марки «особо-чистый» (1) и «люминофорный» со значительным содержанием свободных Cd, S и других примесей (2). Удельная поверхность образцов $S=5$ (1) и $2 \text{ m}^2/\text{г}$ (2). 3 и 5 — CdS марки «люминофорный», предварительно облученный на реакторе (50 ч (3) и 100 ч (5)). $I = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, по тепловым нейтронам, $T_{\text{обл}} = 400 \text{ K}$. 4 — CdS, прогретый при $T_{\text{отж}} = 770 \text{ K}$ в течение 500 ч. Кривые 6, 7 и 8 — монокристаллы CdS, выращенные из царовой фазы по методу Фрерихса, $S = 0,22$ (6), $0,07$ (7) и $0,02 \text{ m}^2/\text{г}$ (8). Кривые I и II — зависимость скорости выхода серы (левая ось ординат) от единичной поверхности навески S/m , m — масса образца. Кривые I и II построены на начальном (I) и восходящем (II) участках кривых 1—8 [10, 16].

при больших потоках нейтронов (10^{19} см^{-2}) кристаллы становятся хрупкими, приобретают мозаичную структуру и легко разрушаются.

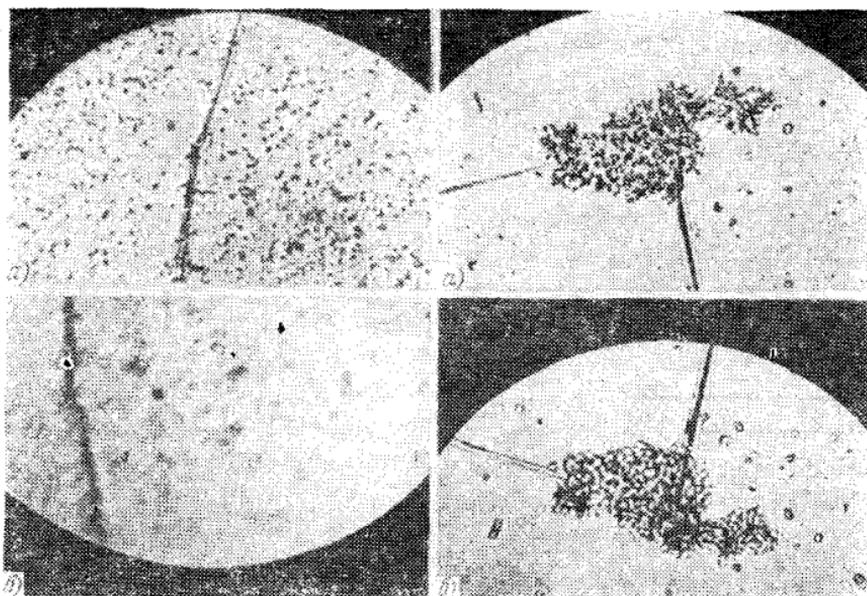


Рис. 5.7. Фотографии двух разных участков поверхности CdS со стороны, облученной рентгеновскими квантами и α -частицами (б), и противоположной (а). Увеличение микроскопа $\times 700$ [9].

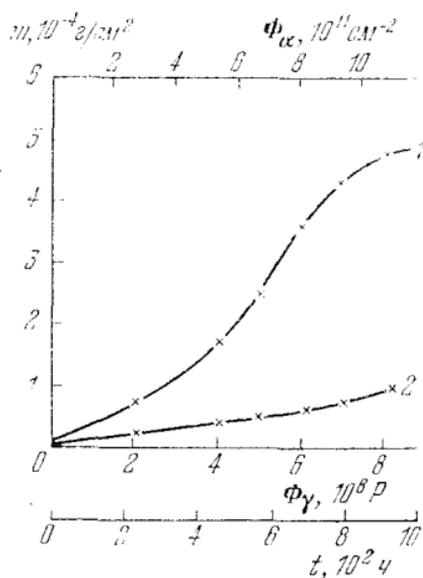


Рис. 5.8. Зависимость массы Cd, скопившегося на поверхности CdS от времени диффузионного отжига. Кривые: 1 — облучение гамма-квантами совместно с α -частицами, 2 — только гамма-квантами [14].

При объяснении данных эксперимента авторы [14, 15] предположили, что в CdS реализуется модифицированный механизм Варли [20]. Это означает, что при многократной ионизации аниона через оже-каскад могут выйти в междоузлия атомы S и Cd. Ионизационный механизм предполагает образование радиолитической S. Следовательно, экспериментальное доказательство допорогового радиационного дефектообразования (ДРДО) и идентификация механизма Варли требовали обнаружения радиолитической S. Эта задача была решена авторами [15—17]. S регистрировалась манометрическим методом, который контролировался масс-спектрометрическим анализом газа на содержание SO₂ (ИПДО-1). Количество сернистого газа определялось по падению давления в известном объеме и химическими методами [10].

Измерительная часть прибора (см. рис. 5.4; 1, 2, 3), использованного в манометрическом методе исследования, была изготовлена из кварца для быстрого получения вакуума. Кварц-молибденовыми переходами она соединялась с основной вакуумной системой. Ловушка 1 была выполнена так, что обе стенки внутреннего газопровода охлаждались жидким азотом. Это обеспечивало наибольшее вымораживание паров воды, а также CO₂, H₂S и других газов, попадавших в вакуумную систему при напуске воздуха. Сернистый газ количественно улавливался в ловушке 3 и измерялся термопарной лампой 14 в известном объеме между двумя металлическими затворами 2.

Уплотняющей жидкостью в металлических затворах служил эвтектический сплав из галлия, индия и олова в соотношении 4,8:1,9:1 с температурой плавления 5°C. Упругость пара эвтектического сплава при температуре 500°C составляла 10⁻⁸ мм рт. ст. Термопарная лампа ЛТ-2 градуировалась по сернистому газу. Ампулы 4, с помощью которых наблюдалась дозовая зависимость выхода серы, были изготовлены из молибденового стекла и снабжены большим количеством стеклянных перегородок, что исключало влияние окружающей среды при измерении кинетических кривых выхода. Объем ампулы 50—60 см³. Ампула 5 для раствора щелочи была изготовлена также из молибденового стекла и имела одну перегородку.

Кислород получали в ампулах 7 путем термического разложения KMnO₄ в вакууме и хранили в сосудах 8.

Количество кислорода и его расход контролировались U-образным манометром 6. Высокий вакуум 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. создавался ртутно-диффузионным насосом 9 марки ДРН-50.

На установке навеску поликристаллического CdS подвергали термовакuumной обработке при температуре 400—450°C до полного удаления продуктов гажения. Контроль за их удалением осуществлялся манометрической лампой ЛМ-2 в замкнутой системе при температуре 450°C. Для удаления с поверхности следов свободной серы систему с образцом неоднократно промывали кислородом при давлении 1-2 мм рт. ст. и температуре 300°C в общей сложности в течение 30—60 мин. В указанных условиях опыта, как следует из исследований радиационной сорбции кислорода, CdS не адсорбирует кислород и не окисляется [21].

Образец в вакуумированной ампуле со стеклянными перегородками облучали. По мере накопления определенной дозы ампулу подпаивали к системе через перегородку. Систему откачивали до вакуума 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. Перегородка разбивалась и система наполнялась кислородом. Температура поднималась до 300°C и образец прогревался в атмосфере кислорода. Образовавшийся сернистый газ попадал в ловушку 3.

Количество SO_2 определяли манометрическим и химическим методами (табл. 5.1).

В первом случае сернистый газ конденсировался в ловушке, охлаждаемой до $-173^\circ C$. Размораживание и измерение количества SO_2 проводили в известном объеме между двумя металлическими затворами. Чувствительность метода составляла $2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-7}$ г. Погрешность измерений в области предела чувствительности метода была 20%.

В качестве химического был использован метод определения SO_2 с помощью фуксин-формальдегидного и йод-крахмального растворов. Сернистый газ собирался в ампуле со слабым раствором щелочи. Количество растворенного газа определялось по интенсивности окраски фуксин-формальдегидного и йод-крахмального растворов, измеряемой соответственно спектрофотометром для длин волн 563 мкм и фотокалориметром. Погрешность измерений не превышала 20%. Чувствительность фуксин-

Таблица 5.1

Количественное определение серы

Метод измерения	Номер опыта	Оптическая плотность	Давление, мм рт. ст.	Масса серы, 10^{-4} г		Средняя ошибка опыта, %
				взятой для анализа	измеренной	
Химический: индикатор — фуксин-формальдегидный реактив	1	0,278		1,56	1,66	5
	2	0,290		1,60	1,47	5
Манометрический	1		0,362	1,64	1,56	5
	2		0,385	1,60	1,55	5
Химический: индикатор — йод-крахмальный раствор	3	0,064		0,44	0,34	20
	4	0,07		0,45	0,35	20
Манометрический	3		0,062	0,44	0,36	18
	4		0,08	0,45	0,37	18

Примечание. Количество SO_2 вычислялось по формуле $V_0 = 359 \times 10^3 PV/T$, где P — давление сернистого газа (мм рт. ст.), V — объем системы (см^3), T — температура опыта (К), V_0 — количество газа, приведенное к нормальным условиям.

Формальдегидного метода по сере $(1-100) \cdot 10^{-7}$ г/мл. Йод-крахмальным методом удается определять серу до $(0,1-100) \cdot 10^{-7}$ г/мл.

Для определения размера частиц измеряли дисперсный состав исследуемого поликристаллического CdS. Кривая распределения частиц по размерам была получена методом седиментационного анализа.

Удельная поверхность образцов вычислялась из данных, найденных методом седиментационного анализа, и измерялась методом БЭТ. Погрешность измерения не превышала 10%. Оптимальным способом окисления S до SO_2 явилась обработка CdS в замкнутой системе в течение 20—30 мин при температуре 579 К и давлении кислорода 1-2 мм рт. ст.

Этим методом в [15—17] была изучена кинетика термоллиза и радиоллиза CdS. Измерялись зависимости радиоллиза от дозы и мощности потока излучения, от энергии и вида излучения, от температуры облучения и условий синтеза исходного CdS. Из сравнения данных опыта было установлено следующее [10, 15—17]:

1. Радиоллиз CdS наблюдается во всех образцах, характеризующихся различной плотностью биографических несовершенств структуры, и в кристаллах с различными психодными электрическими свойствами. Процесс не зависит от предыстории и способов предварительной обработки материала. Радиоллиз наблюдается для полнокристаллов разных марок и дисперсности, монокристаллов, выращенных с разной концентрацией структурных несовершенств, и других кристаллов.

2. На кинетических кривых радиоллиза (см. рис. 5.5) обнаруживается несколько участков, характеризующихся разной скоростью выхода S. В первом приближении можно выделить три таких участка. Сравнение результатов, полученных на разного типа кристаллах CdS (см. рис. 5.6), позволило предположить существование трех источников, поставляющих S при облучении, так что выход S происходит как бы в три стадии. На первой стадии кинетической кривой образец покидает надстехиометрическая S(Cd), нерегулярно расположенная в кристаллах. На второй стадии проявляется вклад дефектных мест решетки, а на третьей — из объема выходит S, освобождаемая при разрушении самой решетки CdS. Изучение первой стадии радиоллиза позволило получить информацию о механизмах диффузии, изучение второй и третьей стадии — о процессах радиационного дефектообразования и диффузии.

3. Термически стимулированный выход S происходит в две стадии, которые характеризуются разными скоростями диффузии (рис. 5.9). Первая стадия аналогична начальной стадии кинетической кривой радиоллиза (см. рис. 5.5, 5.6), однако на второй стадии скорость выхода S постоянна. Было предположено, что процесс термического разложения CdS, который имеет место и на первой стадии кинетической кривой, подавляется тепловой диффузией, избыточной над стехиометрической S, и затем устанавливается стационарный процесс (вторая стадия).

4. Скорость радиационно-стимулированной диффузии S и суммарное ее количество тем больше, чем больше S содержится в исходном образце. Изменение концентрации исходной S достигалось предварительным облучением CdS на реакторе, термолизом, подбором кристаллов, выращенных в условиях с избыточным содержанием S (Cd), и другими способами (рис. 5.10).

Оценка величины коэффициента диффузии D была проведена автором [15—17]. Сопоставление величины D для радиационно-стимулированной диффузии с термической диффузией показало, что при $T_{\text{обл}} = 80$ К и плотности потока гамма-квантов 5500 Р/с стимулированная диффузия протекает со скоростью, эквивалентной скорости высокотемпературной диффузии S в CdS при 1200 К, а при 360 К эквивалентная температура равна 750 К.

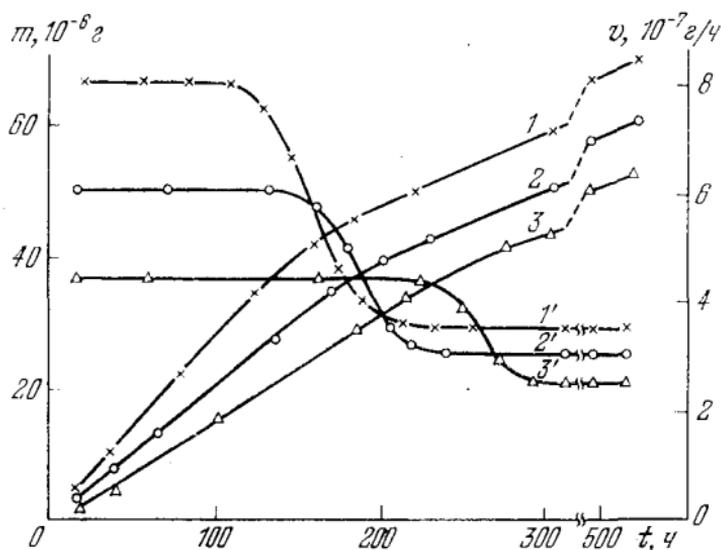


Рис. 5.9. Кинетика выхода S при термообработке CdS в вакууме при температурах (в К): 1, 1' — 670, 2, 2' — 720, 3, 3' — 770; кривые 1', 2', 3' — ход изменения скорости v процесса [10, 17].

Наличие многостадийности на кинетических кривых радиолитиза CdS (см. рис. 5.5) связано с изменением сечения допорогового радиационного дефектообразования в окрестности несовершенств структуры биографического происхождения. Присутствие в CdS естественных несовершенств структуры типа дислокаций, границ разделов, микрополостей и других дефектов способствует увеличению эффективности радиационного дефектообразования, поскольку вблизи них облегчены элементарные акты смещения атомов. Эффективность процесса дефектообразования определяется: а) понижением прочности химических связей атома, находящегося рядом с дефектом решетки; б) большим временем жизни электронных возбуждений, локализованных на химических связях вблизи дефекта; в) появлением асимметричных расталкивательных сил,

смещающих атомы из регулярного положения (см. гл. 2).

Авторы [14—17] предложили новый механизм радиолитического бинарных полупроводников, включающий образование смещенных атомов компонента и их вакансий, а также низкотемпературную миграцию свободных атомов по объему и к линейным дефектам (например, дислокациям), по которым происходит выход их на поверхность. Преимущественный уход из объема одного из компонентов делает невозможным восстановление («залечивание») структурных несовершенств при последующем отжиге и приводит, таким образом, к необратимым изменениям фотоэлектрических, оптических и других свойств материала.

Принимая за основу этот механизм радиолитического CdS, авторы [10, 16] установили способ повышения радиационной стойкости кристаллов. Так как нестабильность свойств CdS связана с уходом радиолитических S и Cd на стоки, процесс радиолитического может быть ослаблен путем «залечивания» свободных узлов решетки, по которым мигрируют атомы компонента.

В [16, 17] были определены условия, при которых CdS приобретает чрезвычайно высокую устойчивость к облучению. Оказалось, что если исходные кристаллы предварительно прогреть в парах компонента, например в парах S (при давлении 3 атм и $T_{\text{отж}} = 870 \text{ K}$ в течение 10 ч), то кинетика радиолитического CdS существенно изменится.

Эти результаты приведены на рис. 5.5 и 5.10. Кривые 1' и 2' рис. 5.5 и кривая 3 рис. 5.10 соответствуют образцам, предварительно прогретым в парах S. Сравнивая кривые 1', 2' с 1, 2 на рис. 5.5, видим, что «залеченные»

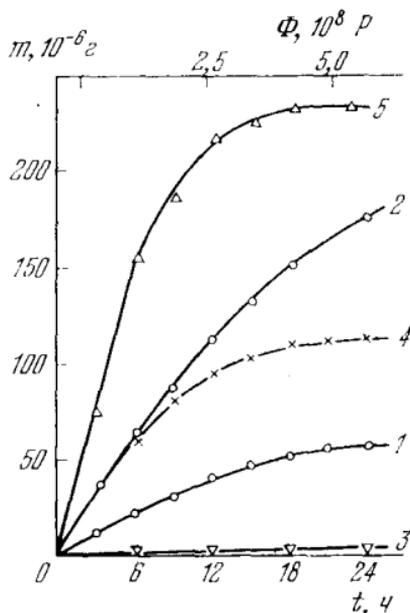


Рис. 5.10. Кинетика выхода S в исходном образце CdS (1), прогретом в вакууме при $T_{\text{отж}} = 770 \text{ K}$ в течение 500 ч (2), обработанном в парах S при давлении 3 атм и $T_{\text{отж}} = 870 \text{ K}$ в течение 10 ч (3) и облученном на реакторе в течение 50 и 100 ч (4, 5) [17].

кристаллы в интервале указанных доз практически не деструктурируют. Вероятно, это свойство CdS можно использовать для стабилизации параметров CdS-резонаторов и других изготовленных на основе CdS приборов.

Для проверки гипотезы о связи эффекта «залечивания» с изменением концентрации неравновесных вакансий и, следовательно, с существенным уменьшением скорости перемещения радиолитической S авторами [15—17] был поставлен опыт, в котором концентрацию неравновесных вакансий меняли тремя способами: прогревом образцов в парах серы, приводящим к «залечиванию» вакансий в анионной подрешетке; прогревом образцов в парах кадмия, «залечивающим» кадмиевые вакансии; предварительным облучением CdS, дефектообразующим излучением (нейтронами реактора), вводящим избыточную концентрацию неравновесных вакансий.

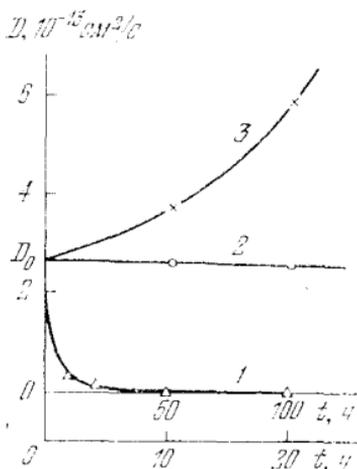


Рис. 5.11. Влияние на коэффициент диффузии S в CdS времени термоотжига (нижняя ось абсцисс) и предварительного облучения на реакторе (верхняя ось абсцисс). Диффузия ускорялась гамма-лучами ^{60}Co , $I = 5500 \text{ P/c}$, $T_{\text{обл}} = 0 \text{ K}$. Φ в каждой точке равна $1,8 \cdot 10^{13} \text{ P}$. Кривые соответствуют: 1 — образцам, предварительно прогретым в парах S (3 атм., $T_{\text{отж}} = 870 \text{ K}$), 2 — прогретым в парах Cd (0,5 атм., $T_{\text{отж}} = 970 \text{ K}$) 3 — облученным на реакторе потоком $I = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_{\text{обл}} = 400 \text{ K}$. D_0 — коэффициент диффузии для исходного материала [16].

значительно падает после «залечивания» серных вакансий (кривая 1).

На основе этих данных авторы [15—17] предположили, что подавление диффузионного выхода S (Cd) из объема CdS способствует «залечиванию» решетки путем радиационно-стимулированного отжига, с чем, вероятно, и связано повышение радиационной стойкости кристаллов (см. рис. 5.5, 6 и 5.10).

Оценка коэффициентов диффузии S в CdS в [15—17] проведена с использованием формулы для диффузии из шара радиуса r , на поверхности которого происходит непрерывное испарение серы [72].

Исходное уравнение для диффузии в сферических координатах записывается в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) \quad (5.1.1)$$

с начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned} t = 0, \quad n(r, 0) &= n_0; \\ t > 0, \quad n(a, t) &= 0, \quad r = a, \end{aligned}$$

где a — средний радиус частиц.

При замене $U = nr$ уравнение (1) принимает вид

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial r^2},$$

для которого при $r = 0$ $U = 0$. Если $t = 0$, то $U = n_0 r$; если $t > 0$, то $U(a, t) = 0$, $r = a$. Общее решение такого уравнения находится в виде ряда

$$\begin{aligned} n &= \frac{2}{ar} \sum_{m=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{Dm^2\pi^2 t}{a^2} \right) \sin \frac{m\pi r}{a} \int_0^a \sin \frac{m\pi x}{a} \cdot x n_0 dx = \\ &= \frac{2n_0 a}{\pi r} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \sin \frac{m\pi r}{a} \exp \left(-\frac{D\pi^2 m^2 t}{a^2} \right). \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

Поток диффундирующего вещества с единицы поверхности равен

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=a} = D \frac{2n_0}{a} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \exp \left(-\frac{D\pi^2 m^2 t}{a^2} \right), \quad (5.1.3)$$

и количество вещества выразится формулой

$$\begin{aligned} m &= \int_0^t j dt = \frac{2n_0 D}{a} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \int_0^t \exp \left(-\frac{Dm^2\pi^2 t}{a^2} \right) \cdot \frac{a^2}{D\pi^2 m^2} dt = \\ &= \frac{2n_0 a}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^2} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{D\pi^2 m^2 t}{a^2} \right) \right\}; \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

$$M(t) = M(t) \cdot 4\pi a^2.$$

Для определения D на экспериментальной кривой (см. рис. 5.5, 5.6, 5.8—5.11, а также рис. 6.63) можно взять отношение двух значений $M(t)$ для одинаковых членов ряда, например, $m = 1$, и тем самым исключить неизвестные члены уравнения (4):

$$\frac{M(t_1)}{M(t_2)} = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 m^2 t_1}{a^2}\right) \right\} / \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 m^2 t_2}{a^2}\right) \right\}. \quad (5.1.5)$$

Так как

$$1 - \exp\left(-\frac{D\pi^2 m^2 t}{a^2}\right) = 1 - 1 + \frac{D\pi^2 m^2 t}{a^2} - \frac{1}{2}(D\pi^2 m^2 t)^2 + \dots, \quad (5.1.6)$$

то выражение (5) упрощается и для D получаем формулу

$$D = \frac{2 \left(\frac{M(t_1)}{M(t_2)} t_2 - t_1 \right)}{\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{M(t_1)}{M(t_2)} t_2^2 - t_1^2 \right)}, \text{ или } D = \frac{2 \left(\frac{M(t_2)}{M(t_1)} t_1 - t_2 \right)}{\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{M(t_2)}{M(t_1)} t_1^2 - t_2^2 \right)}, \quad (5.1.7)$$

где $M(t_i)$ соответствует количеству продиффузировавшего вещества за время t_i ; $a = \bar{r}$ — средний радиус частиц.

Задавая значения D , можно показать, что при $m = 2, 3$ и т. д. вклад ряда (6) в величину M (4) несуществен, поскольку относительная ошибка значительно меньше ошибки эксперимента. Расчеты коэффициента диффузии были проведены до (7) для $m = 1$ [17].

§ 2. Радиационные изменения в CdS в процессе возбуждения когерентного излучения

Радиационная нестабильность CdS-резонаторов наблюдается при воздействии высокой плотности потока электронов допороговых энергий. Деградация свойств CdS-резонаторов связана со многими процессами [22, 23]: в том числе с радиационным образованием пар Френкеля в катионной и анионной подрешетках кристалла; с диффузией компонентов и примесей в объеме и выходом их на стоки разного рода; с образованием новой фазы (преципитатов), представляющей области скопления радиолити-

ческого компонента или области его разрежения; с генерацией, превращением и перемещением дислокаций; с фазовыми превращениями кристаллической структуры типа вюрцит — сфалерит; с образованием на поверхности CdS непрозрачной пленки, выросшей в процессе конденсации и полимеризации органических паров.

Как известно, для осуществления инверсии и возбуждения когерентного излучения во многих полупроводниковых соединениях типа $A_{III}B_V$ и $A_{II}B_{VI}$ используются электроны, энергия которых выше порога радиационного дефектообразования в соответствии с упругим механизмом смещения атомов [24—32]. При воздействии электронов допороговых энергий на CdS и CdSe наблюдается генерация излучения в интервале температур от 77 до 400 К. Была изучена природа возникновения когерентного излучения (генерации с участием свободных и связанных экситонов) и получены количественные данные о порогах генерации, пространственном распределении излучения, размерах активной области, выходе когерентного излучения. Исследовалась зависимость параметров излучения от свойств кристаллов, температуры и условий возбуждения и было установлено, что стабильность генерации, кристаллов, однако, недостаточна высока: при возбуждении CdS-резонаторов мощным потоком электронов наблюдается выход кристалла из режима когерентного излучения и последующая его порча [22, 32].

Анализ данных по радиационной устойчивости указывает, что порча CdS происходит в результате образования и миграции собственных дефектов, изменяющих характер рекомбинационных процессов и радиационных искажений поверхности резонатора. В [22, 23] возбуждение кристаллов осуществлялось электронами с энергией до 60 кэВ в импульсном режиме (длительность импульсов 30 нс, частота повторения 300 Гц). Измерения проводились в интервале температур от 90 до 300 К. Кристаллы представляли собой резонаторы Фабри — Перо длиной от 30 мкм до 0,9 мм [32]. Авторы обнаружили ухудшение характеристик когерентного излучения по мере накопления потока частиц, которое выражалось в уменьшении интенсивности свечения, расширении линии генерации, росте порога генерации и т. д. Время, в течение которого кристалл работал в режиме когерентного излучения, менялось

в широких пределах и зависело от исходных параметров образцов, темпа генерации электронно-дырочных пар (уровня возбуждения), свойств резонаторов и температуры облучения. Процесс деградации был особенно выражен при высоком темпе возбуждения CdS.

Исследования при температуре 90—300 К показали, что положение и форма линий спонтанного излучения свободных экситонов (первое, второе фоновые повторения экситонов) практически не меняются во времени.

В когерентном режиме, напротив, эти изменения выражаются четко. С увеличением поглощенной дозы наблюдается: а) постепенное уменьшение и исчезновение мод; б) рост порога генерации и ухудшение направленности излучения; в) при достаточно больших поглощенных дозах кристалл не удается возбудить вообще.

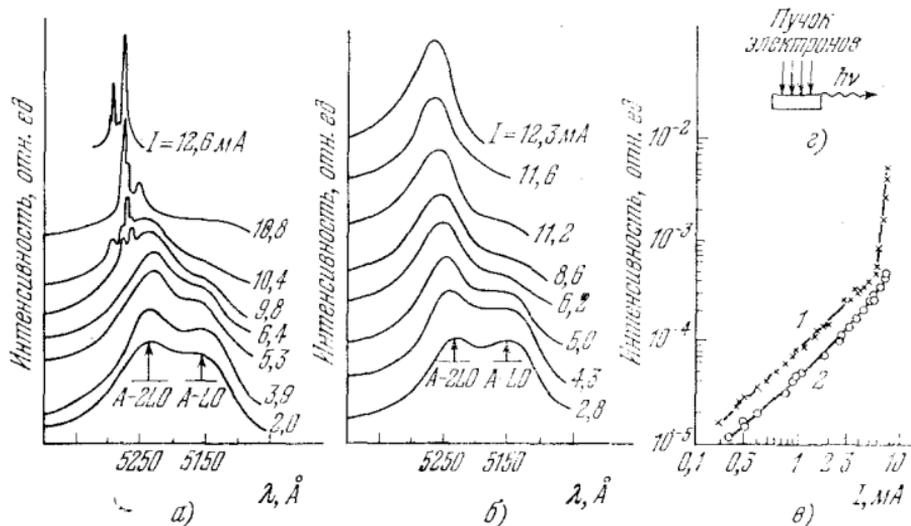


Рис. 5.12. Спонтанное и когерентное излучение экситона А с рождением одного (А—1LO) и двух (А—2LO) продольных оптических фононов в CdS: а) спектр излучения в начальный момент возбуждения, б) спектр излучения после выхода кристалла из режима генерации. Суммарный поток электронов $\Phi \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. в) Зависимость интенсивности излучения от плотности тока пучка в начальный момент (1) и при $\Phi = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ (2). г) Геометрия облучения кристалла [22].

На рис. 5.12 показаны типичные спектры излучения кристаллов CdS, облучаемых при 300 К электронами. В характере поведения спонтанных линий не было обнаружено заметных изменений с ростом плотности тока.

Методом электронной микроскопии была исследована поверхность необлученных и длительное время прорабо-

тавших в режиме генерации когерентного излучения образцов. Поверхность облученных образцов покрывалась непрозрачным ипородным слоем (рис. 5.13), на который не оказывала влияния соляная или азотная кислота. Фотография дифракции электронов в слое, снятом методом угольных репликаций с поверхности облученного резонатора, иллюстрирует аморфную природу этого слоя и радиационных нарушений, вкрапленных в слой.

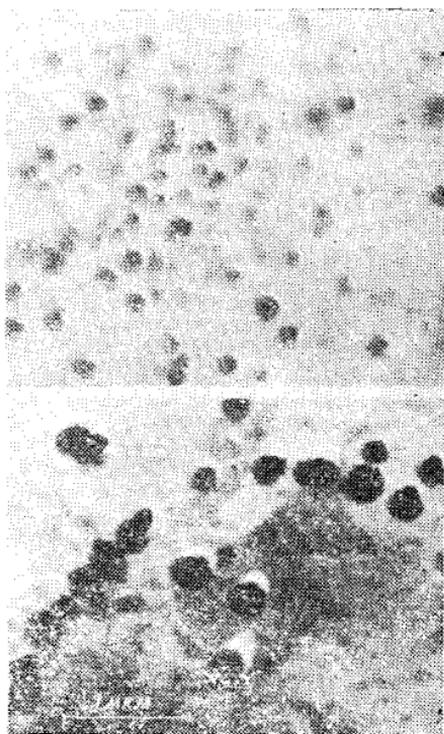
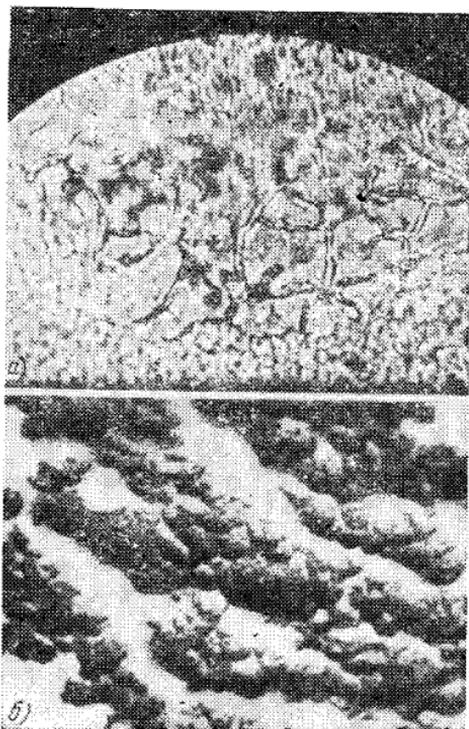


Рис. 5.13. Фотографии поверхности кристаллов CdS, проработавших в режиме электронной накачки ($E_0 = 65$ кэВ, $T_{\text{обл}} = 90$ К, $\Phi = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$). Увеличение микроскопа $\times 360$ (а), $\times 34000$ (б) [22].

Рис. 5.14. Фотографии поверхности кристаллов CdS (рис. 5.13) после очистки многократной репликацией угольных реплик. Увеличение микроскопа $\times 60\,000$ [22].

По результатам опытов [33] и литературным данным [34—36] Канеев, Мащенко и Ниязова пришли к заключению, что образовавшийся на поверхности CdS слой в основном состоит из органической пленки, возникающей в результате конденсации органических паров, присутствующих в установке, и их полимеризации под воздействием

электронов. С помощью нейтронно-активационного анализа было установлено (поток нейтронов 10^{16} см⁻²), что в этих слоях содержится Cd. Наличие S в составе реплики было подтверждено методом масс-спектрометрии [40].

Электронно-микроскопические исследования поверхности, очищенной от органической пленки многократным снятием угольных реплик, показали, что радиационные нарушения локализуются в местах выхода дислокаций на поверхность (рис. 5.14) так же, как и при облучении CdS мягкими рентгеновскими лучами [37] или гамма-излучением ⁶⁰Co [8, 9]. В связи с этим интерпретация радиационных изменений CdS-резонаторов может быть проведена на основе представлений, описанных в § 1. Наряду с этим необходимо учитывать появление в охлаждаемых при бомбардировке электронами до 90 К кристаллах расплавленных или термически деформированных локальных областей диаметром 0,1—3 мкм.

В опытах по просвечиванию кристаллов CdS в электронном микроскопе было установлено, что в процессе бомбардировки электронами наблюдается движение, исчезновение и появление новых дислокаций. В работе Канева, Ниязовой, Салахитдинова [38] проводилось фотографирование одного и того же участка для фиксации структуры CdS в разные моменты облучения. Изменением стереонаклона образца было показано, что наблюдаемые дислокации являются петлевыми и они движутся в направлении градиента напряжений. Движение в начальный момент сопровождается увеличением плотности дислокаций в окрестности фигур химического травления, изменением контраста полос экстинкции и их смещением. Дальнейшее облучение приводит к исчезновению петлевых дислокаций и появлению новых контуров экстинкции, далее цикл повторяется.

Воздействие на CdS интенсивным потоком электронов приводит к фазовому переходу структуры: вюрцит — сфалерит. В режиме на просвет было обнаружено появление параллельных лент (рис. 5.15), аналогичных наблюдаемым в гексагональных слоистых структурах [39]. В начальный момент бомбардировки электронами, когда радиационные изменения структуры еще незначительны, частичных дислокаций нет. По мере облучения в кристалле зарождаются подвижные яркие участки, которые постепенно уве-

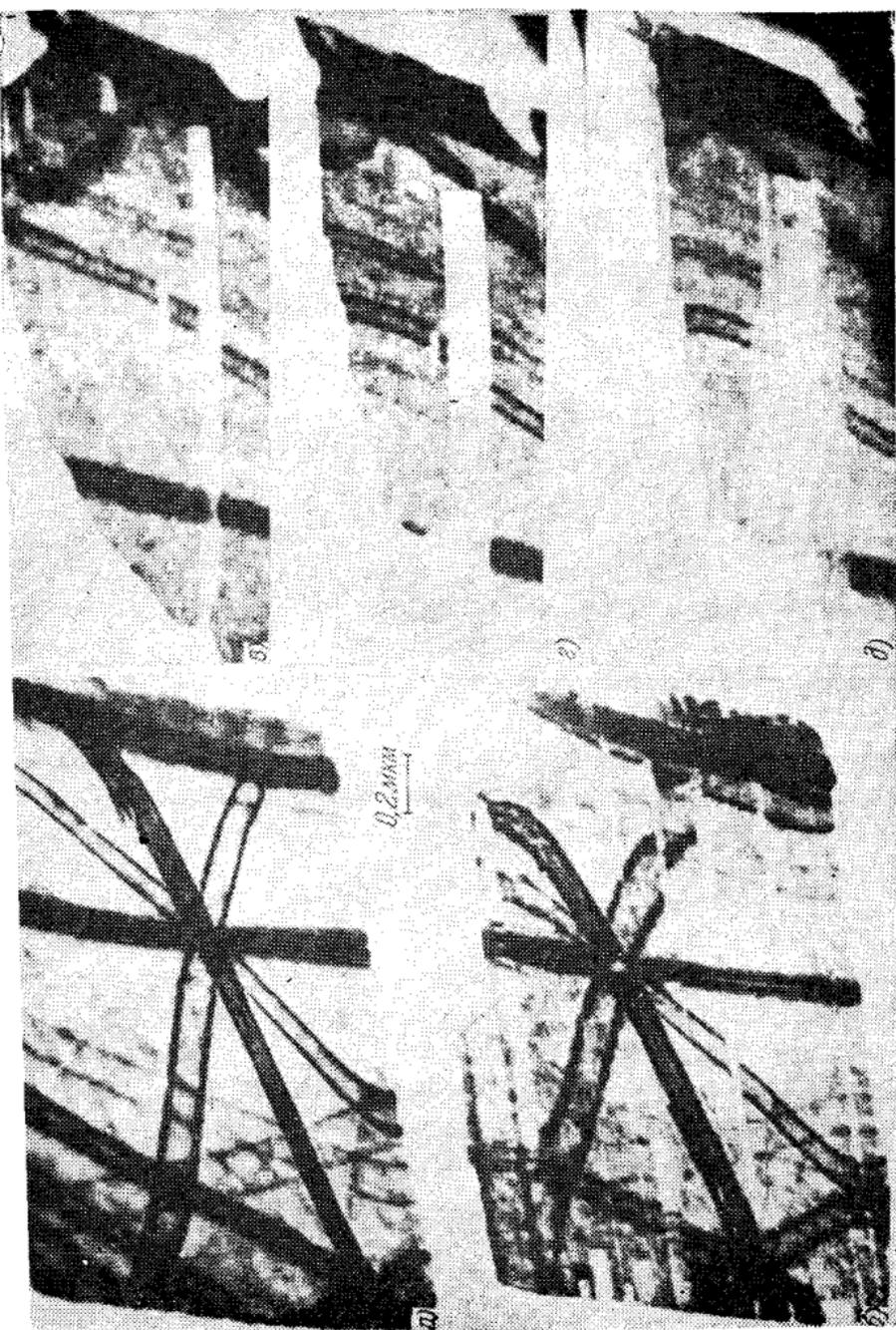


Рис. 5.15. Возникновение и взаимодействие частичных дислокаций в CdS при облучении электронами с $E_0 = 75$ кэВ. Съемка кадров производилась после начала облучения: а — начало облучения, б — через 15 мин, в — 22, в — 30 [38].

личиваются в размерах и приобретают форму движущихся изолированных лент [38]. Согласно данным Арагона и др. [40] движущиеся параллельно друг другу полосы соответствуют дефектам упаковки и в основном содержат краевую компоненту дислокаций. Плотность частичных дислокаций оказалась примерно равной $5 \cdot 10^{10}$ см⁻². При оценке количества частичных дислокаций, образующих наблюдаемые на рис. 5.15 дефекты упаковки, были использованы результаты опытов [40], указывающие, что дефекты упаковки в кристаллах структуры вюрцита (к примеру, ZnS) имеют структуру сфалерита.

Низкотемпературная стимулированная излучением диффузия составляет основу метода радиационного декорирования дислокаций в кристаллах CdS [9, 14]. Свободные сера и кадмий, мигрируя по кристаллу, уходят из объема на стоки разного рода, а затем, перемещаясь вдоль стоков, скапливаются на поверхности CdS в тех областях, где выходят эти структурные несовершенства. Количество выходящих на поверхность кристалла S и Cd пропорционально массе а) содержащихся (избыточных над стехиометрией) серы и кадмия в исходном кристалле и б) возникающих радиолитических компонентов за время, в течение которого осуществляется радиационное декорирование дислокаций [14]. С целью выявления дислокаций может быть использовано рентгеновское излучение [37], или электроны допороговых энергий [22, 38] или гамма-лучи ⁶⁰Co [12, 13, 15].

Электронно-микроскопические исследования в режиме реплик и на просвет топографии поверхности кристаллов, в которых дислокации были декорированы методами химического травления, термической диффузией меди или методом радиационного декорирования, позволили установить следующие преимущества метода радиационного декорирования дислокаций. Выявление дислокаций этим методом позволяет избежать порчи поверхности кристалла (неизбежно сопутствующей химическому или термодиффузионному декорированию), что во многих опытах имеет принципиальное значение. Радиационное декорирование возможно при дозах излучения, когда радиационные изменения электрических свойств сульфида кадмия еще незначительны, что составляет несомненные преимущества перед методом термодиффузионного декорирования

дислокаций, при использовании которого образцы фактически становятся непригодными для дальнейшего использования в технологических целях.

Метод радиационного декорирования может быть применен к кристаллам, оформленным в виде готовых изделий.

Использование электронного микроскопа (в отличие от оптического) существенно повышает пороговую чувствительность регистрации дислокаций и точность оценки их плотности. В свете изложенного новый метод приобретает актуальность в сравнении с существующими методами обнаружения дислокаций. Он может найти широкое применение в полупроводниковой технологии.

§ 3. Допороговые эффекты в InSb и других бинарных материалах

Допороговое радиационное дефектообразование в другом бинарном полупроводниковом материале InSb подробно изучено в работах [41—52]. Многочисленные данные указывали на возможность образования дефектов структуры в узкозонном полупроводнике при облучении мягкими рентгеновскими квантами, электронами допороговых энергий, светом. Однако эти результаты объяснялись авторами по-разному.

В [42—44] была исследована энергетическая зависимость скорости введения дефектов в различно ориентированных по отношению к электроному пучку кристаллах InSb и определены пороговые энергии образования дефектов Френкеля в подрешетке индия или сурьмы, равные $E_m = 268$ и $E_m = 350—398$ кэВ соответственно. Авторами было отмечено, что радиационные изменения параметров имеют место и тогда, когда InSb облучается электронами с энергией 20 кэВ.

В работе [45] были описаны изменения проводимости и теплопроводности при облучении InSb мягкими рентгеновскими квантами (энергия 100 кэВ). Радиационные изменения свойств *p*-InSb сохранялись при 77 К неограниченно долго. Восстановление материала происходило в пределах одной стадии изохронного отжига вблизи 100 К и не зависело от положения уровня Ферми.

Авторы [45] предположили, что имеет место ионизационный механизм дефектообразования, поскольку, по их мнению, наблюдавшийся эффект не был связан с поверхностными изменениями кристалла, так как происходило одновременное изменение теплопроводности и электрических параметров. Облучение образцов проводилось в условиях, когда изменения поверхностных зарядов состояний были незначительны. Аналогичные изменения проводимости и теплопроводности в облученном рентгеновскими квантами p -InSb описаны в работах [46, 47]. Однако свои результаты автор [47] интерпретировал, исходя из предположения о радиационных изменениях поверхностных свойств кристаллов.

Связь радиационных изменений проводимости, холловской подвижности и других параметров кристаллов p -InSb с образованием дефектов структуры установлена на основе следующих результатов [48—51]:

1. Обнаружено, что подобные изменения электрических параметров кристаллов p -InSb достигаются при воздействии частиц высоких энергий (гамма-кванты, электроны) и в процессе облучения InSb допороговыми квантами (рентгеновские кванты с энергией меньше 250 кэВ, свет из области спектра 0,13—6 эВ), энергия которых недостаточна для образования пар Френкеля по механизму упругого рассеяния.

2. Отжиг всех типов радиационных дефектов (N_a , N_d , M) происходит в пределах одной стадии изохронного отжига при температуре 100 К (рис. 5.16). При этом эффект не зависит от уровня легирования исходного материала и типа легирующей примеси.

3. Облучение CO_2 лазером при температуре не выше 80 К приводит к восстановлению свойств кристалла, такому же, как при термическом отжиге (100 К).

4. Радиационные дефекты компенсируют содержащуюся в материале донорную и акцепторную примеси почти с одинаковой скоростью (рис. 5.17). Одновременно с этим возрастает подвижность дырок.

5. В запрещенную зону InSb вводятся новые центры акцепторной природы с энергетическим уровнем $E_v + 17$ МэВ.

Учитывая эти данные, авторы [41, 48—51] пришли к заключению, что а) при воздействии излучений допорого-

вых энергий в p -InSb образуются комплексы, состоящие из атомов примеси и собственно дефекта структуры; б) рождение дефекта Френкеля происходит в результате ионизации M -, N -оболочек атомов In или Sb в соответствии с ударным ионизационным механизмом радиационного дефектообразования [53].

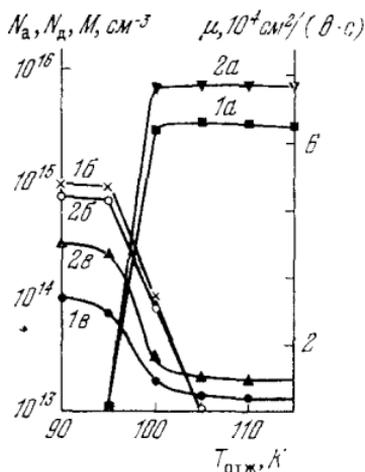


Рис. 5.16. Кривые изохронного отжига кристаллов p -InSb, облученных рентгеновскими квантами с $h\nu \leq 250$ кэВ, при $T_{\text{обл}} = 77\text{K}$, $\Phi = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$: 1) InSb : Mn и 2) InSb : Ge. Обозначения: а) N_a, N_d ; б) M ; в) подвижности дырок при $T_{\text{изм}} \approx 20\text{K}$ [49].

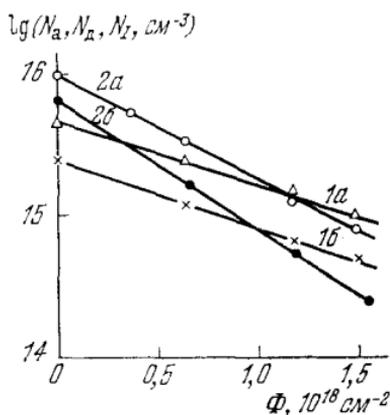


Рис. 5.17. Зависимость концентрации акцепторов N_a , доноров N_d (а) и рассеивающих центров N_I (б) от интегрального потока рентгеновских квантов. 1) InSb : Mn, 2) InSb : Ge [49].

В [41] проведена оценка сечения образования дефектов, обсужден условия облучения, при которых доминирует упругое выбивание атомов или дефектообразование по ионизационному механизму. Сделано предположение, что в случае высокоэнергетического излучения (гамма-лучи ^{60}Co) возможно преобладание атомных смещений в результате ионизации внутренних атомных оболочек.

Основываясь на принятой в [41] модели радиационного дефектообразования, авторы процесс отжига связывают с активационным залечиванием слаборазделенной пары Френкеля. Постоянство температуры отжига (разных типов дефектов, например комплексов: вакансия — донорная примесь, вакансия — акцепторная примесь в InSb : Mn, InSb : Ge, дефектов M -типа) указывает на то,

что энергия активации залечивания пары Френкеля не зависит от типа стабилизирующей ее примеси.

Установлено, что энергия активации отжига зависит от положения уровня Ферми, т. е. зарядового состояния комплекса. На существование такой зависимости указывает тот факт, что комплексы не возникают (либо нестабильны) в материале n -типа и разрушаются при перезарядке лучом CO_2 -лазера. Отличие на два порядка величины сечения дефектообразования от расчетного объяснено с привлечением представлений о радиационно-стимулированной низкотемпературной миграции дефектов, способствующей увеличению эффективности связывания примесных атомов в комплексы.

Допороговые эффекты в InSb n -типа изучались Вавиловым, Чукичевым и Ок [52, 75]. В этих работах измерялась дозовая зависимость удельного сопротивления при температурах облучения 78 и 239 К и температурная зависимость ρ -эффекта Холла на исходных и облученных пластинках. Исследовались монокристаллические образцы n - и p -типа и пленки InSb n -типа с $d = 2$ мкм, полученные молекулярной эпитаксией в вакууме на слюдяных или стеклянных пластинках.

Установлено, что радиационный эффект качественно не меняется при изменении таких параметров, как энергия частиц, частота следования импульсов, длительность импульсов и плотность тока в импульсе. На радиационный эффект оказывает влияние температура облучения: для пленок n -типа облучение при $T = 78$ К ведет к существенному повышению ρ , а при $T = 293$ К — к значительному его падению; для монокристаллов p -типа при $T = 78$ К и n -типа при $T = 78$ и 293 К наблюдается существенное снижение ρ и при дозах $\Phi \approx 10^{18} - 10^{19}$ см⁻² наступает насыщение. Обнаружена аналогия между термическим и радиационным отжигом материала. Прогрев облученного при $T = 78$ К кристалла до 293 К вызывает понижение ρ до величины, соответствующей облучению его при $T = 293$ К.

Допороговые эффекты в пленках n -типа и монокристаллах p -типа, наблюдаемые при $T = 78$ К, аналогичны эффекту в надпороговой области энергий бомбардирующих частиц. На этом основании авторы [52, 75] предположили, что при $T = 78$ К в пленках n -типа и монокри-

сталлах p -типа возникают простые пары Френкеля. Наблюдаемое при $T = 293$ К увеличение разности концентрации донорных и акцепторных центров ($N_d - N_a$) в монокристаллических и пленочных образцах n -типа связано с процессами комплексообразования, в результате которых происходит перевод (компенсация) части акцепторных центров в электрически неактивное состояние с освобождением захваченных ими электронов.

Оценка сечения дефектообразования в пленках InSb дает значение порядка 0,5 барн, а в монокристаллах 0,08 барн. Эти данные указывают на то, что структурные несовершенства исходной решетки играют немаловажную роль в допороговом дефектообразовании [52]. Вероятно, здесь определенная роль принадлежит примесям, в том числе и неконтролируемым, концентрация которых значительно больше в пленках, чем в монокристаллах [75].

В [51] была проведена оценка сечения дефектообразования с учетом реализации механизма типа Варли в кристаллах InSb. Оказалось, что экспериментальное значение на несколько порядков меньше, чем расчетное, для сечения генерации простых пар Френкеля. С другой стороны, в InSb в допороговой области энергий основным процессом является связывание атомов донорной и акцепторной примесей в электрически неактивные комплексы с первичными дефектами. Основываясь на этих фактах, авторы [51] высказали предположение о том, что пары Френкеля в регулярных узлах решетки аннигилируют, а стабильный дефект может возникать только в том случае, если пара Френкеля рождается вблизи атома примеси. При этом атом примеси становится электрически неактивным, а скорость образования таких комплексов пропорциональна концентрации атомов примесей. В таком предположении совпадение расчетного и экспериментального сечений дефектообразования оказывается хорошим.

Согласно [51, 74] рождение дефекта происходит лишь при непосредственном участии атома примеси. Облучение производит ионизацию глубокой оболочки собственного атома (или иона) вблизи атома примеси, обладающего положительно заряженным остовом и большим радиусом r_B^* состояния «внешнего» электрона, $r_B^* \gg a$ (a — межатомное расстояние). Как и в [20], предполагается, что

оже-процесс приводит к многократной ионизации. При этом возникает пара положительных ионов («выделенная» пара). Кулоновское отталкивание может привести к выходу одной из компонент этой пары из узла.

В табл. 5.2 показано, в каких случаях может реализоваться такой ионизационный механизм дефектообразования; прочерки в таблице относятся к случаям, когда ионизация не может привести к созданию дефекта. Из табл. 5.2 видно, что в атомарных полупроводниках образование дефекта может происходить только в результате возникновения «выделенной» пары, при ионизации собственного атома вблизи донорной примеси. В бинарных соединениях при ионизации собственного атома вблизи атома донорной примеси также образуется «выделенная» пара и возможно образование дефекта. Однако в бинарных соединениях возможно образование дефекта и при ионизации примесного атома, как донорного (случай 6, табл. 5.2), так и акцепторного (случай 10). При этом образуется не «выделенная» пара, а «выделенная» группа из пяти катионов, включающая примесный.

Выход из узла любого иона, входящего в состав «выделенной» пары или группы из пяти положительных ионов, приводит к изменению энергетического спектра электрона в запрещенной зоне, т. е. к изменению электрической активности примесного атома. В принципе, при действии описываемого примесного ионизационного механизма возможно образование дефектов многих типов, таких, как, например, междоузельный примесный атом + + вакансия, близкая пара Френкеля + примесный атом замещения, междоузельный собственный атом + комплекс «вакансия — атом примеси замещения» и т. д.

Для того чтобы примесный ионизационный механизм дефектообразования был эффективен, требуется выполнение двух критериев — энергетического и временного.

Энергетический критерий определяет величину энергии E_k кулоновского взаимодействия между компонентами «выделенной» пары или группы; этот критерий имеет вид $E_k \geq E_d$. Здесь E_d — энергия, необходимая для смещения иона из узла в междоузелье в описываемом процессе.

Временным критерием является условие, что время локализации заряда τ_l , возникающего при оже-процессе, больше, чем эффективное время смещения иона из узла

в междоузлие τ . Этот критерий имеет вид

$$\tau_l = \tau(R);$$

он определяет радиус R сферы (включающей ионы), внутри которой смещение иона из узла успевает произойти за время τ_l в результате ионизации оболочки.

Авторы [51, 74] отмечают, что если возможно образование одновременно «выделенных» пар и «выделенных» групп, то действие «выделенных» пар должно быть более эффективным, т. е. для «выделенных» пар величина z_α (эффективный заряд иона) должна быть больше, чем для «выделенных» групп. Однако возможны такие случаи, когда «выделенные» пары вообще не образуются (например, в материалах, легированных акцепторными примесями). В этих условиях возможно обнаружение действия «выделенных» групп (см. случай 10, табл. 5.2). Интересно, что, поскольку τ_l зависит от ширины щели между подвалентным уровнем и валентной зоной, эффективность «выделенных» групп может быть различной в зависимости от химической природы атома, ионизация которого приводит к появлению «выделенной» группы. В частности, в антимониде индия (см. ниже) наблюдается участие акцепторной примеси германия (в узлах сурьмы) в образовании дефектов, но не обнаруживается введения дефектов в регулярной решетке. Это можно рассматривать как указание на то, что дефекты образуются в результате появления «выделенных» групп. Центрами таких групп являются ионы германия, в которых прошел оже-процесс (т. е. в этом случае $\tau_l > \tau$), и не образуются, когда центрами групп являются ионы сурьмы (т. е. при ионизации атома сурьмы $\tau_l < \tau$). Энергетическое расстояние от верхней подоболочки атома германия до валентной зоны в антимониде индия больше, чем соответствующее расстояние для атома сурьмы, что согласуется с изложенными соображениями [51].

Сечение процесса образования дефекта при действии рассматриваемого механизма описывается следующим соотношением:

$$\sigma = c \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha}^{\text{ион}} \cdot z_{\alpha},$$

где c — относительная концентрация примеси, $\sigma_{\alpha}^{\text{ион}}$ — сечение ионизации оболочки с номером α .

Таблица 5.2

Случаи реализации примесного ионизационного механизма образования дефектов в атомарных полупроводниках и соединениях А_{III}В_V [74]

Тип кристалла	Примесный атом, который может войти в состав «выделенной» пары или группы из пяти положительных ионов	Для образования дефекта необходимо ионизовать атом или ион		
		собственный (образует-ся «выделенная» пара)	примесный (образуется «выделенная» группа)	
Атомарные полу-проводники	Долор	IV группы (1)	(2)	
	Акцептор	(3)	(4)	
Соединения А _{III} В _V (InSb)	Долоры	Атом VI группы, замещаю-щий атом V группы	VI группы (Se) (6)	
		Атом IV группы, замещаю-щий атом III группы	V группы (Sb) (7) (8)	
	Акцепторы	Атом IV группы, замещаю-щий атом V группы	(9)	IV группы (Ge) (10)
		Атом II группы, замещаю-	(11)	

Так как определение точных значений z_{α} затруднительно, для сравнения с экспериментом удобно пользоваться надлежащим средним для всех глубоких оболочек значением $z_{\text{эфф}}$, которое играет роль эмпирического параметра.

Таблица 5.3

Расчетные сечения ионизации глубоких уровней [74]

Вид облучения	Полупроводник	Энергия фотона или электрона, кэВ	$\sigma_{K}^{\text{ион}}$, барн	$\sigma_{L}^{\text{ион}}$, барн	$\sigma_{M}^{\text{ион}}$, барн	$\sigma_{N}^{\text{ион}}$, барн
Рентген	Ge	—	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^5$	—
	GaAs	60	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^5$	—
	InSb	—	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$
Электроны	Ge	300	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	—
	InSb	200	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^6$

В табл. 5.3 приведены результаты расчета значений $\sigma_{\alpha}^{\text{ион}}$ для Ge, GaAs, InSb. Расчеты в каждом случае выполнены для тех вида и энергии облучения, для которых имеются экспериментальные наблюдения «допорогового» дефектообразования и есть возможность сравнения расчетного и экспериментального сечений образования дефектов.

В табл. 5.4 экспериментальные значения сечений образования дефектов в InSb, GaAs, Ge, полученные разными авторами, сравниваются со значениями сечений дефектообразования, рассчитанными в [74].

На InSb эффект допорогового дефектообразования изучен наиболее подробно. Вся картина дефектообразования хорошо соответствует рассмотренной выше модели примесного механизма. Из табл. 5.4 видно, что соответствие расчетного и экспериментального сечений достигается в предположении, что дефекты образуются при ионизации всех оболочек, включая подвалентную N -оболочку; при этом $\sigma_{\text{экс}}/\sigma_{\text{ион}} \approx 7$.

Аналогичный эффект достигается при облучении p -InSb рентгеновскими лучами при 4,2 К. То обстоятельство, что значение $\sigma_{\text{экс}}/\sigma_{\text{ион}}$ в этом случае оказывает-

ся больше (≈ 80), означает, что в условиях облучения при 4,2 К образуются не только дефекты, устойчивые вплоть до 100 К, но и (главным образом) менее стабильные дефекты, отжигающиеся при температурах ниже 77 К.

Для наблюдаемого в [52] процесса образования дефектов в n -InSb при 77,4 К под действием облучения электронами допороговой энергии значение $\sigma_{\text{экс}}$ также

Таблица 5.4

Сечения образования дефектов [74]

Полупроводник	$N, \text{см}^{-3}$	$T_{\text{обл}}, \text{К}$	Вид облучения	Энергия фотона или электрона, кэВ	$\sigma_{\text{экс}}, \text{барн}$
p -InSb	10^{16}	77,4	Re *)	60	0,5
p -InSb	$2 \cdot 10^{15}$	4,2	Re	60	≤ 1
n -InSb	$1,4 \cdot 10^{14}$	77,4	e	200	$8 \cdot 10^{-4}$
n -GaAs	$2 \cdot 10^{15}$	273	Re	60	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$
n -Ge	$8 \cdot 10^{15}$	273	Re	60	$\leq 0,02$
n -Ge	$2 \cdot 10^{14}$	79	e	300	$2 \cdot 10^{-5}$

Полупроводник	Расчетные значения, барн				$\sigma_{\text{экс}}$
	$\sigma_{\text{K}}^{\text{ион}} \cdot \text{с}$	$\sigma_{\text{L}}^{\text{ион}} \cdot \text{с}$	$\sigma_{\text{M}}^{\text{ион}} \cdot \text{с}$	$\sigma_{\text{N}}^{\text{ион}} \cdot \text{с}$	$\sigma_{\text{ион}} \cdot \text{с}$
p -InSb	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	7
p -InSb	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	80
n -InSb	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2
n -GaAs	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$		≤ 30
n -Ge	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$		≤ 30
n -Ge	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$		2,5

*) Рентген.

приведено в табл. 5.4. Видно, что в n -InSb эффективность примесного ионизационного механизма меньше, чем в p -InSb. Здесь процесс дефектообразования не идет при ионизации N -оболочки. Это может быть связано с тем, что величины эффективных зарядов собственного и примес-

ного ионов зависят от положения уровня Ферми. Возможно, что стабильность дефектов также зависит от положения уровня Ферми [51].

n-GaAs облучался рентгеновскими квантами со средней энергией 60 кэВ. При 273 К до и после облучения измерялись проводимость и коэффициент Холла. В этом случае оказалось возможным определить только верхний предел сечения образования дефектов. Как следует из табл. 5.3, при этом можно полагать, что дефекты образуются только при ионизации *K*- или *L* (но не подвалентной *M*)-оболочки.

Радиационные изменения, вызванные излучениями бетатрона (15 мэВ), гамма-лучей ^{60}Co и рентгеновских лучей с энергией 200 кэВ в керамике, содержащей свободные кремнеземы, изучены Белоусовым [54]. Обнаружено, что все виды излучений вызывают радиолитическое разложение материала с образованием новой фазы. Методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа (метод Дебая — Шерера), спектральной зависимости коэффициентов пропускания и поглощения света до и после каждого цикла облучения была исследована кинетика стимулированного накопления элементарного Si в пороках керамики. Образованная новая кристаллическая фаза Si в этих пороках достигала размеров до десятков и даже сотен мкм. Предполагается, что смещение атомов Si происходит главным образом по механизму потенциального смещения. Освободившиеся атомы Si мигрируют к стокам разного рода в соответствии с механизмами низкотемпературной стимулированной излучением диффузии (см. гл. 2).

Образование собственных дефектов в MgO, облучаемом рентгеновскими квантами, описано Кузнецовым и Кильком [55]. Монокристаллы облучались при комнатной температуре на установке УРС-55 ($I = 8$ мА, $U = 45$ кВ). В спектре оптического поглощения появлялись две полосы с максимумами 5,73 и 4,27 эВ, соотношение которых в процессе облучения или термического отжига оставалось постоянным. Основываясь на том, что полоса 5,73 эВ связана с вакансией кислорода, а 4,27 эВ — с междоузельным ионом кислорода, насыщение скорости введения дефектов Френкеля с дозой (рис. 5.18) авторы [55] объяснили как результаты наложения двух конкурирующих

процессов: генерации дефектов структуры и их рекомбинации.

На начальной стадии облучения (см. рис. 5.18) преобладает первый процесс, а когда концентрация дефектов становится достаточно высокой (10^{17} — 10^{18} см⁻³), наступает динамическое равновесие и концентрация дефектов не изменяется. При больших временах облучения (~ 1 ч) начинается процесс разрушения радиационных дефектов, т. е. стимулированный радиацией отжиг, который эквивалентен термическому отжигу при 140°C [55].

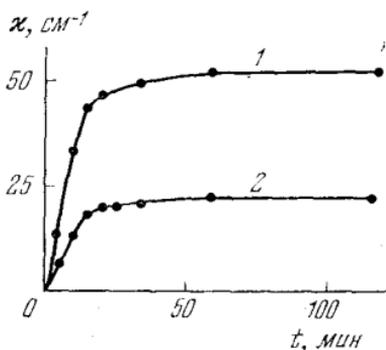


Рис. 5.18. Изменение коэффициента поглощения κ монокристалла MgO при облучении мягкими рентгеновскими квантами для двух полос: 5,73 эВ (1) и 4,27 эВ (2).
 $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 295 \text{ K}$ [55].

Рентгеновские кванты генерируют в CdSe стабильные при комнатной температуре радиационные дефекты, являющиеся центрами захвата носителей тока γ -типа. Облучение CdSe дозами $7 \cdot 10^5 \text{ P}$ вызывает падение фоточувствительности и рост времени релаксации фототока.

Максимальное значение скорости радиационного дефектообразования достигается при облучении рентгеновскими квантами с энергией, равной 17,42 кэВ [56].

§ 4. Фотостимулированные процессы образования и преобразования дефектов в CdS

Процессы образования и преобразования дефектов структуры в CdS, стимулированные светом при комнатной температуре, исследованы Ермолович, Корсунской, Шейнкманом и др. [57, 58]. Наблюдались изменения фоточувствительности, интенсивности свечения некоторых полос люминесценции, спектра термостимулированной проводимости, увеличение темнового тока и появление остаточной проводимости (эффект памяти). Эти эффекты были связаны с образованием новых центров рекомбинации и центров прилипания.

Было сделано предположение, что центры прилипания вводятся при коагуляции серных вакансий, изменивших

свое зарядовое состояние, с дефектами, не являющимися центрами прилипания (биографические дефекты). Этот процесс диффузионно-контролируемый и имеет энергию активации, равную 0,3 эВ. По мнению авторов, центры рекомбинации образуются при разрушении комплексов (донорно-акцепторная пара). В присутствии свободных дырок один из компонентов комплекса (r -центр), захватывая дырку, становится нейтральным, силы кулоновского взаимодействия между членами пары исчезают.

При отключении света первоначальный заряд r -центра восстанавливается. При тепловой диффузии происходит объединение центра с междоузельным атомом кадмия (мелким донорным центром) в донорно-акцепторную пару. Таким образом, кристалл возвращается в исходное состояние. В CdS с примесью Cu в состав вновь образующихся под воздействием света центров быстрой рекомбинации могут входить также атомы Cu.

Было показано [57, 58], что падение фоточувствительности в ходе фотохимических реакций связано с преобразованием очувствляющих центров рекомбинации (r -центров) в присутствии свободных дырок.

Вызванные воздействием лазера изменения оптических свойств монокристаллов CdS [59, 60] объяснены авторами допороговым радиационным дефектообразованием и низкотемпературной фотостимулированной диффузией смещенных в междоузлия атомов S и Cd.

В работах Бродина, Давыдова и др. [59, 60] исследовались спектры люминесценции, спектры поглощения и отражения, а также термостимулированная проводимость CdS-кристаллов после облучения их несколькими импульсами многомодового рубинового лазера. Мощность единичного импульса составляла 10^8 Вт/см².

Измерения велись на внутренних сколах предварительно облученных кристаллов либо с той грани кристалла, на которую лазерные импульсы не попадали. Воздействие лазерного излучения приводило к резкому усилению интенсивности линии излучения и поглощения экситона (рис. 5.19, 5.20), связанного с нейтральным донором (центр свечения — вакансия S). Наблюдалось гашение краевого излучения (центра свечения — междоузельная S) и перераспределение интенсивности краевого излучения.

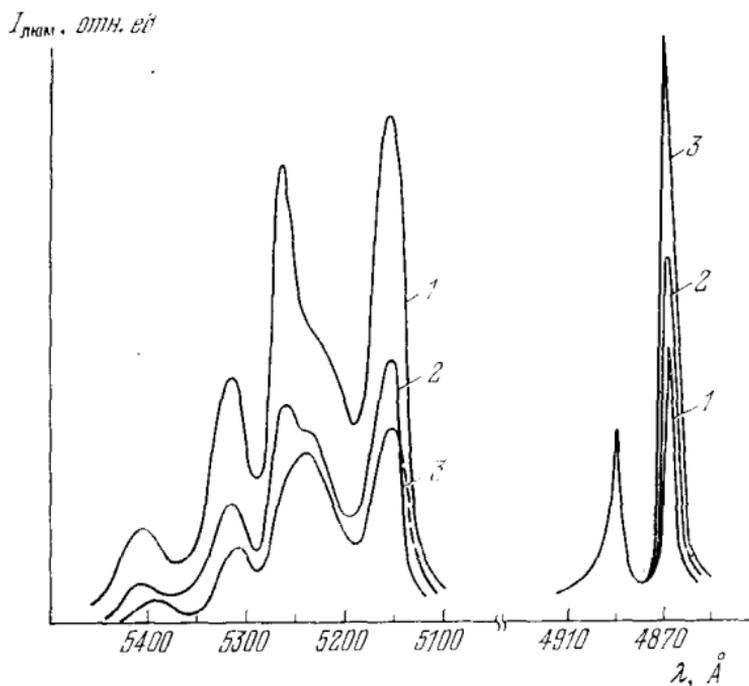


Рис. 5.19. Спектры люминесценции кристаллов CdS при 4,2 К: 1) до облучения лазерным пучком, 2) после облучения 10 импульсами, 3) 20 импульсами. Кривые спектров краевого излучения (с левой стороны) изменены следующим образом: 1 уменьшена в 5 раз, 3 увеличена в 2 раза [59].

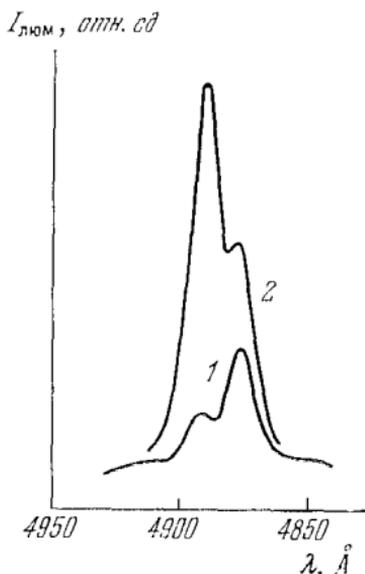


Рис. 5.20. Спектры люминесценции кристаллов CdS при $T=77$ К: 1) до облучения лазерным пучком, 2) после воздействия несколькими импульсами [59].

Анализируя динамику радиационных изменений (см. рис. 5.19, 5.20), авторы [59] пришли к заключению о возможности фотостимулированной миграции и генерации дефектов Френкеля (серной вакансии и S в междоузлии). Этими процессами объясняется наблюдаемое гашение краевого излучения (см. рис. 5.19).

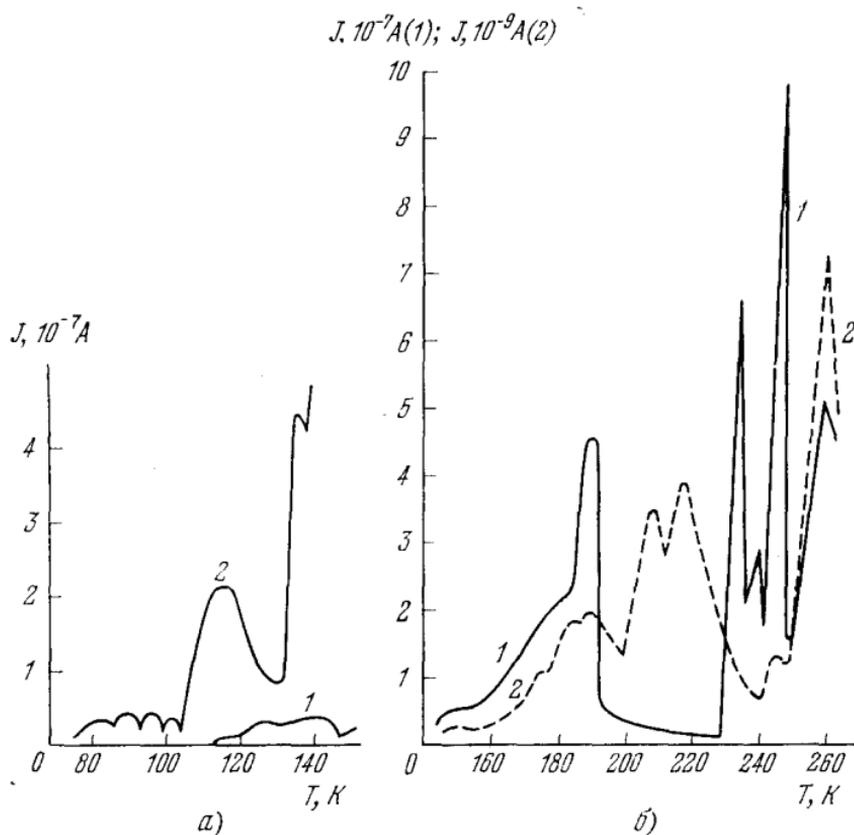


Рис. 5.21. Кривые термостимулированной проводимости CdS до (1) и после (2) облучения рубиновым лазером для двух интервалов температур [60].

Воздействие лазерного импульса приводит к существенным изменениям кривых термостимулированной проводимости (рис. 5.21) [60]. Фотостимулированное радиационное дефектообразование инициирует появление центров захвата (с энергетическими уровнями, расположенными на глубине 0,14 и 0,4 эВ от дна зоны проводимости), связанных с серными вакансиями.

В энергетическом спектре ловушек обнаружены уровни $E_c - 0,32$ и $E_c - 0,5$ эВ, связанные со сложными дефектами, включающими междоузельные атомы S и Cd. Образование вакансий и междоузельных атомов изменяет характер распределения донорных уровней в CdS. Так, например, если до облучения лазерными импульсами электрический ток кристалла определялся основными носителями, поступающими с уровня $E_c - 0,12$ эВ, то после облучения он, по мнению авторов Романенко, Степанченко, Шабляя, обусловлен мелкими донорами $E_c - 0,05$ эВ, связанными с изолированными вакансиями S [60].

§ 5. Доноровые эффекты в облучаемых ионами полупроводниках

Ионизационно-стимулированное дефектообразование происходит в процессе бомбардировки полупроводников ионами низких и средних энергий. Об этом свидетельствуют результаты исследований на кристаллах Si [61, 62], PbS [63, 64], CdS [65] и других.

Пабст, Палмер [61, 62] пришли к выводу об ионизационном происхождении радиационных дефектов в Si в связи с обнаруженным несоответствием между вычисленным по теории Кинча и Пиза сечением дефектообразования и экспериментально измеренным. Ими были использованы пластины Si ($\rho = 2,7$ Ом·см, ориентация по оси [111]), которые облучались в режиме деканализации ионами H^+ и He^+ (для H^+ $E_0 = 300$ кэВ, $I = 2,1 \cdot 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹; для He^+ $E_0 = 275$ кэВ, $I = 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹).

Величины средних пробегов, сечения ионизирующих потерь и генерации радиационных дефектов для ионов H^+ и He^+ с одинаковой энергией существенно различны (рис. 5.22). Измеренное по энергетическому спектру обратно рассеянных ионов отношение эффективностей радиационного дефектообразования для ионов H^+ и He^+ оказалось равным $\sigma_{He}/\sigma_H \approx 5,7$ и $6,4$ для температур облучения 300 и 80 К (вместо $\sigma_{He}/\sigma_H = 4$, предсказываемого теорией).

Дозовая зависимость σ_{He}/σ_H описывается нелинейной функцией и свидетельствует о наложении стимулированного излучением отжига слабоборазделенных пар Френкеля на кинетику накопления стабильных комплексов дефектов. Причем отжиг был значительным как при 300 К,

так и при 80 К и, следовательно, вносил искажения в истинную величину скорости генерации первичных дефектов, по которым проводилась оценка $\sigma_{\text{He}}/\sigma_{\text{H}}$.

Ионизационно-стимулированное дефектообразование авторы [61, 62] объяснили на основе модели потенциального смещения, предполагая одновременную ионизацию

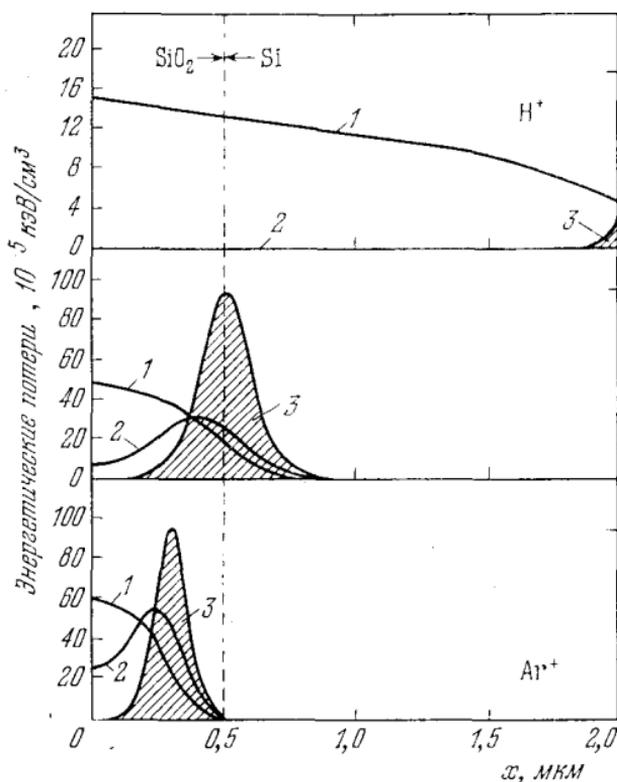


Рис. 5.22. Профили распределения по глубине (SiO_2 — Si)-системы ионизационных потерь (1), радиационных дефектов (2) и легирующей примеси (3) для ионов H^+ (а), He^+ (б) и Ar^+ (в) с равной начальной энергией $E_0=275$ кэВ [66].

вдоль трека двух соседних атомов. Другая разновидность модели ионизационного механизма генерации дефектов в полупроводниках в процессе бомбардировки ионами обсуждена в [73].

На осуществление допорогового механизма дефектообразования в кристаллах PbS указывали Зырянов, Мацевич и др. [63, 64]. Идентификация радиационных дефектов проводилась методом дифракции медленных электронов (с энергией частиц от 4 до 300 эВ). Радиационные

дефекты создавались при имплантации ионов He^+ с энергией частиц в интервале от единиц до 100 эВ. Плотность потока ионов $5,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Дозовая зависимость исследовалась в интервале от 1 до 40 мин. Температура облучения 24°C .

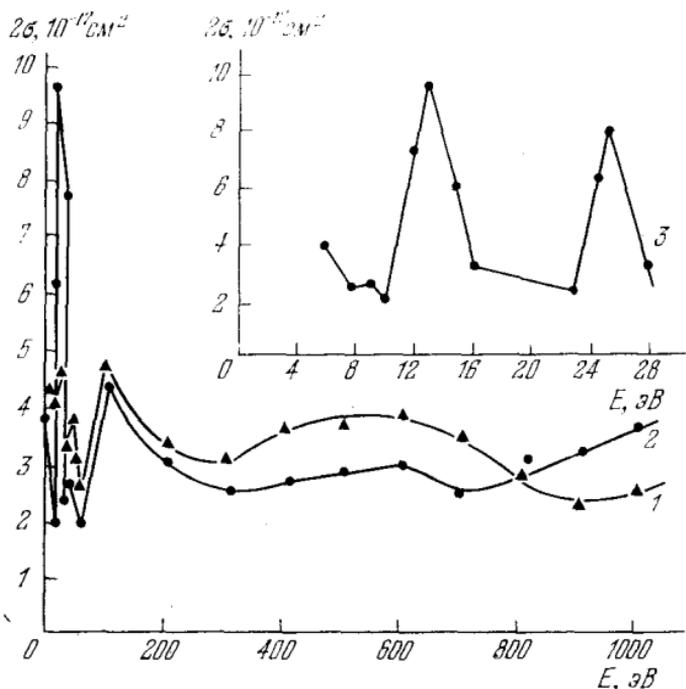


Рис. 5.23. Энергетическая зависимость сечения σ неупругого рассеяния ионов He^+ на поверхности скола (100) монокристаллов PbS . По оси ординат отложен параметр, пропорциональный $\ln I/I_0$, вычисляемый из дозовой зависимости. I_0 и I — интенсивности дифракционных рефлексов до и после бомбардировки ионами: 1) для пучка дифрагированных электронов от (315), 2) от (226) и 3) от (226) в укрупненном масштабе [63].

Бомбардировка ионами поверхности PbS -монокристаллов, расколотых в вакууме, приводила к ухудшению дифракционной картины: с накоплением потока ионов она становилась менее резкой, падала интенсивность рефлексов. При достаточно большой дозе облучения рефлексы сливались с фоном, интенсивность которого возрастала.

Кривая энергетической зависимости сечения (рис. 5.23) имеет несколько экстремумов. Максимумы наблюдаются при энергиях падающих ионов He^+ около 13 ± 2 эВ, 25 ± 2 эВ, 30 ± 10 эВ и 40 ± 10 эВ. Имеется максимум в интервале от 100 до 200 эВ и от 300 до 500 эВ. Характер энергетической зависимости сохраняется для рефлексов с

разными индексами. Наблюдаемое радиационное дефектообразование авторы объясняют с помощью ионизационного механизма. Появление максимумов в высокоэнергетической части кривой рис. 5.23 связано с оже-каскадом на L -оболочке атома S.

Энергия локализации максимума (100—200 эВ) близка к энергии ионизации L -оболочки атома S, находящегося на поверхности PbS. Здесь ионизационные потери для бомбардирующих ионов малы ($\Delta E \ll E_0$). Второй максимум (300—600 эВ) можно связать с процессами ионизации L -оболочки атомов S, расположенных в объеме PbS.

В CdS допороговые радиационные эффекты, наводимые облучением ионами, описаны Амбриджем и Картером [65]. Ионы He^+ ($E = 18\text{--}125$ эВ, $I = 10^{11}$ см $^{-2}$ · с $^{-1}$ · $T_{\text{обл}} = 90$ К, $\Phi = 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$) создавали дефекты структуры типа смещенных в междоузлия атомов S и нейтральных серных вакансий. Образования дефектов Френкеля в кадмиевой подрешетке авторы не наблюдали. Радиационные дефекты появлялись при облучении ионами с энергией, значительно меньшей пороговой энергии $E_m \approx 22$ эВ для смещения серы ($E_d \approx 8,7$ эВ) и $E_m = 55$ эВ для смещения Cd ($E_d \approx 7,3$ эВ).

Значительные изменения проводимости имели место при облучении CdS ионами с энергией до 10 эВ. На энергетической зависимости проводимости (рис. 5.24) наблюдаются два выраженных максимума, расположенные в интервале энергий 45—55 эВ и 90—95 эВ.

Из исследований кинетики термостимулированной проводимости и изохронного отжига облученных образцов было показано, что в CdS радиационные дефекты стабильны в широком интервале температур. Они отжигаются при $T_{\text{отж}} = 200^\circ\text{C}$ в пленках толщиной $d_0 = 800 \text{ \AA}$ и при $T_{\text{отж}} = 350^\circ\text{C}$, $d_0 = 900 \text{ \AA}$. Экстремальный ход энергетической зависимости объясняется процессами компенсации проводимости дефектами разного типа, например дефектами в катионной или в анионной подрешетке. Результаты опытов, по мнению авторов [65], не укладываются в рамки представлений о механизме упругого радиационного дефектообразования, и поэтому вопрос о механизме, приводящем к дефектообразованию в CdS при бомбардировке медленными ионами, они оставляют открытым.

Структурная нестабильность CdS- и CdSe-монокристаллов обнаружена при воздействии низкоэнергетической ($E_0 = 100-400$ эВ, плотность тока ионов аргона $1-5$ мА/см²) газоразрядной плазмы [67-69]. В растровом и электронном микроскопах изучен процесс облучения плазмой разных полярных граней кристалла, кинетика роста иглообразных конусов с разными углами при вершинах, шестигранных пирамид, нитевидных, изогнутых и усовидных монокристаллов и т. д. (рис. 5.25, 5.26).

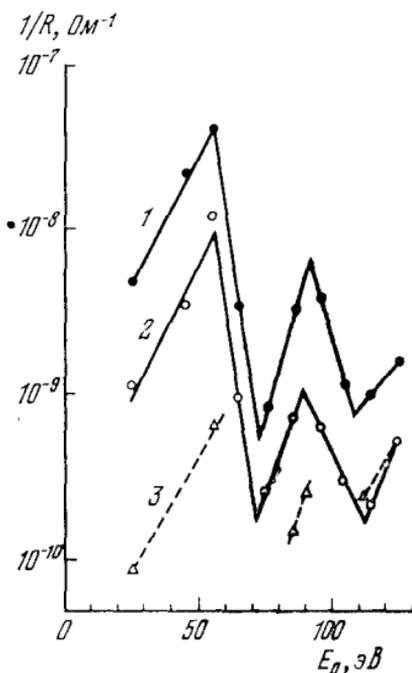


Рис. 5.24. Энергетическая зависимость изменения проводимости пленок CdS, облучаемых ионами He^+ . Суммарный поток He^+ в каждой точке $\Phi = 5 \cdot 10^{14}$ см⁻², $T_{обл} = T_{изм} = -180^\circ C$. Кривые: 1) первый, 2) второй и 3) третий циклы облучения. Толщина пленки 900 Å. Темновое сопротивление $\rho = 10^{11}$ при $T_{изм} = -180^\circ C$ и $3 \cdot 10^3$ Ом · см при комнатной температуре [65].

Структурная нестабильность CdS- и CdSe-монокристаллов можно привести следующие выводы авторов [67-69]:

1. Усовидные образования (см. рис. 5.25, 5.26) (вискерсы) растут непосредственно в процессе облучения мишени CdS низкоэнергетической газоразрядной плазмой.

кинетика роста иглообразных конусов с разными углами при вершинах, шестигранных пирамид, нитевидных, изогнутых и усовидных монокристаллов и т. д. (рис. 5.25, 5.26).

Приимая во внимание сведения о радиационной нестабильности этих кристаллов к воздействию излучения допороговой энергии (см. § 1), можно рассмотреть две возможные модели роста указанных образований. Первая модель предполагает радиационно-стимулированный рост усовидных CdS по механизму кристаллизации из газовой фазы, образованной вблизи поверхности в результате бомбардировки ионами плазмы. Здесь необходимо также учитывать приток компонентов роста (S и Cd) из объема кристалла к основанию фигур роста. Вторая модель предполагает механизм селективного травливания поверхности, который сопровождается локальным вытравливанием фигур роста. В пользу радиационно-стимулированного роста монокристаллов

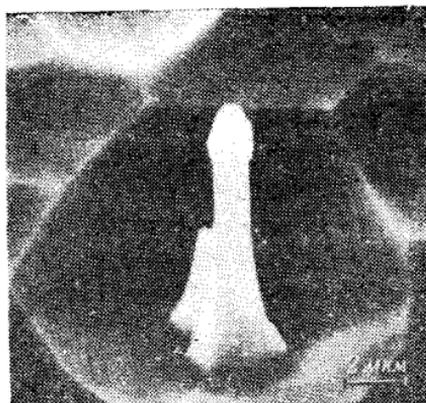


Рис. 5.25. Рост конусов на поверхности (0001) кристаллов в процессе облучения низкоэнергетической газоразрядной плазмой аргона ($E_0=100$ эВ, $I=2,8$ мА/см², $\Phi = 5 \cdot 10^{20}$ см⁻²) [67].

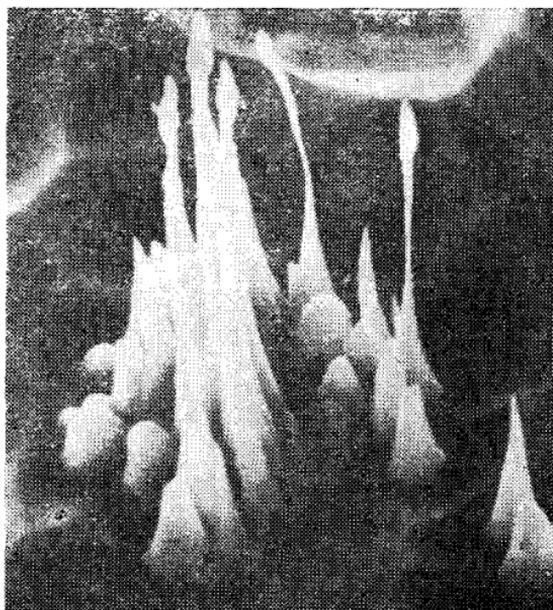


Рис. 5.26. Конусы с боковыми отростками на плоскости (0001) CdS, выросшие при облучении кристалла ионами Ag^+ с энергией $E_0=100$ эВ [67].

В этих условиях облучения приповерхностный слой кристалла является постоянным источником высокой концентрации междоузельных атомов S и Cd и их вакансий. С другой стороны, при плазменной обработке CdS излучает интенсивный поток света. Оба этих процесса — высокая плотность возбуждения электронной подсистемы CdS и генерация собственных дефектов структуры — могут стимулировать рост монокристаллических вискерсов.

2. Процесс роста CdS обнаруживает характерную зависимость от мощности потока бомбардирующих частиц, определяющую темп генерации радиационных дефектов и яркость свечения кристалла.

3. Процесс роста слабо зависит от энергии бомбардирующих поверхность ионов в интервале от 100 до 1000 эВ.

4. Геометрическая форма образуемых вискерсов соответствует кристаллографической структуре полярных граней CdS-мишени.

5. В идентичных с CdS условиях облучения на диэлектрической подложке (коллекторе из ШГК и стекла), расположенной вблизи распыляемого CdS, происходит рост аналогичных монокристаллических вискерсов.

6. Рост монокристаллических «мостиков», «паутинок» (см. рис. 5.26) между пирамидами или конусами указывает, что механизм селективного вытравливания вискерсов не в состоянии обеспечить такого типа фигуры роста.

В [67, 68] авторы обсуждают природу радиационных дефектов, ответственных за образование центров кристаллизации и за рост нитевидных кристаллов. Влияние радиации на рост пленок рассмотрено также и в других работах [69—71].

ГЛАВА 6

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 1. Влияние радиационных дефектов на термическую диффузию

Изучению радиационного упорядочения сплавов, влияния радиационных дефектов на растворимость примесей, на скорость перемещения атомов при термической диффузии посвящено большое число работ.

Изменение коэффициентов диффузии объясняется влиянием на скорость перемещения атомов возрастания концентрации неравновесных вакансий, локального разогрева в тепловых клыньях, процессов упругого рассеяния бомбардирующих частиц на атомах диффузантов и т. д. Рассматриваются случаи влияния электромагнитного излучения высоких энергий и бомбардировки заряженными частицами в широком интервале энергий [1—3].

На основе результатов, полученных для металлов [1, 4, 5], и предположений, что в полупроводниках на диффузионные процессы также должны оказывать влияние неравновесные вакансии, сюда были перенесены представления, развитые применительно к металлам. В связи с этим исследования проводились при высоких температурах, необходимых для осуществления достаточно быстрой диффузии. Условия этих опытов исключали возможное влияние на диффузию связанных с электрон-решеточными взаимодействиями процессов.

Исследованию влияния радиационных дефектов на тепловую диффузию в полупроводниках посвящено большое количество публикаций. Это работы Петерсона и Огильви (1959), Барюша, Константина и Пфистера

(1961—1963), Брело (1967), Хаклера и Кюкучи (1968), Болтакса и Савина (1970) и др. Отметим большой цикл исследований по ионно-лучевой имплантации материалов [6—9]. В этих исследованиях диффузионные эксперименты выполнены при достаточно высоких температурах на материалах, находящихся непосредственно в поле ионизирующего излучения и на полупроводниках, предварительно облученных дефектообразующим излучением.

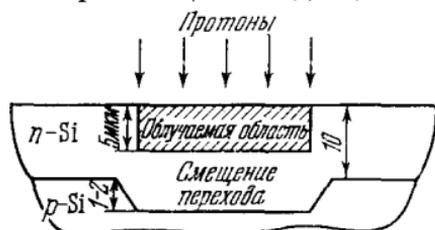


Рис. 6.1. Схема эксперимента по исследованию высокотемпературной радиационной диффузии [11].

газовой фазы. Использовались протоны с энергией $E_0 = 2$ МэВ, мощность дозы $4,5 \cdot 10^5$ Р/ч. Кварцевые ампулы с Ge и As нагревались до $T = 700^\circ\text{C}$ и одновременно облучались. Для контрольных ампул поддерживалась $T = 700^\circ\text{C}$.

При облучении коэффициент диффузии (оценка проведена методом измерения глубины залегания $p-n$ -перехода на косом шлифе и декорирования границы перехода химическим окрашиванием) увеличился в четыре раза. Концентрация вакансий в этих условиях опыта примерно в три раза превышала термодинамически равновесную [10].

В 1961—1962 гг. появились публикации, в которых эти результаты были развиты Барюшем и др. [11, 12]. Было обнаружено увеличение скорости термической диффузии ряда примесей (B, P, Ga в Si; Sb, As в Ge) при воздействии протонами с энергией $E = 0,2—1,5$ МэВ или электронами с $E = 1$ МэВ. Диффузия исследовалась по смещению границы $p-n$ -перехода. Для контроля вклада термического смещения перехода облучение производилось через маски (рис. 6.1) таким образом, что рядом с облучаемой областью располагался участок $p-n$ -перехода.

Было получено [11, 12], что диффузионное смещение границы $p-n$ -перехода имеет место при воздействии протонов со средней длиной пробега, сравнимой или меньшей глубины залегания перехода. Процесс ускорения

Ускорение термической диффузии в процессе облучения материала. Петерсон и Огилви [10] исследовали влияние рентгеновского излучения на диффузию As из

диффузии нечувствителен к зарядовому состоянию и ионному радиусу примеси. Ускорение диффузии наблюдается при температурах не ниже 800°C для Si и не ниже 500°C для Ge.

В интервалах температур от 900 до 1200°C для Si и от 600 до 950°C для Ge эффект активации не зависит от

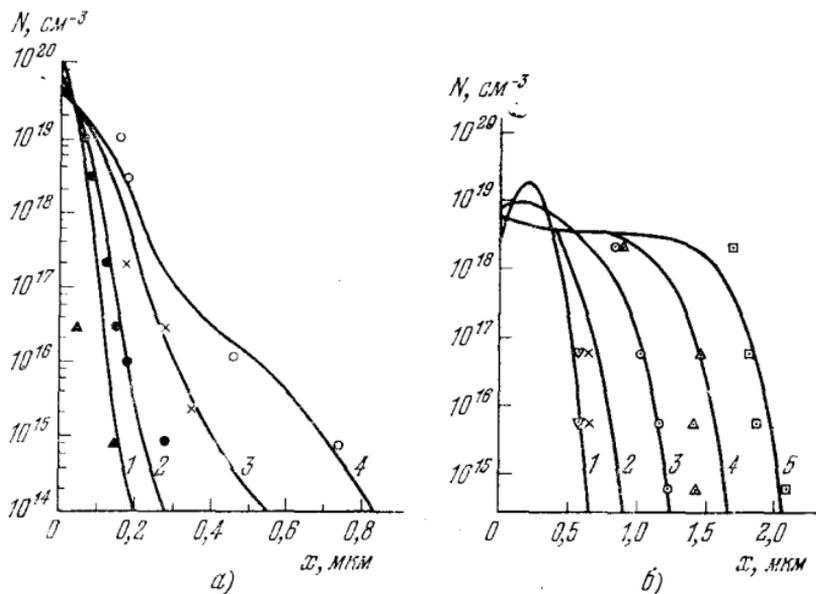


Рис. 6.2. Концентрационные профили распределения В в Si (а) и Р в Ge (б) [13]. Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — расчетные. а) Условия проведения диффузии: $T_{\text{обл}} = 600^{\circ}\text{C}$, энергия протонов $E_0 = 50$ кэВ, $I = 80$ mA/cm^2 . Метод измерения — декорирование границы залегания перехода. Время облучения (в мин.): 1) 15, 2) 30, 3) 60, 4) 120; $x^2 = D_0 t$ (в μm^2) равен $6,0 \cdot 10^{-2}$ (4); $3,0 \cdot 10^{-2}$ (3); $1,5 \cdot 10^{-2}$ (2); $0,7 \cdot 10^{-2}$ (1). б) $T_{\text{обл}} = 580^{\circ}\text{C}$, $E_0 = 70$ кэВ, $I = 40$ mA/cm^2 . Время облучения (в мин.): 1) 0, 2) 1, 3) 6, 4) 30, 5) 150.

плотности потока частиц n от температуры облучения. Однако зависимость скорости диффузии от температуры, проявляющаяся при температурах облучения ниже 900°C для Si, смещается в область более низких температур с увеличением интенсивности излучения [11, 12].

Наблюдается дозовая зависимость эффекта [13], свидетельствующая об участии стабильных комплексов радиационных дефектов в активации элементарных актов перескоков. Влияние суммарного потока протонов (энергия от 15 до 75 кэВ) на размытие профиля распределения Р в Ge и В в Si иллюстрируется рис. 6.2. Было обнару-

жено увеличение скорости диффузии в Si на пять порядков и в Ge на три порядка в сравнении с термической, соответствующей температуре облучения кристалла [13].

Согласно [14—19] радиационная диффузия имеет место при воздействии протонов в широком интервале энергий. В [15] диффузия В и Р в Si была обнаружена при облучении низкоэнергетическими (0,5—1 кэВ) ионами водорода тлеющего разряда, которые создавали дефекты на глубине в несколько атомных слоев от поверхности. В этом случае тонкий облучаемый приповерхностный слой был источником вакансий и атомов внедрения, часть которых проникала в глубь материала и обуславливала ускорение проникновения В (либо Р) из газовой среды в объем кремния ($T_{\text{обл}} = 820^\circ\text{C}$).

Профиль распределения примеси аппроксимируется экспоненциально уменьшающимся коэффициентом диффузии в соответствии с гауссовским профилем распределения неравновесных вакансий. Скорость радиационной диффузии вблизи бомбардируемой поверхности, оцененная (с учетом распыления поверхности при облучении) на основе механизма [1] в 10^3 — 10^5 раз выше коэффициента термической диффузии при $T_{\text{обл}} = 820^\circ\text{C}$.

Ускоренная протонами малых энергий диффузия В в Si описана Нельсоном [16]. На поверхность монокристалла, ориентированного перпендикулярно направлению [111], наносился слой В толщиной 600 Å. Образцы облучались протонами с энергией 10 и 50 кэВ при температуре 700°C . Плотность пучка протонов $(3—7) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, время варьировалось от 15 мин до 2 ч.

Концентрационные профили В исследовались по методу [14]: использовался набор пластин *n*-Si с разным исходным удельным сопротивлением, поверхностный слой которых (600 Å) был легирован бором. После облучения в каждом из них определялась глубина залегания *p*—*n*-перехода. Затем с учетом того, что переход образуется в точке, где концентрация В равна концентрации Р легирующего образца, строился концентрационный профиль.

При облучении протонами с энергией 10 или 50 кэВ профили получают разной формы: для $E_0 = 10$ кэВ, В не проникает в Si на глубины, большие чем 0,3 мкм, даже при экспозициях облучения более чем 1 ч. При воз-

действии протонами с энергией 50 кэВ В уходит на глубины ≈ 1 мкм. При этом суммарная концентрация вошедшего В и глубина его проникновения существенно зависят от дозы. Показано, что радиационный эффект не зависит от температуры облучения в интервале от 500 до 700°C [16].

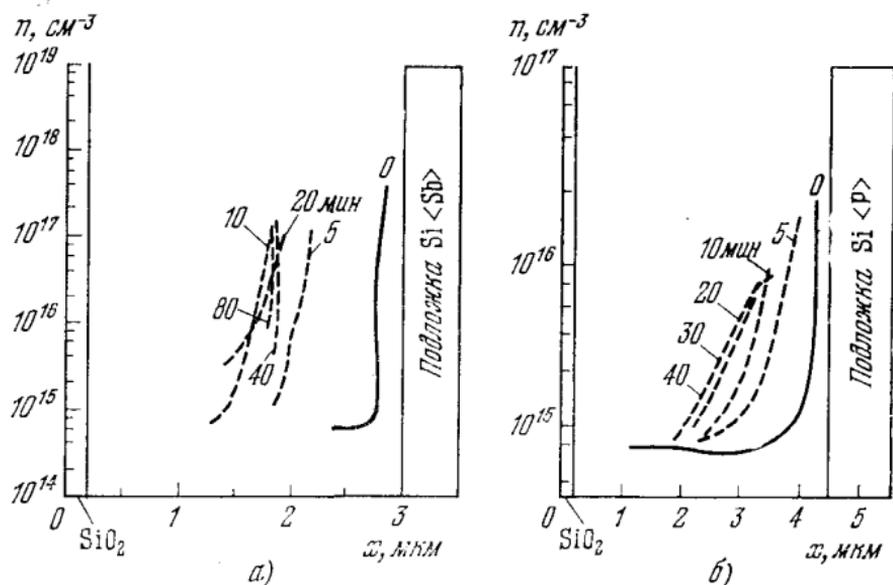


Рис. 6.3. Концентрационные профили распределения Sb (а) и P (б) при диффузии из подложки в эпитаксиальный слой Si в процессе воздействия протонами. Условия опыта: $E_0=300$ кэВ, $I=30$ мкА/см², $T_{\text{обл}}=900^\circ\text{C}$. Толщины окисного и эпитаксиального слоя указаны на оси абсцисс. Измерения проведены вольт-фарadowым методом. На кривых указано время облучения. По оси ординат отложена концентрация носителей тока [20].

В [20] исследована диффузия Sb и P в Si из подложки в пленку. Эффект существенно зависит от соотношения толщины эпитаксиального слоя и среднего пробега протонов. В случае, когда средний пробег меньше расстояния до границы раздела слой — подложка, ускорение диффузии не наблюдается.

Профили распределения примеси (рис. 6.3) описываются гауссовской кривой. На этом основании был предложен гауссовский профиль распределения радиационных вакансий [20]. Поскольку коэффициент радиационной диффузии пропорционален концентрации неравновесных вакансий, то и скорость передвижения примесей должна описываться аналогичным распределением, т. е. в соответствии с характером распределения концентрации вакансий.

Вычисленные на основании этих представлений профили достаточно хорошо совпадают с измеренными. Скорость перемещения примеси не является линейной функцией интенсивности в интервале потоков от 1 до 30 мкА/см² (высокая плотность возбуждения). Показатель при степени плотности потока много меньше единицы (рис. 6.4). Этот факт свидетельствует о наложении на процесс генерации вакансий термического отжига (900°С) более высокого порядка, чем прямая рекомбинация вакансия — междоузельный атом (механизм первого порядка) [1].

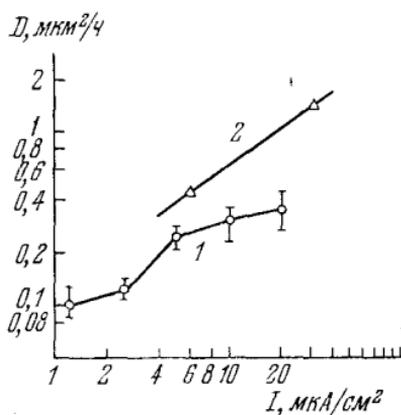


Рис. 6.4. Коэффициент радиационной диффузии P в Si в зависимости от плотности потока протонов. Кривая 1 соответствует диффузии из поверхностного источника. 2 — из подложки в эпитаксиальный слой. Энергия частиц равна 450 кэВ (2) и 150 кэВ (1) [20].

центрации носителей тока. В интервале температур 600—800°С для InAs и 650—900°С для GaAs полного восстановления концентрации электронов в процессе отжига не происходило. В области температур 600—700°С глубина залегания $p-n$ -перехода в облученных образцах была больше, чем в исходных, причем с ростом температуры эта разность уменьшается. При температурах, больших 750°С, граница $p-n$ -перехода в облученных образцах лежит ближе к поверхности, чем в необлученных.

В области высоких температур 600—650°С, когда концентрация Zn в образце еще невелика и Zn в основном перемещается по вакансиям, увеличение концентрации неравновесных вакансий приводит к возрастанию коэффициента диффузии. По мере повышения температуры диффузионного отжига концентрация вводимого в образец

процесс генерации вакансий термического отжига (900°С) более высокого порядка, чем прямая рекомбинация вакансия — междоузельный атом (механизм первого порядка) [1].

Термическая диффузия в предварительно облученных материалах [21—26]. Болтаксом и Савиным [21] изучена диффузия Zn в GaAs и InAs. На рис. 6.5, 6.6 приведены результаты опытов [21]. Образцы предварительно облучались потоками быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² (для InAs) и до 10^{18} см⁻² (для GaAs) при $T_{\text{обл}} = 150^\circ\text{C}$. Контроль за отжигом радиационных дефектов осуществлялся измерением кон-

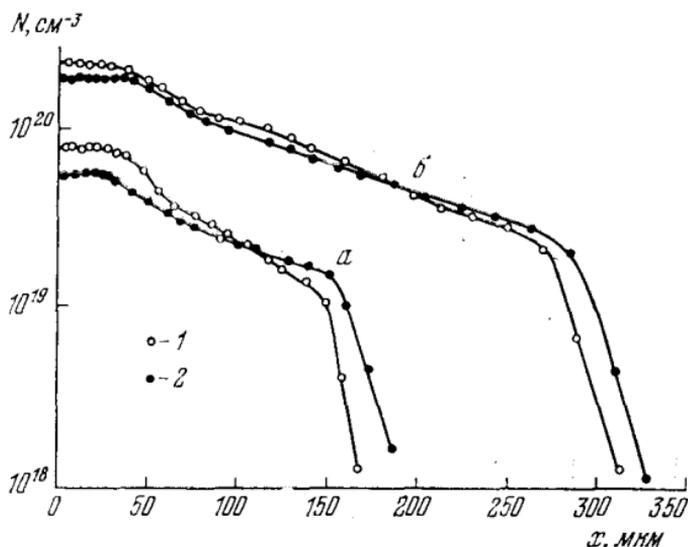


Рис. 6.5. Концентрационные профили распределения Zn в облученных (1) и контрольных образцах (2) GaAs: а) $T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}} = 7,5$ ч, б) $T_{\text{отж}} = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}} = 5$ ч [21].

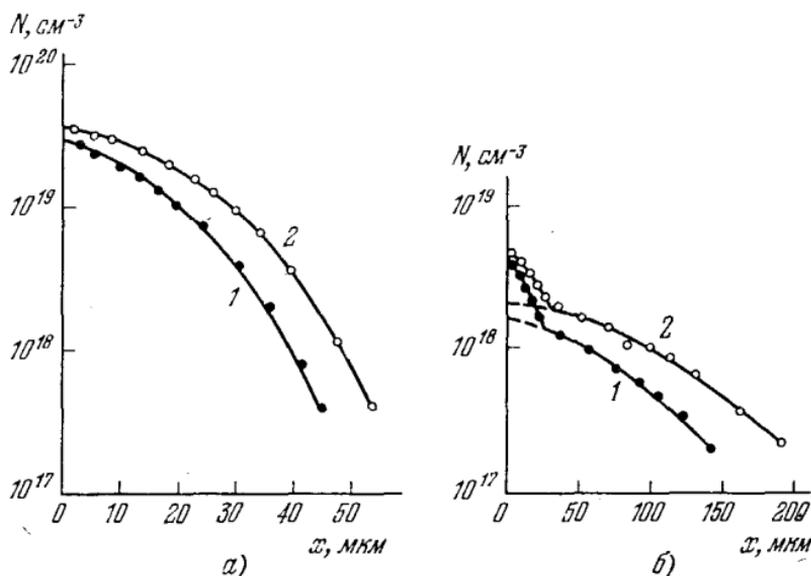


Рис. 6.6. Концентрационные профили распределения Zn в InAs (а) при $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}} = 2,5$ ч., в GaAs (б) при $T_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}} = 27$ ч. Кривые: 1 — до, 2 — после облучения [21].

Zn возрастает. Это обстоятельство усложняет процесс переноса примеси, так как здесь проявляется диссоциативный механизм диффузии. Следовательно, вакансии, высвобождаемые при термической диссоциации или перестройке сложных комплексов радиационных дефектов, здесь уже служат «ловушками» для диффундирующих атомов Zn.

Таким образом, облучение приводит к уменьшению эффективного коэффициента диффузии примеси, диффундирующей по диссоциативному механизму. Авторы [21] отмечают увеличение растворимости Zn в образцах, облученных быстрыми нейтронами, и связывают наблюдаемый эффект с введением в полупроводник дополнительной концентрации вакансий.

Неравновесные вакансии существенно замедляют скорость дрейфа Li в Si [22] и в Ge [23]. Например, подвижность Li в Si (легированном В до $1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) уменьшается на два порядка вследствие осаждения его на вакансиях [22]. Исследовался дрейф Li в предварительно облученных быстрыми нейтронами ($1,1 - 2,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и электронами с энергией 0,9 МэВ ($5 \cdot 10^{15} - 3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) Si-диодах, полученных диффузией Li (420°C , 5 мин).

Зависимость емкости и подвижности от времени дрейфа приведена на рис. 6.7 в условиях постоянного смещения при разных температурах. Из температурных зависимостей коэффициента диффузии (табл. 6.1) установлено, что эффективная энергия активации Li в Si возрастает на 25 и 50% после облучения нейтронами и электронами соответственно.

Подвижность ионов Li в областях с концентрацией дефектов до 10^{18} см^{-3} приводит к значительному замедлению скорости дрейфа, что объясняется почти полным осаждением Li на неравновесных вакансиях *).

Однозначная интерпретация увеличения скорости дрейфа, по мнению авторов [27], затруднительна. Предполагается, что увеличение подвижности Li связано с появлением внутренних полей, обусловленных градиентом удельного сопротивления, возникающим со стороны

*) Следует заметить, что в [22] замедление дрейфа отмечено при дозах (и концентрациях дефектов), на три-четыре порядка меньших в сравнении с [27].

облучаемой поверхности. При электронной бомбардировке возможно изменение фононного спектра в нарушенной области кристалла, что может привести к изменению так называемого «частотного фактора», определяющего скорость диффузии и подвижность примеси. В [28] найдено,

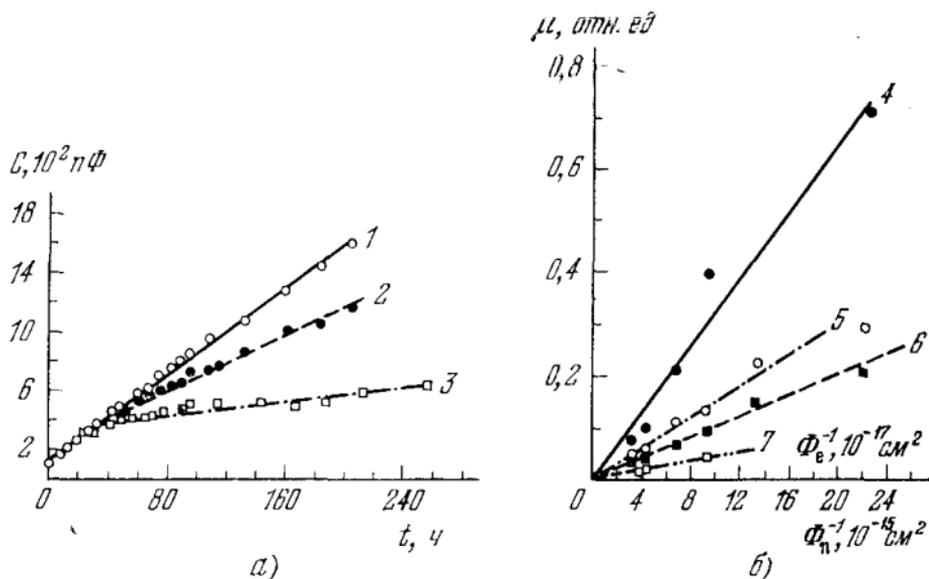


Рис. 6.7. Дозовая зависимость изменения емкости (а) и дрейфовой подвижности Li (б) при облучении Si(Li) электронами с энергией 0,9 МэВ и нейтронами реактора. Напряжение дрейфа $U=100 \text{ В}$. Температура дрейфа $T=30^\circ\text{C}$ (1, 2, 3, 6), 40°C (5), 50°C (4) и 65°C (7). Кривые: 1 — контрольный образец, 2, 3, 7 — образцы, облученные нейтронами с $I=4,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (2) и $6,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (3 и 7), 4—6 — облученные электронами [22].

что предэкспоненциальный член, включающий «частотный фактор» для поверхностного коэффициента диффузии в кремнии, в 10 раз выше для механически полированной, чем химически полированной поверхности.

В диффузионных экспериментах, проводившихся с использованием радиоактивных изотопов, было обнаружено влияние радиационного фона изотопов на диффузионные параметры. Согласно работе Аракеляна и Спицына [29] процесс самооблучения оказывает влияние на миграцию радиоактивных атомов в кристаллах Ge и Si. Влияние самооблучения рассматривается в двух аспектах: 1) испускание изотопами частиц сопровождается передачей атому изотопа энергии отдачи; 2) самооблучение может привести к появлению локализованных стационарных зарядов, которые могут исказить первоначальный потен-

циальный рельеф в окрестности атома-диффузанта за счет появления внутренних электростатических полей.

Влияние дислокаций, введенных облучением, на тепловую диффузию. При воздействии низкоэнергетических электронов с высокой плотностью потока в монокристаллах Si и Ge возникают дислокации, которые перемещаются в глубь кристалла в процессе бомбардировки [30, 31].

Таблица 6.1

Коэффициент диффузии Li в облученном Si [22]

Тип Si	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$\Phi, \text{см}^{-2}$	$\frac{N_B}{\text{см}^{-3}}$	T, K
Междоузельный Li	$2,3 \cdot 10^{-3} \times \exp(-0,66/kT)$			300—400
Легированный В	$\frac{3,0 \cdot 10^8}{N_B^{1/2}} \times \exp(-80/kT)$		$10^{14} - 10^{17}$	275—333
Облученный быстрыми нейтронами *)	$\frac{7,0 \cdot 10^{12}}{\Phi_n} \times \exp(-0,83/kT)$	$(1-3) \cdot 10^{14}$	$< 10^{14}$	300—410
Облученный 0,9 МэВ-ми электронами	$\frac{2,1 \cdot 10^{18}}{\Phi_e} \times \exp(-1,03/kT)$	$(1-200) \cdot 10^{16}$	$< 10^{14}$	300—330

*) Тепловые нейтроны не оказывают влияния на диффузию Li в Si [22].

В местах облучения электронами (ускоряющее напряжение 6—8 кВ, ток пучка 2—3 мА ($10 \text{ А}/\text{см}^2$), диаметр пучка 100—300 мкм, время облучения 0,2—0,8 с) плотность дислокаций резко возрастает и достигает величины 10^8 см^{-2} . При этом монокристалличность слоя сохраняется [31].

Исследования термодиффузии В, Р, Sb и Al в Si [31] и In, Sb в Ge [23] указывают на значительное увеличение скорости прохождения примеси в облучаемой области. Плотность дислокаций при этом на стороне, противоположной облучаемой, была не менее 10^7 см^{-2} . Увеличение диффузионной активности [30, 31] связано с наличием

развитой сетки дислокаций, вдоль которых диффузионное перемещение примесей облегчено [3, 32, 33].

Теоретические предпосылки высокотемпературной «радиационной диффузии» (механизм Динса — Дамаска). В случае вакансионного механизма коэффициент диффузии пропорционален концентрации вакансий в объеме кристалла [1]:

$$D_0 = A \cdot C_V \exp(-E_m/kT),$$

где C_V — атомная доля вакансий, E_m — энергия активации движения вакансий, A — постоянная величина.

При этом равновесная концентрация точечных дефектов определяется как

$$C_V = A' \exp(-E_f/kT),$$

где E_f — энергия образования вакансий.

Воздействие ядерным излучением приводит к росту концентрации точечных дефектов C'_V , которая определяется условием облучения.

Реализация механизма Динса — Дамаска [1] возможна в ограниченном интервале температур, поскольку при низких температурах вероятность тепловых флуктуаций, способных привести к диффузионному перескоку, мала, а при высоких — интенсифицируется отжиг радиационных дефектов.

Указанная функциональная зависимость позволяет прийти к следующим качественным выводам [1]:

— при высокой температуре облучения $C_V > C'_V$, так как большая часть радиационных дефектов эффективно отжигается и излучение оказывает незначительное воздействие на скорость диффузии, т. е.

$$D' \approx D_0 \approx A'' \exp(-E_m/kT);$$

— при низкой температуре облучения, когда отжиг радиационных дефектов малоэффективен, $C'_V(I) > C_V$; коэффициент диффузии в этих условиях может увеличиться незначительно, поскольку $D = D(I)$, а величина тепловой флуктуации невелика.

Температурная зависимость скорости диффузии будет характеризоваться величиной энергии активации E_m , так как $C'_V(I)$ слабо зависит от температуры [1]:

— в промежуточном интервале температур облучение приводит к наибольшему увеличению скорости диффузии: $D' = D_0 + D(I)$.

Модель Динса и Дамаска была развита в [1—5], где рассмотрены различные условия миграции и отжига первичных дефектов, образованных при взаимодействии ядерного излучения с твердым телом. Большое внимание уделено процессам термостимулированной миграции вакансий и междоузельных атомов к неподвижным стокам, в качестве которых могут выступать дислокации, границы зерен, реальная поверхность твердого тела и другие дефекты. Учитывается также рекомбинация генетических пар Френкеля, взаимодействие первичных радиационных дефектов с примесями и другие процессы.

При условии, что атомные дефекты перемещаются только к неподвижным стокам, уравнения, описывающие характер изменения концентрации точечных дефектов, определяются так [1]:

$$dv_v/dt = k - k_v v, \quad di/dt = k - k_I i,$$

где v , i — атомные доли вакансий и междоузельных атомов, k — скорость генерации дефектов при облучении, $k_v v$, $k_I i$ характеризуют процесс взаимодействия точечных дефектов со стоками. В стационарных условиях концентрации дефектов определяются из соотношений

$$v = k/k_v, \quad i = k/k_I.$$

Величины k_v , k_I можно связать с диффузионными параметрами:

$$k_v = \alpha_v v_v \lambda^2, \quad k_I = \alpha_I v_I \lambda^2,$$

где v — частота скачков, λ — длина элементарного скачка, α — концентрация стоков.

Полагая, что ускоренная миграция атомов характеризуется коэффициентом диффузии

$$D_v = (V + V_0) \lambda^2 v_v,$$

где V_0 — термически равновесная концентрация вакансий, получаем

$$D'_I = k/\alpha_v + D_0.$$

Аналогичное уравнение можно получить для междоузельных атомов:

$$D'_I = k/\alpha_I + D_0,$$

где D_0 — коэффициент термической диффузии дефектов.

Таким образом, в модели Динса — Дамаска значение коэффициента радиационной диффузии является аддитивной величиной по отношению к термической диффузии. При этом радиационная надбавка к D_0 определяется лишь скоростью генерации точечных дефектов и не зависит от температуры диффузионного отжига.

Если генетические пары Френкеля эффективно рекомбинируют между собой, то дифференциальные уравнения, описывающие концентрационные изменения во времени атомных дефектов, записываются в виде

$$dv/dt = k - v_v vi, \quad di/dt = k - v_I vi.$$

В стационарном случае при $v = v_I = v_v$, $v = i$ получаем, что

$$v = i = (k/v)^{1/2}.$$

С учетом этого выражения решение уравнения для нестационарного случая имеет вид

$$v = (k/v)^{1/2} \{1 - 2 \exp[-2(k/v)^{1/2} t]\}.$$

Следовательно, в данном случае коэффициент радиационной диффузии будет зависеть от дозы излучения.

Коэффициент диффузии в [1] был определен через концентрацию точечных дефектов:

$$D = A\lambda^2 v C.$$

Для нестационарной диффузии в соответствии с междоузельным механизмом он имеет вид

$$D_I = k\lambda^2/C_\alpha \sqrt{(2kt/C_\alpha) + 1}.$$

Следовательно, в данном случае коэффициент диффузии оказывается нестационарным и характеризуется зависимостью $D \sim t^{-1/2}$, т. е. с ростом дозы излучения будет наблюдаться снижение коэффициента диффузии.

§ 2. Экспериментальные проявления стимулированной излучением диффузии атомов

Изучение работ по отжигу радиационных дефектов, вызванному облучением, привело к выводу о возможности низкотемпературной миграции в полупроводниках [35, 36]. К примеру, отметим работу Мак-Кэя и др. [34], в которой авторы наблюдали низкотемпературный отжиг (при $T_{отж} = 10$ К) дефектов в сильно вырожденном n -Ge.

Стародубцев и Ниязова [35, 36] исследовали долговременную вариацию проводимости CdS, вызванную локальным воздействием узкого пучка рентгеновских квантов. Предполагалось, что в облучаемом участке CdS генерируются новые центры, способствующие увеличению проводимости кристалла, которые представляют собой радиационные дефекты структуры типа смещенных в междоузлия атомов S и серных вакансий. Повышение чувствительности CdS во время облучения вызвано диффузией при комнатной температуре этих центров в соседние участки кристалла [36].

Монокристаллы CdS облучались рентгеновским пучком (УРС-70, трубка с вольфрамовым антикатодом, напряжен на трубке $U = 30$ кВ, $I = 4-16$ мА (рис. 6.8)).

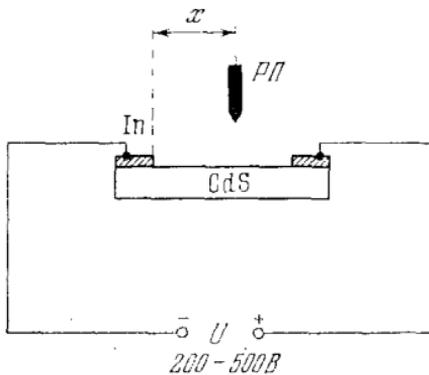


Рис. 6.8. Схема локального облучения CdS в средней его части узким пучком рентгеновских лучей (РП) [36].

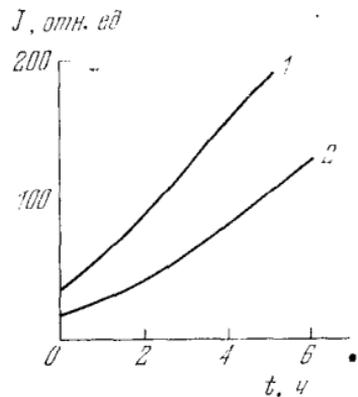


Рис. 6.9. Изменение проводимости J со временем t . Кривые: 1 — образец, предварительно активированный равномерным воздействием рентгеновскими квантами и затем отожженный при $T_{отж} = 300$ К в течение $t_T = 16$ ч в темноте, 2 — $t_T = 46$ ч. Рентгеновский зонд был расположен на расстоянии от границы электрода $x = 3,25$ мм. Ширина РП 1 мм [37].

При локальном воздействии наблюдались долговременные вариации продольной проводимости (рис. 6.9). Очувствление CdS длилось десятки часов, а в отдельных случаях — несколько суток. Проводимость образцов возрастала до значений, превосходящих начальный уровень на несколько порядков.

Долговременные изменения проводимости прерывались облучением кристалла вдоль всей поверхности рентгеновским пучком (рис. 6.10).

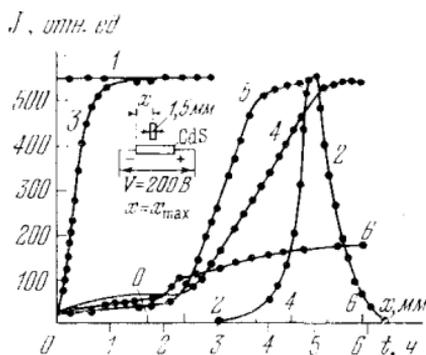


Рис. 6.10. Кинетика роста проводимости CdS в процессе воздействия рентгеновскими квантами ($U=30$ кВ, $I=6$ мА). Кривые: 1) $t_T=0$, 2) зондовая характеристика, 3) $t_T=5$ ч, 4) 15 ч, 5) 75 мин. облучения инфракрасным светом ($\lambda=0,8-1,1$ мкм), 6) $t_T=46$ ч.; $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 300\text{К}$ [37].

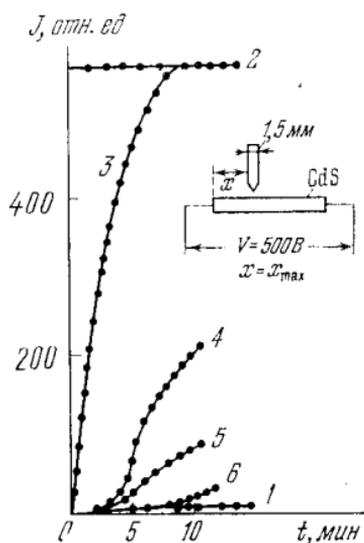


Рис. 6.11. Изотермический отжиг облученных рентгеновскими квантами кристаллов CdS. Кривые: 1 — проводимость образца, отожженного в темноте, 2 — активированного равномерным облучением, 3 — выдержанного в темноте в течение $t_T=10$ ч, 4 — 24 ч, 5 — 48 ч и 6 — 96 ч. Рентгеновский пучок включался кратковременно. Пучок шириною 1,5 мм расположен на максимуме зондовой характеристики. $T_{\text{обл}} = T_{\text{обж}} = 300\text{К}$ [37].

Активированные кристаллы теряли вызванную облучением проводимость в процессе длительного отжига при 300 К (рис. 6.11). С ростом температуры время отжига сокращалось. Процесс активации не зависел от величины и направления электрического поля, приложенного продольно или перпендикулярно к кристаллу.

В процессе облучения в кристаллы CdS вводились дефекты структуры, которым в запрещенной зоне соответствовали энергетические уровни $E_c - 0,6$ эВ (рис. 6.12). При длительном воздействии рентгеновских лучей наблюдалась необратимая порча CdS: фоточувствительность

исчезала, темновое сопротивление снижалось, объем образца закорачивался дендритами.

Сопоставление результатов воздействия мягкими рентгеновскими квантами и высокоэнергетическим излучением показало их сходство. Например, энергетические уровни, расположенные ниже края зоны проводимости на

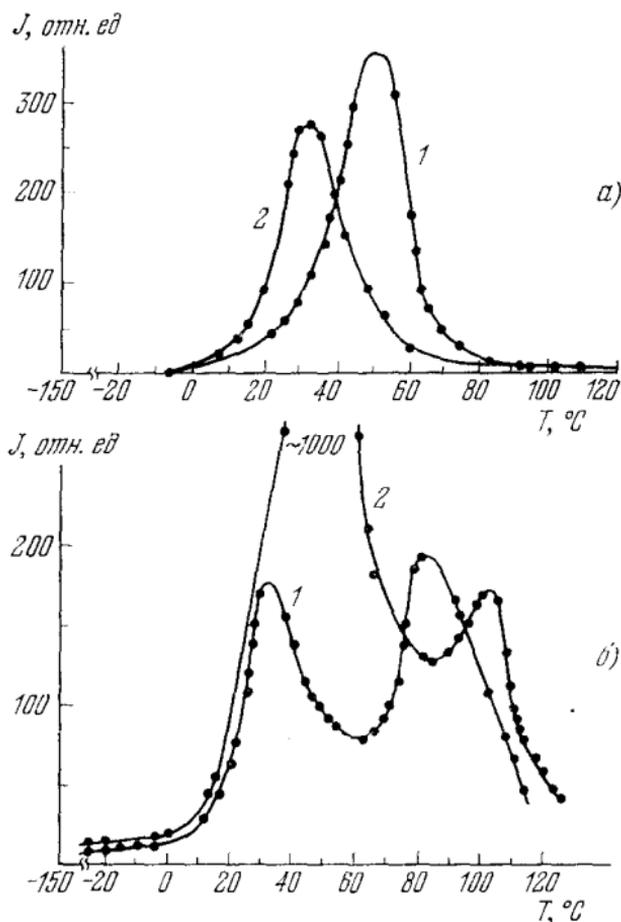


Рис. 6.12. Термостимулированная проводимость J кристаллов CdS, измеренная после облучения светом из области края полосы собственного поглощения (а) и рентгеновскими квантами (б). Скорость повышения температуры 2,5 град/мин (1) и 5 град/мин (2). $E_{\text{акт}} = 0,35$ эВ (а) и 0,33 эВ (б) для первого и 0,64 эВ для второго максимума (б). $T_{\text{обл}} = 120\text{ К}$ [37].

0,48—0,6 эВ и устойчивые при комнатной температуре, вводились в CdS при облучении рентгеновскими лучами, гамма-лучами ^{60}Co , нейтронами реактора и т. д. [37].

Радиационные изменения проводимости краевого излучения, фотопроводимости, темнового сопротивления,

спектра ИК гашения и других характеристик при бомбардировке монокристаллов электронами допороговых энергий (от 2,5 до 100 кэВ) наблюдали Калп и Кэлли [38, 39].

Эти изменения были объяснены выходом из объема CdS под действием бомбардировки электронами нестехиометрического компонента (S или Cd).

Свое предположение авторы [38, 39] обосновывают следующими факторами:

1) При бомбардировке электронами наблюдается уменьшение интенсивности зеленого излучения, центрами свечения которого были междоузельные атомы S. При этом интенсивность красной полосы увеличивается, что соответствует к увеличению концентрации серных вакансий.

2) На алюминиевой фольге, расположенной со стороны образца, противоположной облучаемой, появляется налет медного и желтого цвета. Налет медного цвета при отжиге ($T = 150^\circ\text{C}$) на алюминиевой фольге приобретает коричневый цвет, характерный для Cd. Спектральный (оптический) анализ этого налета указывает на наличие в нем следов Cd (от 0,01 до 0,03%).

3) Уменьшение сопротивления и изменение спектра свечения носят необратимый характер, так что образец нельзя вернуть в исходное состояние посредством термического отжига.

4) Напыление S (толщина слоя $6,8 \text{ мкг/см}^2$) или Cd на поверхность кристалла, не обнаруживающего свечения, характерного для междоузельной S (или Cd), приводит к тому, что после бомбардировки его электронами (100 кэВ , 10^{17} см^{-2} , $2,3 \text{ мкА/см}^2$, $T_{\text{обл}} = 173 \text{ К}$) возникает характерное для S (или Cd) свечение (рис. 6.13). На участках CdS, закрытых экраном, непрозрачным для 100 кэВ-ых электронов, как и в исходном случае, свечения не обнаруживается.

5) Гашение зеленой флуоресценции наблюдается и в том случае, если кристалл, выращенный с избытком надстехиометрического компонента (S), облучить при комнатной температуре электронами с энергией от 2,5 до 200 кэВ в течение длительного времени. Авторы отмечают, что с ростом энергии электронов наблюдаемый радиационный эффект ослабевает.

Стимулированная радиацией нетепловая миграция атомов обнаружена Стародубцевым, Ниязовой и Канеевым в следующем опыте [40—42]: кристалл CdS (рис. 6.14) наполовину закрывался алюминиевым экраном, непрозрачным для α -частиц ^{239}Pu ($E = 5,1$ МэВ, $I = 3 \cdot 10^7$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$). На облучаемом участке CdS генерировались радиолитические S и Cd, которые вначале были распределены в слое, соответствующем глубине проникновения α -частиц (≈ 6 мкм). Миграция S и Cd активировалась облучением CdS гамма-лучами ^{60}Co (350 Р/с) или мягкими рентгеновскими квантами (100 Р/с). Свободные S и Cd в процессе низкотемпературной диффузии проникали через всю толщину кристалла (100 мкм) и скапливались на

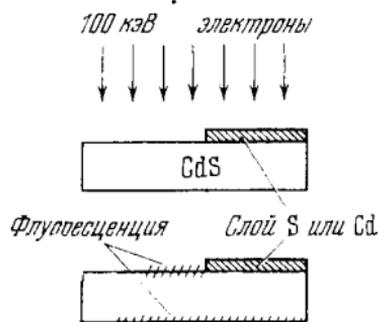


Рис. 6.13. Схема эксперимента по исследованию проникновения S или Cd из поверхностного источника в CdS [38].

противоположной облучаемой α -частицами стороне кристалла CdS.

При раздельном облучении гамма-квантами или рентгеновским излучением на участках *a*, *b*, *c* и *d* кристалла (см. рис. 6.14) Cd скапливается аналогичным образом. В случае одновременного воздействия α -частицами и ионизирующей радиацией характер распределения Cd на поверхности существенно меняется. Происходит преимущественное декорирование участка *d* поверхности, противоположной облучаемой α -частицами.

Кривые рис. 6.15 иллюстрируют кинетику скопления Cd (и S) за время диффузионного эксперимента. Здесь по оси ординат отложено отношение площади S_1 , занятой радиационными дефектами, к полной поверхности образца S_0 [43]. Оценка количества Cd проводилась методом нейтронно-активационного анализа угольных реплик, снятых с поверхности образцов до и после облучения.

Отношение массы Cd, скопившегося на разных участках поверхности *a*, *b*, *c* и *d* (см. рис. 6.14) при дозе $8 \cdot 10^5$ Р, было примерно $M_a : M_b : M_c : M_d = 1 : 0,1 : 1 : 5$. Количество Cd, скопившегося на участке *d*, находилось в пределах ($10^{-5} - 10^{-4}$) г/см 2 . Таким образом, на участке *d* кристалла CdS происходило скопление радиационных

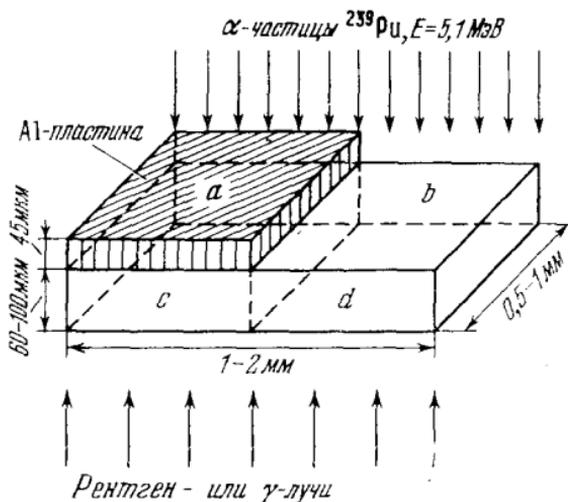


Рис. 6.14. Схема опыта по низкотемпературной диффузии радиационных дефектов в кристаллах CdS [40].

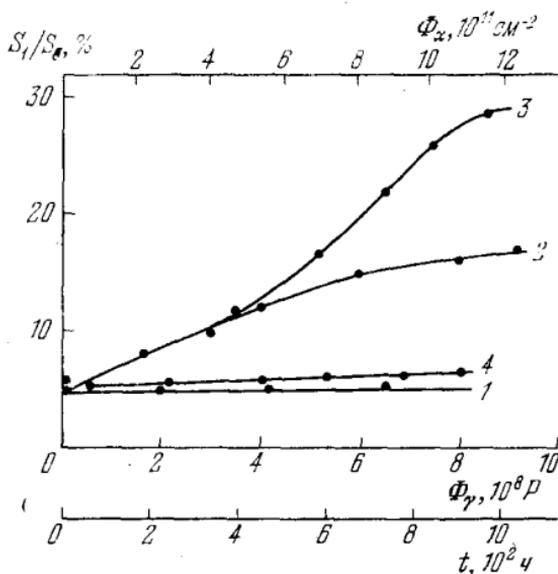


Рис. 6.15. Кинетические кривые скопления радиационных нарушений S_d и S_s на поверхности CdS при раздельном облучении кристаллов α -частицами (1) или гамма-лучами (2) и совместном воздействии α -частицами и гамма-лучами (3, 4). Кривая 3 соответствует стороне d, 4 — стороне b [43].

дефектов структуры, генерированных α -частицами в CdS на глубине ≈ 6 мкм. Процесс выхода Cd и S на противоположную облучаемой α -частицами сторону кристалла инициирован низкотемпературной стимулированной понижающим излучением (рентгеновскими квантами или гамма-лучами) миграцией свободных атомов. Отсутствие эффекта на стороне *b* авторы объясняют радиационным отжигом собственных дефектов («залечиванием» решетки), производимым совместным облучением α -частицами и квантами.

Механизм низкотемпературной миграции S в кристаллах CdS определен на основе результатов опытов, в которых концентрацию неравновесных вакансий варьировали: 1) прогревом кристаллов в парах S (3 атм, 870 К), приводящим к «залечиванию» анионной подрешетки; 2) прогревом в парах Cd (0,5 атм, 970 К), «залечивающим» кадмиевые вакансии, и 3) предварительным облучением CdS дефектообразующим излучением (см. гл. 5).

Было установлено, что коэффициент низкотемпературной миграции существенно возрастает при внесении дополнительной (сверх термодинамически равновесной) концентрации вакансий и значительно падает при «залечивании» их прогревом в парах S. Низкотемпературная миграция S ускоряется облучением CdS гамма-квантами. Как видно из рис. 5.11, коэффициент стимулированной диффузии существенно увеличивается при внесении дополнительной концентрации вакансий, остается без изменения при прогреве образцов в атмосфере паров Cd и значительно падает после прогрева CdS в парах S. На основе этих данных предполагалось, что в поле понижающего излучения S (Cd) диффундирует по собственным вакансиям.

Радиационно-стимулированная диффузия водорода и дейтерия в монокристаллах MgO описана Ченом и др. [44]. Низкотемпературная миграция исследовалась методом ИК спектроскопии. В исходных кристаллах H (или D) располагается в узлах решетки, что было определено по ИК спектру групп O—H или O—D (рис. 6.16). Высокотемпературный отжиг при $T_{отж} = 800$ К и выше не вызывает изменений в спектре. При облучении MgO электронами с энергией 2 МэВ (при плотности потока частиц

4,4 мкА/см² и температуре 290 или 85 К) примесные атомы приобретают высокую подвижность. Мобильный Н (или D) оставляет за собой вакансию, которая регистрируется в ИК спектре. Выведенный в междоузельное положение Н (или D) участвует в образовании новой фазы Mg(OH)₂, которая также регистрируется в ИК спектре (см. рис. 6.16).

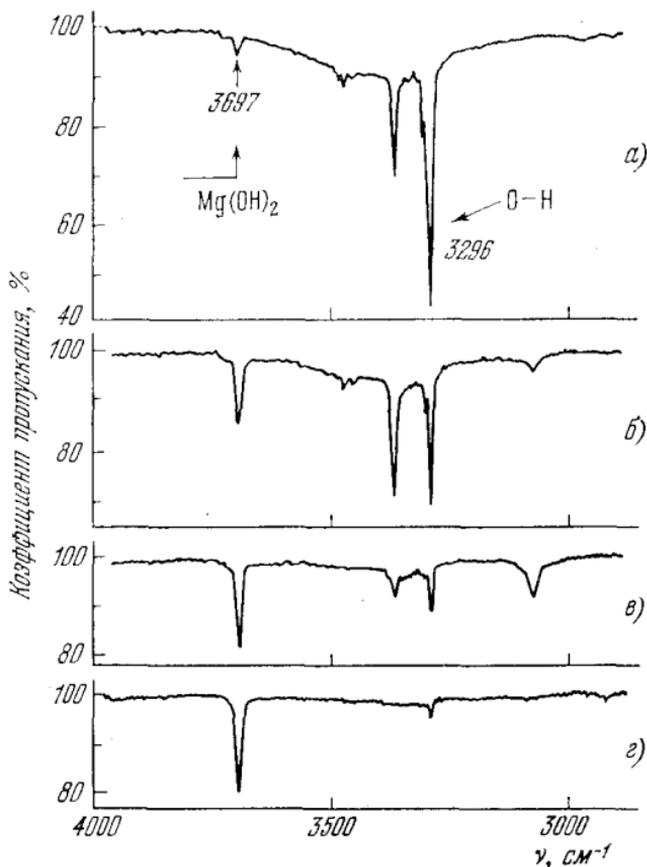


Рис. 6.16. Инфракрасный спектр поглощения монокристаллов MgO после облучения потоком электронов: а) $3,1 \cdot 10^{15}$, б) $2,9 \cdot 10^{16}$, в) $4,4 \cdot 10^{17}$ и г) $2,6 \cdot 10^{18}$ см⁻²; $T_{\text{обл}} = 290\text{K}$ [44].

Низкотемпературная миграция обнаруживает характерную зависимость от температуры облучения. Сечение процесса равно 10^8 барн при 290 К и уменьшается до 10^6 барн при температуре 85 К. Наблюдаемую миграцию примесей в MgO авторы [44] объясняют механизмом перезарядки.

Допороговое радиационное дефектообразование и диффузия Ag в PbO исследованы Извозчиковым и Лаптевым [45]. При воздействии мягкого рентгеновского излучения в этих кристаллах имеет место существенное изменение оптических, электрических, структурных и других параметров.

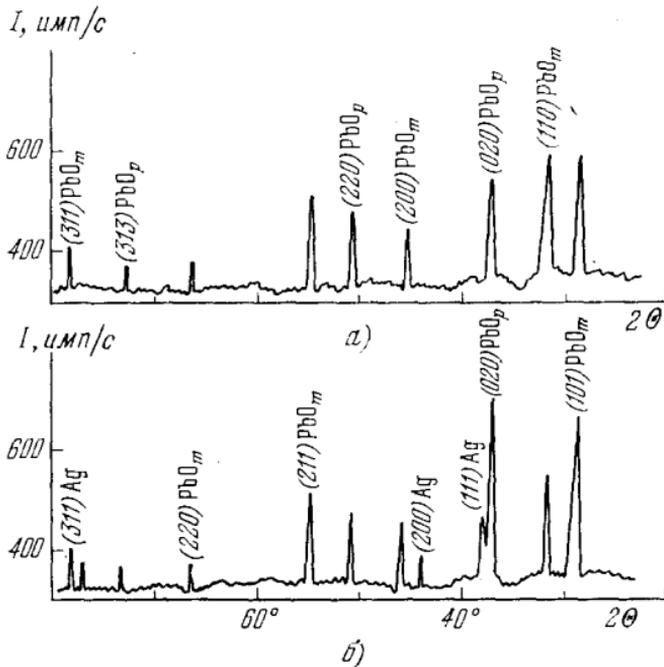


Рис. 6.17. Рентгенодифрактограммы (PbO—Ag)-слоя (толщина PbO равна 7 мкм): а) до, б) после 10 часов облучения рентгеновскими лучами [45].

Допороговое дефектообразование ускоряет диффузию примеси Ag, так как миграция примеси протекает с участием радиационных дефектов в соответствии с вакансионным механизмом диффузии. Диффузия Ag в PbO изучалась рентгенодифрактометрическим методом при помощи K_{α} -излучения Cu. О переносе примеси из поверхностного источника (напыленная пленка Ag) в объем PbO свидетельствовало появление дифракционных максимумов (рис. 6.17) на дифрактограммах, которые были сняты со стороны окисно-свинцового слоя, противоположной ранее напыленной серебром. Появление после облучения PbO линий Ag на дифрактограммах свидетельствовало о комплексобразовании с участием серебра.

Изучая кинетику радиационного дефектообразования и процесс диффузии на образцах без серебряной пленки на поверхности и с ней, авторы [45] пришли к выводу относительно вакансионного механизма перемещения ионов Ag по кислородной подрешетке PbO. Коэффициент радиационно-стимулированной диффузии Ag в PbO (толщиной 6 мкм) в условиях облучения рентгеновскими квантами с энергией 40 кэВ, плотностью тока 5 мА имел величину, приблизительно равную 10^{-12} см²/с.

Радиационно-стимулированное легирование пленок PbO серебром сопровождалось изменением их электрофизических характеристик: вольт-амперной характеристики (рис. 6.18), термостимулированной проводимости и других.

Стимулированная гамма-излучением ⁶⁰Со диффузия в HgTe описана Зайтовым, Алексеевым и Поповяном [46]. Гамма-излучение ($T = 360$ К, плотность потока 3500 Р/с) ускоряет диффузию Cd или Hg в монокристаллах HgTe. Коэффициенты диффузии равны $3 \cdot 10^{-13}$ для ртути и $1,8 \cdot 10^{-12}$ см²/с для кадмия.

В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) стимулированная миграция атомов исследовалась Готлибом, Шварцем и др. [47]. Были измерены концентрационные профили распределения Na и Cl в кристаллах KCl и NaCl. Диффузия активировалась ионизирующим воздействием излучения: электронов с энергией 3-4 МэВ, мягких рентгеновских квантов и ультрафиолетового света. Исследовано влияние на диффузию дозы облучения, концентрации анионных вакансий и электрического поля, связанного с локализованным на радиационном дефекте зарядом, и т. п. Изучен механизм диффузии Cl в NaCl и сделан вывод о том, что Cl в ЩГК перемещается по междуузлиям

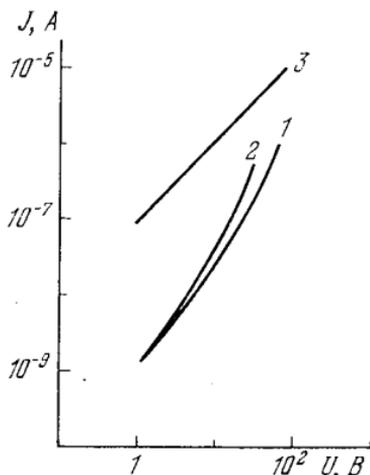


Рис. 6.18. Вольт-амперная характеристика (PbO—Ag)-слоя (толщина PbO 7 мкм): 1) до, 2) после облучения рентгеновскими лучами в течение 10 ч., 3) ВАХ контрольного неэкспонированного (PbO—Ag)-слоя через 10 ч после изготовления [45].

ям в виде атомарного хлора Cl^0 . Малая энергия активации диффузии свидетельствует о существенной деформации потенциального рельефа в окрестности Cl в облучаемом материале [47].

Андроникашвили, Цецхладзе и Емельянов [48] наблюдали выделение трития из кристаллов LiF под воздействием быстрых нейтронов и гамма-излучения реактора в интервале температур от 173 до 273 К. Для насыщения тритием кристаллы предварительно облучались при 110 К потоком тепловых нейтронов $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Последующее облучение при низких температурах сопровождалось диффузионным выходом из LiF трития. По кривой изотермического отжига ($T = 173 \text{ К}$) была проведена оценка коэффициента диффузии трития в LiF , который в 10^9 раз превышал соответствующую температуре облучения величину коэффициента термической диффузии [48].

Примечание. Радиационно-стимулированной атомной миграции (НМ) посвящено большое количество публикаций. НМ обнаружена в разных неметаллических материалах: CdS , Si , Ge , Se , HgTe , InSb , GaAs , PbS , ZnTe , PbO , CaF_2 , Al_2O_3 , MgO , BaCl_2 , BaF_2 , LiF , KBr , в гелях $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кварце, кристобаллите кремния и других щелочно-галогенидных кристаллах, стекловидных полупроводниках.

При воздействии гамма- и нейтронного излучения реактора в CdS активируется диффузия S и Cd [49]. В Si миграция примесей исследована для Au , Cu , Zn , In , Ga [50], Sb [51], Sn [52], P и Cl [53], Au и P [53, 54], Al [55], Pd , Au , Rh , Ni [56], Si (в кристобаллите кремния) [57] и других элементов. В Ge миграция As изучена в [58].

НМ примесей Fe , Au и Cu в силикагеле описана в [59], H в SiO_2 [60], Ag в кварце [61]. При облучении на реакторе в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ активируется диффузия вакансий [62]. О загрязнении кристаллов Si в результате облучения надтепловыми и быстрыми нейтронами указано в [53]. Авторы обнаружили все примеси, следы которых (несколько частей от 10^{-6}) имелись в кварцевой ампуле, включая и такие тяжелые элементы, как Zr , Cr , Ni , Sc , Hf , Ta и другие.

При облучении ионами малых и средних энергий в CdS активируется диффузия S и Cd [63, 64], Bi [65, 66],

Po [66], примесей Al, Tl, N, O в ZnTe [67], в Si активируется диффузия Mo [68], Ga [69], Cu [70], Al [71], Sb [72], Zn [76], As [73], P, B [74, 173, 176, 177], Au, Cl и Na [75]. В [76] изучено влияние условий облучения на глубину проникновения в Si ионов примесей Cd, Cs, Mg, I, Se и Zn.

Диффузия F в системе $\text{SiO}_2\text{—Si}$ инициирована отрицательной коронарной плазмой [77], диффузия O, N в $\text{SiO}_2\text{—Si}$ — бомбардировкой ионами As [78, 79]. Авторы [75] описывают миграцию Na, Cl в $\text{SiO}_2\text{—Si}$ при облучении положительными ионами. Имеется также большое количество диффузионно-контролируемых реакций (эпитаксиальный рост, комплексообразование, отжиг и другие), в которых НМ играет определенную роль [80].

Отметим в качестве примера работы по радиационно-стимулированному формированию тонких пленок на неметаллических подложках, осуществленному в процессе облучения ионами инертных газов [81], радиационно-стимулированному отжигу, инициированному бомбардировкой ионами в кристаллах CdS [64] и Ge [82] и других полупроводниках.

НМ эффективно стимулируется воздействием гамма-лучей ^{60}Co [80]. Она исследовалась в CdS для S и Cd [83, 84], в HgTe для Cd и Hg [46], в BaCl для Cl [85], в Se для Se [86], в Si для Au [87], Au, Ni, Co, Pd и Rh [56], Sb, P [88], Na [89]. В керамиках SiO_2 , Al_2O_3 изучалась диффузия Cl [90], O и H [91], в ЦГК диффузия Cl и I [47, 92], трития [48], в кристобаллите кремния диффузия Si [57].

Электроны или протоны высоких энергий использовались для активации диффузии B в Si [16, 18, 93, 94], Na и Ca в KBr [95], C и F в CaF_2 и BaF_2 [96], S и Cd в CdS [39], Ga, Te, In, Bi, Sb, As в ионно-имплантированных слоях Si [97], O, H в кварце [98, 99] и т. д.

Большое значение в исследованиях стимулированной НМ имеют опыты по воздействию излучением низких энергий: мягких рентгеновских квантов, электронов допороговых энергий, света [80]. НМ, активированная мягкими рентгеновскими квантами, обнаружена для диффузии S и Cd в кристаллах CdS [43, 100], в PbO для Ag [45], в InSb для Ge [101, 102], в Si для Li, Au [103, 104], Au, Rh [56], Na в NaBr [105]. Стимулированная рентге-

новским излучением миграция Si в кристобаллите кремния описана в [57].

НМ изучалась при облучении полупроводниковых кристаллов электронами допороговых энергий. Авторы [106] исследовали стимулированный электронами малых энергий эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок. Облучение электронами малых допороговых*) энергий активирует диффузию Pb в Pb [107], S и Cd в CdS [108], S и Pb в PbS [109], Na в MgO [110], миграцию атомов Na, Cl и других в SiO₂-Si [111—113], водорода в Ge [114], Bi и Au в Si [97, 115].

Исследовалась диффузионно-контролируемая деградация полупроводниковых резонаторов, работающих в режиме накачки электронами допороговых энергий [108, 116].

Важное место занимают работы по изучению влияния света на активацию диффузионно-контролируемых процессов. Фотостимулированная эпитаксия на полупроводниках и диэлектрических подложках описана в [117], влияние света на кристаллизацию из водных растворов в [118], стимулированная воздействием светового потока миграция Li в Si и Ge в [119, 120], Cu в CdS в [121], S и Cd в CdS в [122], Cl, I в NaCl и KCl в [92], B в Si в [123], Cu в Si в [124], стимулированная светом адгезия Al на Si в [125], миграция Zn в инжекционных GaAs-диодах в [126], диффузия атомов металла в стекловидных материалах в [127, 128], фотоэлектролитография с применением фотостимулированной диффузии Ag, Cu, Au в стеклообразных полупроводниках в [129], размытие диффузионного профиля распределения Zn при освещении диодов на основе GaP и GaAs в [130], диффузия Au в Si в [131], фотостимулированный отжиг радиационных дефектов в Si в [132, 169, 170], влияние подсветки на кинетику образования и миграции радиационных дефектов в CdS [133, 134] и в Si в [135, 168], деградация светодиодов, контролируемая стимулированной миграцией примеси, в [116, 126] и многих других публикациях.

При воздействии низкоэнергетической газоразрядной плазмы наблюдается радиационно-стимулированный рост монокристаллических вискерсов на CdS-пластине [63,

*) См. гл. 2, 4, 5.

136]. Стимулированная в этих условиях облучением диффузия способствует «залечиванию» несовершенств структуры CdS вплоть до высоких интегральных потоков бомбардирующих частиц [64], когда другие материалы, к примеру Si и Ge, аморфизируются.

В литературе встречаются результаты, которые по тем или иным причинам не совпадают с данными других авторов. В работах [137, 138] не было обнаружено стимулированной диффузии Au в Si. В [139] не обнаружилось миграции P и As в Si и примесей Al, Zn в Ge [102].

§ 3. Низкотемпературная миграция атомов в Si

Сведения по радиационно-стимулированной диффузии примесей в Si получены разными методами: методом обратного рассеяния заряженных частиц; из измерений энергетического спектра характеристического рентгеновского излучения, вызванного бомбардировкой пластин заряженными частицами; методами радиоактивных изотопов, из нейтронно-активационного анализа с послойным стравливанием тонких слоев и просчетом остаточной активности после исключения маскирующего вклада адсорбционного эффекта примеси; полупроводниковыми методами измерения удельного сопротивления, спектральной зависимости фотопроводимости диодов, пробивного напряжения, вольт-емкостных и вольт-амперных характеристик, счетных и спектрометрических характеристик детекторов, зондовых характеристик распределения потенциала или фототока, выявления границы залегания $p-n$ -перехода и других.

Результаты, полученные несколькими независимыми методами, во многих случаях оказываются близкими. Сравнительные исследования Si-пластин с объемным и поверхностным источником примеси позволяют учесть влияние поверхностных барьеров на диффузию и исключить маскирующие НМ методические эффекты (типа эффекта геттерирования, адсорбционного эффекта и т. д.).

Стимулированная диффузия примесей в Si проявляется: 1) в проникновении примеси из поверхностного источника в объем пластины; 2) в компенсации исходной легирующей примеси материала матрицы; 3) в размывании концентрационного профиля распределения примеси;

4) в сглаживании локальных микронеоднородностей распределения исходной легирующей примеси; 5) в необратимых радиационных изменениях параметров полупроводниковых приборов, базовая область которых компенсируется примесными атомами материала контактов (поверхностный источник для диффузии).

Проникновение примеси в базовую область диодных структур приводит к расширению области объемного заряда в связи с возрастанием сопротивления базы, к изменению вольт-амперных и других характеристик. В примесной части спектра появляется фото-э.д.с., соответствующая оптическим переходам с участием энергетических уровней примеси в запрещенной зоне Si. На торцевой поверхности детектора обнаруживается граница залегания двух областей с разной степенью компенсации проводимости, т. е. скомпенсированной и исходной областей.

При воздействии мягкими рентгеновскими квантами наблюдаются необратимые изменения вольт-амперных, вольт-емкостных и других характеристик Si-диодов, которые указывают на образование новых электрически активных центров, не связанных с радиационными дефектами структуры [140]. Этими центрами могут быть примеси, которые до облучения находились в электрически неактивном состоянии (к примеру, междоузельный атом Р, комплексы из атомных дефектов с Р, области локального скопления примеси).

Климкова и Ниязова [140] предположили, что дополнительное количество электрически активных центров может образоваться в связи со стимулированными перераспределениями примеси в базовой области прибора (сглаживанием локальных микронеоднородностей распределения примеси, притоком примеси из примесной атмосферы дислокаций, кластеров), в результате чего в исследуемую область пространственного заряда вводится донорная примесь из близлежащих участков базы.

Ускорение диффузии Р и Cl в Si при воздействии реакторного излучения изучено Шмидтом и др. [53]. Исследование выполнено методом нейтронно-активационного анализа в сочетании со снятием тонких слоев (HF, CP-4) с поверхности Si. Опыт проводился при температуре 100—250°C, плотности потока тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, экспозиция облучения порядка недели.

Использовались образцы p -Si ($\rho = 1,35 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), полученные методом зонной плавки и ориентированные перпендикулярно кристаллографической оси [111] (плотность дислокаций $1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$).

Облучению на реакторе подвергались три группы образцов: 1) оксидированные пластины (толщина оксидного

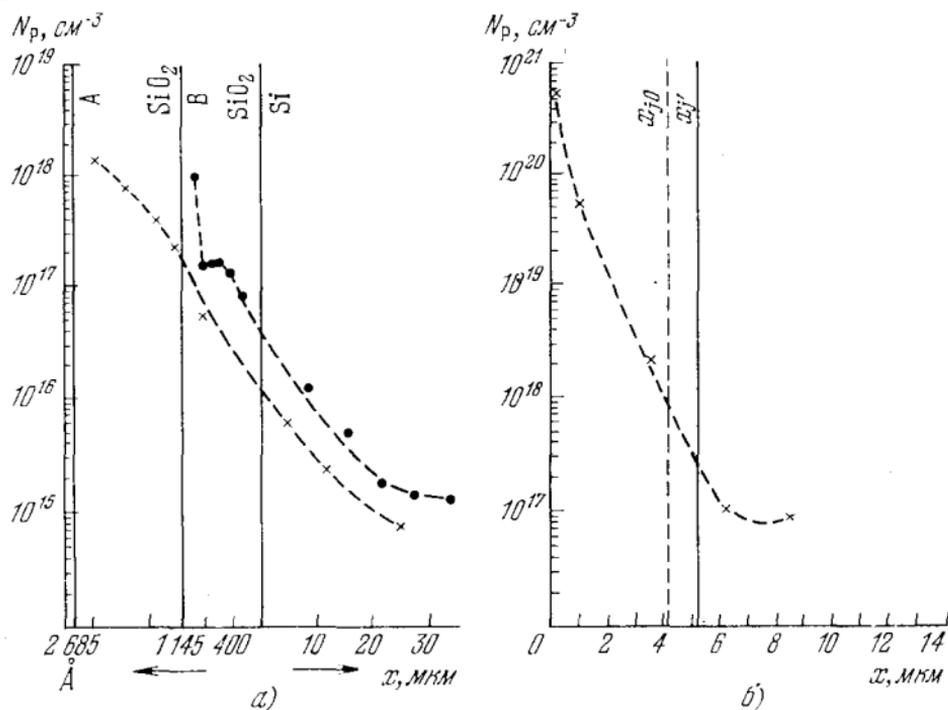


Рис. 6.19. Концентрационные профили распределения ^{31}P в Si: а) для кристаллов А и В, диффузия из поверхностного источника примеси; б) диффузия из объемного источника. Условия облучения: гамма- и нейтронное излучение реактора, $T_{\text{обл}} = 100^\circ\text{C}$. x_{j0} — исходный $p-n$ -переход, $x_{j'}$ — после облучения [53].

слоя от 300 до 1200 \AA); 2) оксидированные пластины, в слой окисла которых термической диффузией введен Р; 3) пластины Si, содержащие $p-n$ -переход, полученный термической диффузией Р.

При облучении Р проникает через окисную пленку в глубь кристалла (хвост концентрационного распределения достигал 20—30 μm , рис. 6.19). Авторадиографии окисной пленки и подложки свидетельствуют о том, что имеют место два типа диффузионных процессов: объемная диффузия и миграция по дислокационным стокам. Последняя незначительно искажает диффузионный фронт.

Наблюдается также смещение границы $p-n$ -перехода в образцах третьего типа. Этот эффект не мог быть отнесен только за счет компенсации электрически активных центров базы, поскольку после облучения проводился термический отжиг радиационных дефектов (30 мин, 745°C), восстанавливавший удельное сопротивление базы до первоначального значения.

Автор [141] предположил три вероятных механизма (или комбинацию из них) ускорения диффузии. Во-первых, ускорение диффузии возможно за счет появления избыточной концентрации вакансий, во-вторых, ускорение может быть обусловлено тета-вспышками, и, в-третьих, возможна смена механизма перемещения P с вакансионного на междоузельный, обеспечивающая быструю его диффузию в условиях облучения.

Койфман и Ниязова [50, 142] исследовали кристаллы Si ($\rho \approx 7,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $N_d \sim 10^4 \text{ см}^{-2}$, легирующая примесь P) с поверхностным источником примеси. Анализ гамма-спектров контрольных образцов свидетельствовал об отсутствии в исходном материале исследуемых примесей Cu , Au , Zn , In или Ga в пределах чувствительности метода нейтронно-активационного анализа (табл. 6.2) [143].

Аналогичные результаты были получены на образцах, с поверхности которых перед облучением пленка диффузанта удалялась многократной поочередной промывкой в дистиллированной воде и плавиковой кислоте. В кристаллах с поверхностным источником примеси после облучения на реакторе в течение 100 ч потоком тепловых нейтронов $1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ были измерены концентрационные профили распределения (рис. 6.20, 6.21), которые использовались для вычисления коэффициентов радиационно-стимулированной диффузии Cu , Au , Zn , In и Ga в Si .

Коэффициенты диффузии сопоставлялись с известными для термической диффузии величинами (рис. 6.22). Из данных рис. 6.22 видно, что ускоренная на реакторе при $T_{\text{обл}} = 400 \text{ К}$ диффузия по эффекту переноса примеси эквивалентна термической диффузии при 560, 790, 750 и 1400 К для Cu , Au , Zn и In , Ga соответственно.

Доля участия нейтронной или гамма-компоненты реакторного излучения в активации диффузии In , Au в Si изучена путем сравнения величин коэффициентов D диффузии, стимулированной отдельно реакторным излуче-

Таблица 6.2

Ядерно-физические параметры исследованных элементов [143]

Элемент	Ядерная реакция	Распространенность в естественной смеси, %	$\sigma_{\text{акт}}$, барн
Золото	$^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$	100	96
Цинк	$^{68}\text{Zn}(n, \gamma)^{69m}\text{Zn}$	18,6	1,1—1,2
Медь	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$	69	4,5
Галлий	$^{71}\text{Ga}(n, \gamma)^{72}\text{Ga}$	39,6.	1,4
Индий	$^{113}\text{In}(n, \gamma)^{114}\text{In}$	4,3	56
Кадмий	$^{114}\text{Cd}(n, \gamma)^{115m}\text{Cd}$	28,75	0,15(115) 11(115m)
Сера-35			

Элемент	E_{γ} , МэВ	$T_{1/2}$	Эталонная чувствительность активационного анализа, г
Золото	0,412	2,7 дн.	10^{-12}
Цинк	0,439	13,9 ч	10^{-10}
Медь	0,511	12,88 ч	10^{-9}
Галлий	0,840	12,12 ч	10^{-10}
Индий	0,192	50 дн.	10^{-11}
Кадмий	0,560 *)	43 дн.	10^{-9}
		53 ч	
Сера-35	0,167	87 дн.	10^{-1}

*) E_{γ} для кадмия-115m равна 1,3; 0,95; 0,45 МэВ и для кадмия-115 — 0,95; 0,45; 0,33 МэВ.

нием или гамма-лучами ^{60}Co . Обнаружено, что D_{Au} в первом случае имел меньшую величину, чем D_{Au} , инициированный кобальтовым излучением. В опытах по диффузии In в Si наблюдалась обратная зависимость: D_{In} увеличивался при введении в состав стимулирующего излучения компоненты, более эффективно образующей дефекты структуры, например, α -частиц или нейтронов реактора. Авторами [142] сделано предположение, что за активаци-

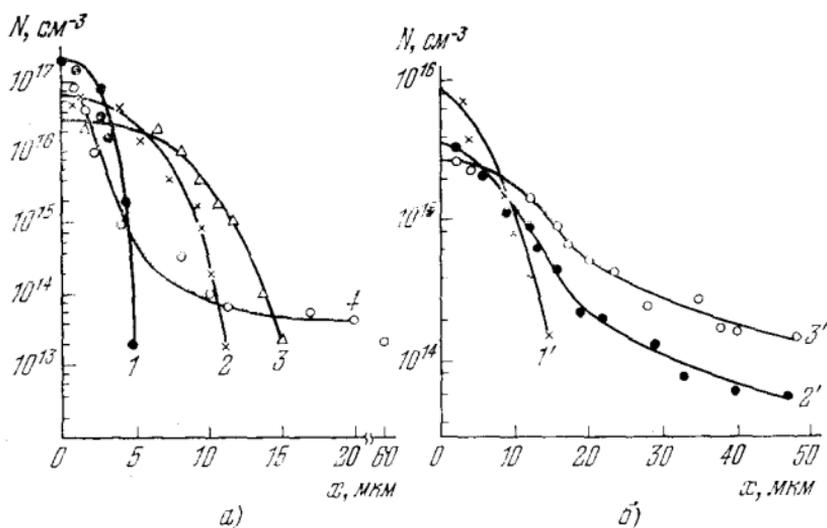


Рис. 6.20. Размытие концентрационного профиля распределения Ga (а) и Zn (б) и Si-фотодиодах при воздействии реакторного излучения, $I = 6,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ по нейтронам с $E = 0,1 \text{ МэВ}$, $T_{\text{обл}} = 400 \text{ К}$. Кривые: 1 и 1' — профили распределения примеси в исходных фотодиодах, 2 и 2' — в облученных в течение 12 ч; 3 и 3' — в течение 100 ч; 4 — распределение ^{198}Au , продиффундировавшего из контакта диода с галлиевым переходом, $t = 100 \text{ ч}$ [142].

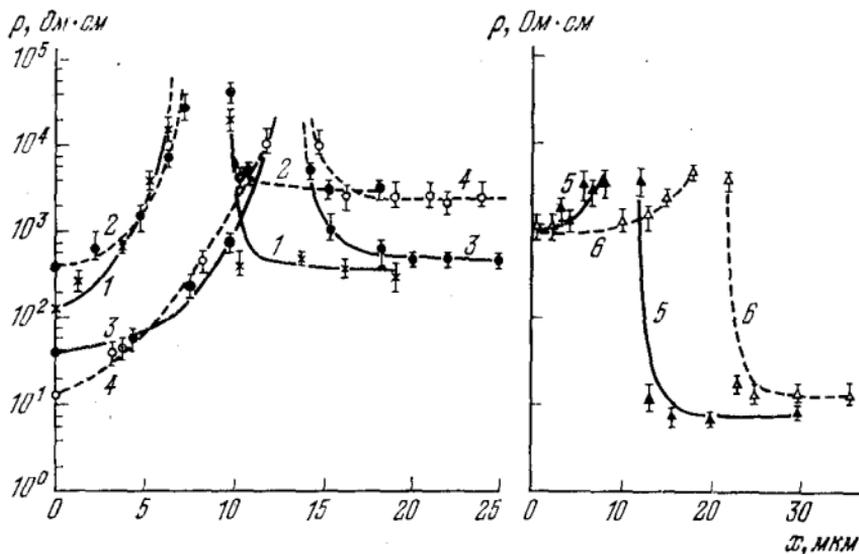


Рис. 6.21. Смещение границы $p-n$ -перехода после облучения реакторным излучением Si-диодов, изготовленных термодиффузией Ga (1, 2), B (3, 4) и Zn (5, 6). Плотность потока по быстрым нейтронам $I = 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$, $\Phi = 8,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $T_{\text{обл}} = 310 \text{ К}$. Сплошные кривые соответствуют распределению удельного сопротивления по глубине образцов в необлученных, пунктирные — в облученных фотодиодах. Метод измерения — четырехзондовый компенсационный с послышным сравнением тонких слоев [142].

цию перескоков атомов ответственно в основном гамма-излучение, а нейтронная составляющая реакторного излучения вносит некоторую надбавку к коэффициенту диффузии: замедляет процесс для Au в Si или ускоряет его для In в Si.

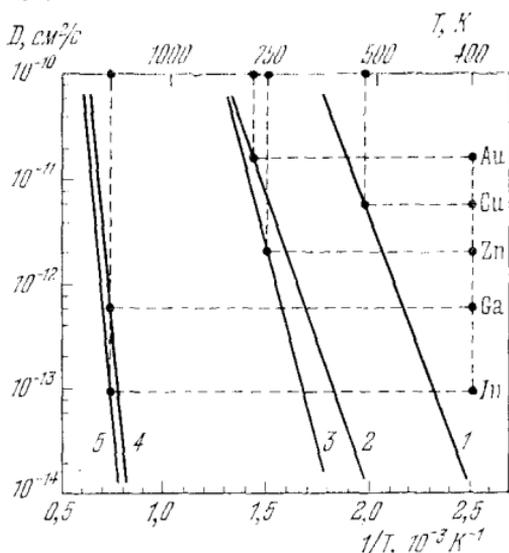


Рис. 6.22. Температурная зависимость коэффициента термической диффузии примесей в Si: Cu (1), Au (2), Zn (3), Ga (4) и In (5) [1]. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии примесей, ускоренной гамма- и нейтронным излучением реактора, указаны точками при $T = 400 \text{ K}$ [50].

Низкотемпературная миграция примесей Au, In, Rh, Ni, Co и других элементов в Si исследована Койфманом, Тохировым и Юнусовым [56, 144]. Контроль за процессом диффузии проводился методами измерения вольт-емкостных характеристик и нейтронной активации. Исследовались: 1) образцы шоттки-диодов на базе n -Si и p -Si; 2) монокристаллы Si с пленкой диффузанта на поверхности, которая наносилась вакуумным испарением; 3) образцы с поверхностным источником примеси, прогретые при 1000°C в течение 3 мин. Облучение проводилось на реакторе или на кобальтовом источнике.

Результаты измерений концентрационных профилей распределения для Au приведены на рис. 6.23, а, б. Послойное стравливание проводилось методом анодного окисления. Интенсивность гамма-квантов $I = 1500 \text{ P/c}$, $T_{\text{обл}} = 35\text{--}40^\circ\text{C}$. Пластины помещались в вакуумированные ампулы (10^{-5} мм рт. ст.), предварительно облучались

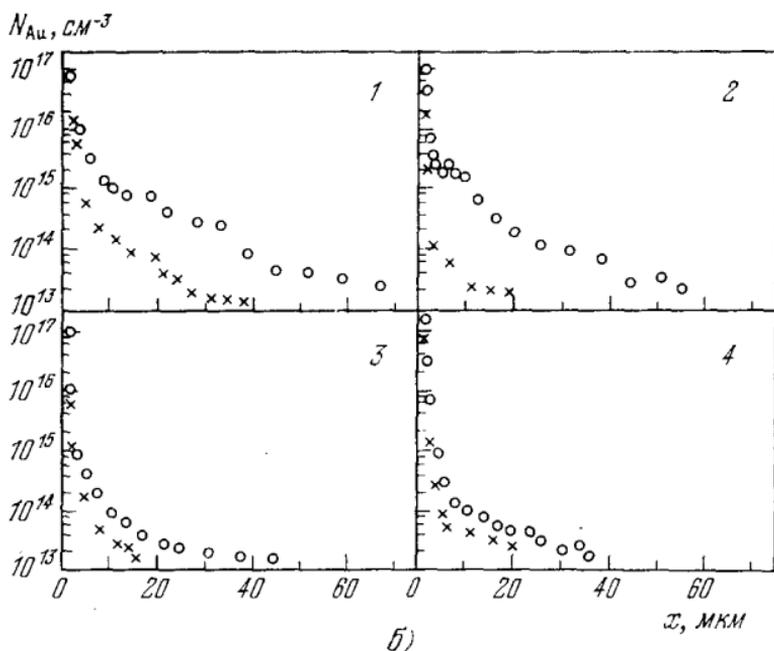
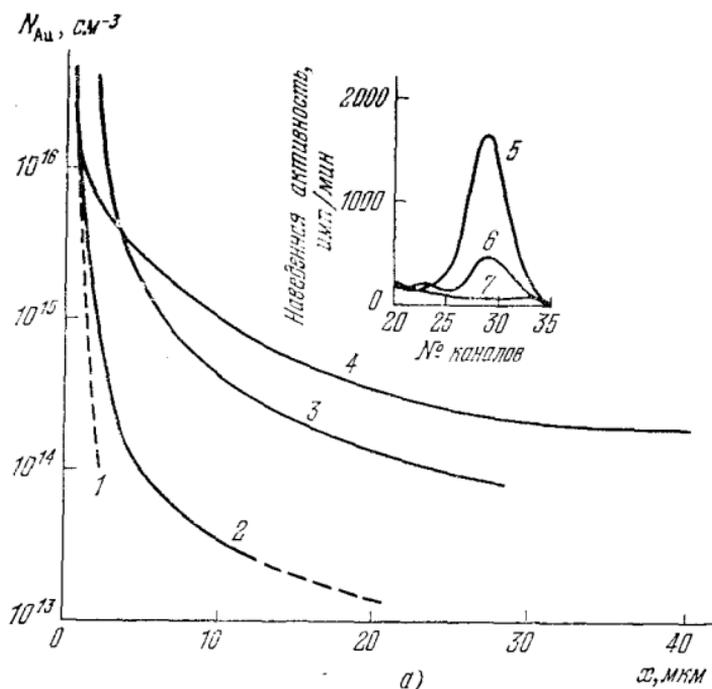


Рис. 6.23. Концентрационные профили распределения ^{198}Au в Si [56] при облучении гамма-квантами ^{60}Co (а) и гамма- и нейтронным излучением реактора (б). Кривые рис. 6: 1), 2) кружочки, $N_d = 10^4 \text{ см}^{-2}$; крестики, $N_d < 10 \text{ см}^{-2}$, $I = 9,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; 3), 4) кружочки, $N_d = 10^6 \text{ см}^{-2}$; крестики, $N_d = 10^3 \text{ см}^{-2}$, $I = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кривые 1, 3 — n-Si; 2, 4 — p-Si.

потоком гамма-квантов $\Phi = 7 \cdot 10^9$ Р и затем облучались на реакторе (при $I = 6 \cdot 10^{12}$ см⁻² с⁻¹) в течение часа, для того чтобы активировать золото. Для оценки искажения профиля, вносимого реакторным излучением, одновременно с рабочими на реакторе облучались и контрольные пластины (кривая 1 рис. 6.23, а), не облучавшиеся ранее на кобальтовом источнике. Применялись химические методы очистки, исключаяющие маскирующее влияние остаточного адсорбционного эффекта.

Из данных рис. 6.23, а следует, что на реакторе в течение часа золото проникает в кремний на глубину порядка 2 мкм (кривая 1). Следовательно, этот эффект незначительно искажает термодиффузионный профиль золота в образцах, прогретых при 1000°C в течение 3 мин (кривая 3). В Au—Si, облученных на кобальтовом источнике, наблюдается распределение золота по глубине пластины (см. кривые 2 и 3). Кривые 5, 6 и 7 характеризуют энергетический спектр гамма-квантов ¹⁹⁸Au для контрольного образца, с которого перед облучением пленка золота была смыта (5), облученного на реакторе 1 ч Si (6), и эталона (10⁻⁹ г), облучавшегося вместе с рабочим (7). Эти результаты подтвердили влияние гамма-излучения на размытие термодиффузионного профиля золота (объемный источник примеси) и значительного проникновения примеси из поверхностного источника в объем кремния [54].

Сведения по диффузии других примесей приводятся в [56, 144]. Результаты указывают на проникновение примесей Au, Rh, Ni, Co и других элементов в Si при облучении дефектообразующими частицами.

Беньер и Агравел наблюдали перераспределение Au в p-Si при облучении его на реакторе потоком тепловых нейтронов $3,5 \cdot 10^{13}$ см⁻² · с⁻¹ в течение 24 ч [54]. Исследовался материал особой чистоты, зонно-плавленый, бездислокационный, ориентированный по [100]. Пластины содержали Au в виде неконтролируемой примеси (малой концентрации). Профиль распределения измеряли методом анодного окисления (с шагом по $\approx 0,1$ мкм) и просчетом остаточной активности.

Наведенный трансмутационным легированием ³¹P равномерно распределяется по глубине пластин (рис. 6.24, а),

в то время как профиль Au (рис. 6.24, б) описывается резко спадающей кривой, выходящей на плато при $x \approx \approx 2,5$ мкм от поверхности. Изменение концентрации Au от 10^{17} см $^{-3}$ в первых слоях до 10^{15} см $^{-3}$ на глубине 1 мкм и далее падение ее до значений $3 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ в объеме образца связаны с обратной диффузией Au и геттерированием его на дефектах вблизи поверхности.

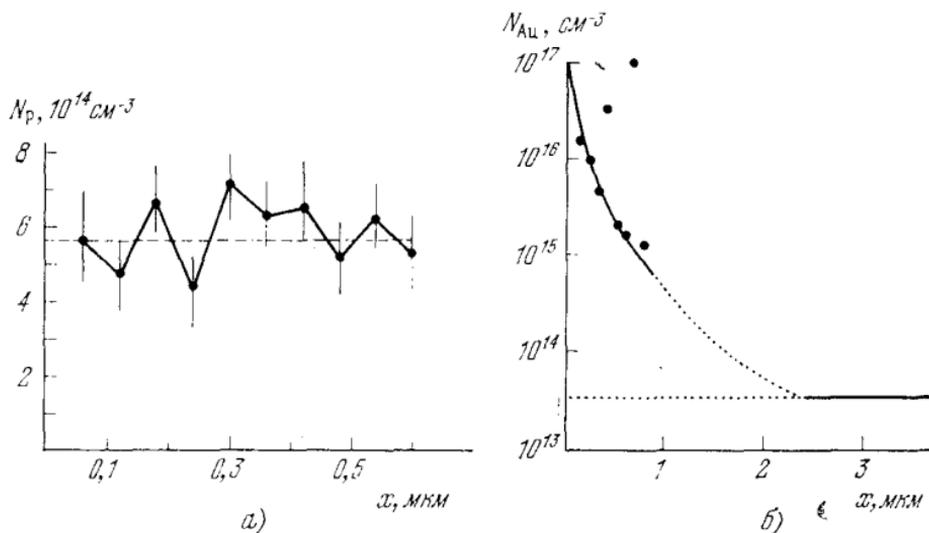


Рис. 6.24. Концентрационные профили распределения P (а) и ^{198}Au (б) в Si, облученном нейтронами реактора [54].

Низкотемпературная миграция примесей против градиента концентрации ранее наблюдалась в ряде материалов. Восходящая низкотемпературная миграция Na^+ в системе Si— SiO_2 описана в [75]: диффузия стимулировалась облучением системы ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ. Na из поверхностного источника (напыленного в вакууме) проникал в окисле на глубины, значительно превышающие проекционный пробег ионов Ar, и распределялся в соответствии с профилем, представленным на рис. 6.25.

Измерения профиля проводились методом радиоактивных изотопов (чувствительность метода по Na $\sim 4 \cdot 10^9$ атомов). Технология послойного стравливания и измерения остаточной активности предусматривала исключение адсорбционного эффекта. Низкотемпературная миграция зависит от сечения ионизации бомбардирующих ионов (с равной энергией $E = 2$ кэВ). Например, для одинаковых

потоков ионов Ar^+ , B^+ , P^+ , N_2^+ $\Phi = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, миграция Na наблюдалась для Ar^+ и N_2^+ . На границе раздела окисел — подложка имело место скопление значительного количества атомов ^{22}Na , прошедшего через слой SiO_2 толщиной 5000 Å. Радиационный эффект авторы [75] объясняют низкотемпературным дрейфом заряженных ионов Na.

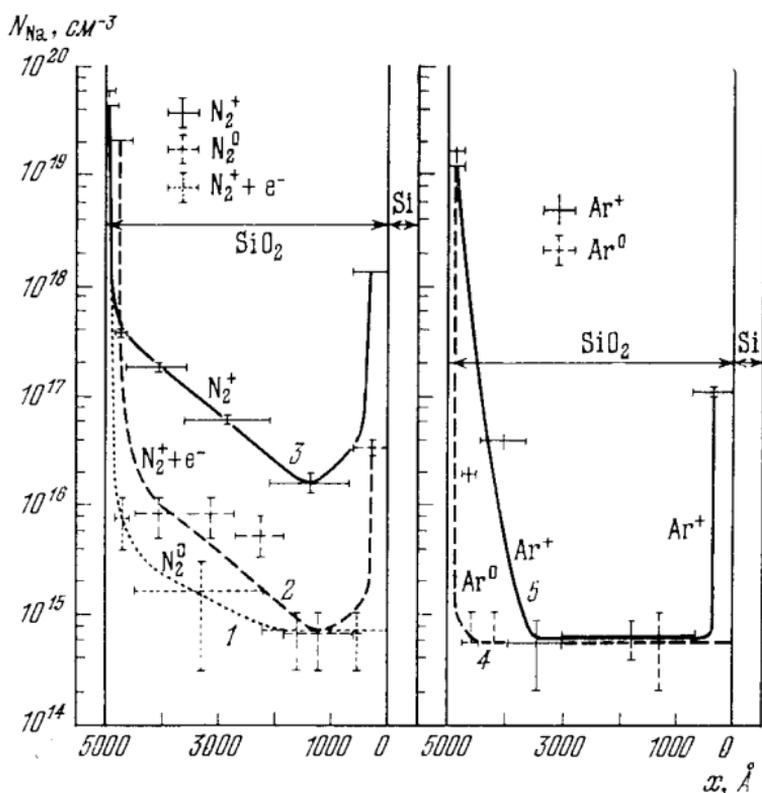


Рис. 6.25. Профили распределения ^{22}Na в системе Si— SiO_2 [75]. Кривые: 1, 2 и 3 — образец облучен азотом, $E_0 = 2 \text{ кэВ}$, $\Phi = 10^{15} \text{ см}^{-2}$; 4 и 5 — облучен аргонем, $E_0 = 2 \text{ кэВ}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Исходная концентрация Na на поверхности равна $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (1—3) и $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (4, 5).

В [75] описана восходящая миграция Na в Si и Cl в системе SiO_2 —Si, которая иницировалась облучением электронами малых энергий. Эффект был обнаружен методом оже-эмиссионного анализа. Облучение электронами с $E_0 = 2,5 \text{ кэВ}$ вызывало существенное перераспределение концентрационного профиля Na или Cl в объемном источнике. Ионизованный Cl двигался против градиента концентрации. Процесс восходящей миграции наблюдался только под действием электронного пучка. Под пучком

бомбардирующих частиц Cl^- перезаряжался на Cl^+ и за время жизни состояния Cl^+ переносился полем объемного заряда к границе раздела вакуум — SiO_2 [75]. Допедавший до поверхности Cl десорбировал под влиянием бомбардирующих электронов (радиационно-стимулированная десорбция) [145].

Стимулированная гамма-квантами ^{60}Co низкотемпературная миграция примесей Sb и P в Si изучена авторами [88]. Процесс перемещения примеси контролировался по смещению в результате облучения границы раздела эпитаксиальная пленка — подложка. Эпитаксиальные пленки были получены хлорид-водородным методом. Профиль распределения P или Sb определялся измерением ρ методом растекания тока вдоль косога шлифа. Наиболее чувствительным к воздействию радиации оказался переходной слой пленка — подложка.

Электрическая граница пленка — подложка перемещается с ростом дозы излучения. Направление смещения зависит от направления градиента концентрации примеси в области перехода. Для системы эпитаксиальный слой $\text{Si}\langle\text{P}\rangle$ — подложка $\text{Si}\langle\text{B}\rangle$, когда концентрация P превышает B , электрическая граница переходной области смещается в глубь подложки (рис. 6.26) и после 24 ч облучения смещение составляет 13—14 мкм. В случае, когда концентрация примеси в подложке меньше, чем в пленке, граница пленка — подложка смещается в сторону слаболегированной пленки (рис. 6.27).

Сопоставляя профили распределения примеси (рис. 6.26, б) с измеренными кривыми (рис. 6.26, а) и радиационными изменениями свойств материала подложки, авторы [88] приходят к заключению о возможности радиационно-стимулированной диффузии P (см. рис. 6.26) и Sb (см. рис. 6.27) в Si при облучении гамма-лучами ^{60}Co .

Соотношение вкладов диффузии атомов материала контактов и радиационного дефектообразования при облучении золото-кремниевых поверхностно-барьерных детекторов исследовано Жиц, Климковой, Ниязовой, Поповым [87, 103, 146]. Степень влияния определяется взаимным расположением энергетических уровней дефектов и примеси в запрещенной зоне материала, скоростями их введения и соотношением концентрации.

О возможности влияния стимулированной гамма-излучением диффузии примесей Al на изменение вольт-емкостных характеристик диффузионных переходов указывалось Сиротой, Бржезинским, Дюковым, Коршуновым и др. в [147]. Наблюдаемое в [147] смещение границы $p-n$ -перехода и расширение области объемного заряда в Si при воздействии гамма-лучей можно интерпретировать

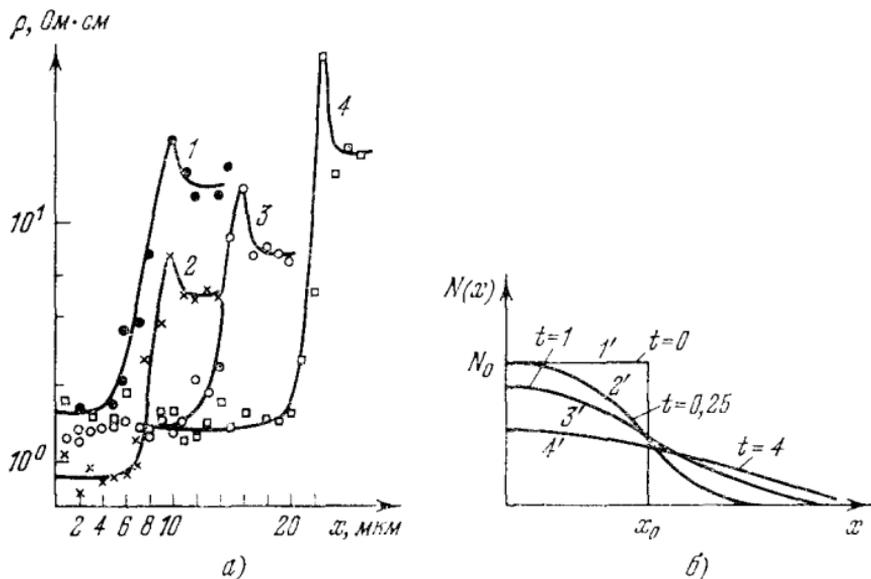


Рис. 6.26. Распределение удельного сопротивления (а) и легирующей примеси Р (б) по глубине системы Si-эпитаксиальная пленка — монокристаллическая подложка Si. Кривые: 1 — до и 2, 3, 4 — после облучения в течение 1 (2), 5 (3) и 24 ч (4). 1', 2', 3', 4' — расчетные кривые для термической диффузии Р в Si из источника конечной толщины в полуограниченное тело. Облучение проводилось на кобальтовом источнике $I = 2900 \text{ Р/с}$, $T_{\text{обл}} = 360 \text{ К}$ [88].

как результат компенсации проводимости диодов радиационными дефектами при неизменном профиле распределения примеси, или как результат диффузионного размывания профиля распределения образующей переход примеси.

В работах [87, 103] сопоставлены изменения параметров поверхностно-барьерных детекторов, вызванные облучением рентгеновскими квантами или гамма-лучами ^{60}Co на приборах двух типов: облучавшихся с золотыми контактами и на диодах, изготовленных из предварительно облученного материала (n -Si, бестигельная зонная плавка, $\rho \approx 250\text{--}400 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, легирующая примесь Р,

время жизни носителей тока $\tau \approx 200$ мкс, $N_d \approx 10^4$ см⁻², концентрация кислорода $N_o \leq 10^{18}$ см⁻³, ориентация пластин [111]). Контакты к противоположной поверхности — химически осажденный никель. Au напылялось в вакууме. Измерялись дозовые зависимости вольт-амперных, вольт-емкостных характеристик, удельного сопротивления, амплитуды импульсов и энергетического разрешения при счете детектором α -частиц ²⁴⁷Am (энергия 5,5 МэВ, средний пробег в Si 27 мкм).

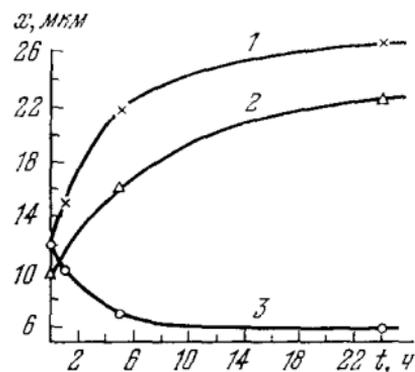


Рис. 6.27. Изменение толщины x эпитаксиальной пленки n -Si в зависимости от времени t облучения гамма-квантами для трех разных образцов: 1) материал подложки КДБ-10, пленка n -Si с $\rho=0,08$ Ом·см и толщиной $d_0=13$ мкм, концентрация дефектов упаковки $N_0=7 \cdot 10^2$ см⁻², 2) КДБ-10, n -Si, $\rho=0,34$ и $d_0=9$, $N_0=1,4 \times 10^2$; 3) КЭС (Sb)=0,01, n -Si, $\rho=7,4$ и $d_0=11$, $N_0=7,2 \cdot 10^2$ [88].

оказывают влияние на амплитуду импульсов, энергетическое разрешение и на переходные характеристики детекторов [87].

Из данных рис. 6.28 и 6.29 видно, что радиационный эффект выражен более значительно в облученных с золотыми контактами образцах, чем в детекторах, изготовленных из предварительно облученного Si. Изменение параметров наблюдается, начиная с некоторой «критической» дозы, равной $1,5 \cdot 10^9$ рад. До этой дозы датчики работают достаточно стабильно. Ход кривых для детекторов обоих типов качественно одинаков.

Уменьшение амплитуды импульсов (рис. 6.30) могло быть связано с изменением величины t_c/τ (t_c — время собирания освобожденных α -частицей носителей, τ — время жизни носителей тока) или энергетическими потерями в

Таблица 6.3

Сечения захвата для электронов и дырок
рекомбинационными центрами радиационных дефектов
и золота в кремнии [148—150]

Дефекты	Глубина уровня, эВ	σ_n , см ²	σ_p , см ²
A-центр	$E_c - 0,16$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
E-центр	$E_c - 0,40$		$5,5 \cdot 10^{-14}$
Au	$E_c - 0,54$	$9,5 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$
Au	$E_v - 0,35$	$6,7 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$

«мертвом слое» вблизи поверхности детектора. Как видно из данных рис. 6.30, «мертвый слой» не обнаруживается α -частицами с достаточным пробегом после поглотителя, равным 8,5 мкм, что свидетельствует о достаточно высоком электрическом поле на этих глубинах и о том, что для детектора с толщиной золотого слоя в 20 мг/см² эффект «окна» мал, а изменением его в результате облучения можно пренебречь.

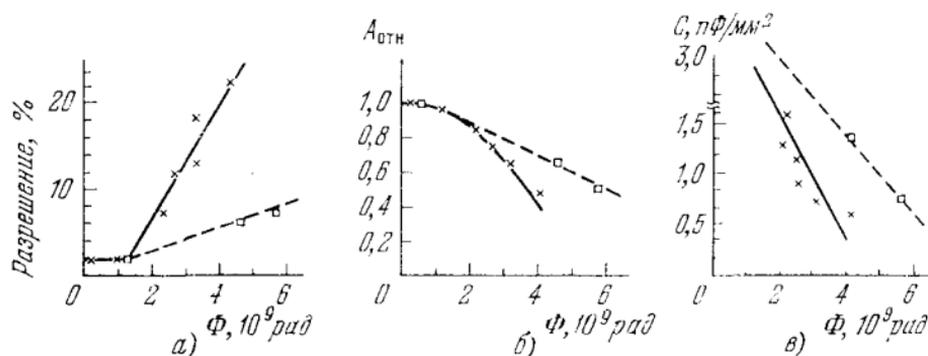


Рис. 6.28. Влияние облучения гамма-квантами ⁶⁰Co на энергетическое разрешение (а), относительную амплитуду импульсов (б), емкость (в) поверхностно-барьерных детекторов, облучавшихся с золотыми контактами (крестики) и изготовленных из предварительно облученного Si (квадратики); $I = 3300$ рад/с, $T = 350$ К [87].

Энергетическое разрешение может зависеть от флуктуации числа свободных пар носителей и от эффективности их сбора. По мнению авторов [87, 146], первый фактор оказывает незначительное влияние, в то время как эффективность сбора носителей существенно

зависит от локальной неоднородности времени жизни носителей и наблюдаемые изменения детекторов (см. рис. 6.28) связаны с ухудшением эффективности собирания носителей заряда, обусловленным появлением неоднородности распределения центров рекомбинации вдоль трека α -частиц.

Сравнительные исследования детекторов, облученных рентгеновскими квантами или гамма-лучами, устанавливают определяющую роль Au в изменении переходных

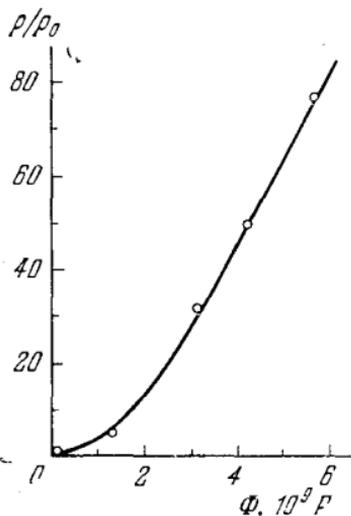


Рис. 6.29. Дозовая зависимость удельного сопротивления n -Si, $\rho_0 = 316 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [87].

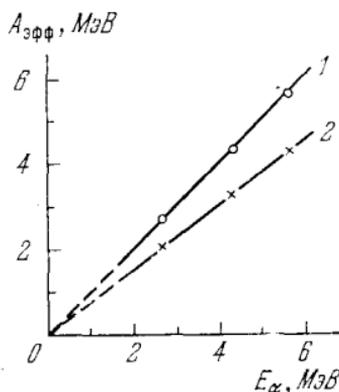


Рис. 6.30. Энергетическая зависимость эффективной амплитуды импульсов счета α -частиц: 1) до, 2) после облучения Au-Si детектора гамма-квантами, $\Phi = 2,5 \cdot 10^9$ рад [87].

параметров золото-кремниевых поверхностно-барьерных детекторов. Объемное проникновение Au в базовую область детектора подтверждается появлением а) границы перехода на торцевой поверхности пластины, б) примесной э.д.с., в) S -типа вольт-амперных характеристик и г) концентрационного профиля распределения Au.

Изменение диффузионного профиля В при облучении Si электронами с энергией 3,2 и 1,8 МэВ ($I = 1 \text{ мкА/см}^2$, $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$) было обнаружено в работе Серяпина, Смирнова и др. [93]. Облучение диодов проводилось по схеме рис. 6.31 при температурах, близких к комнатной. В исследованных образцах исходная глубина залегания перехода была от 0,3 до 110 мкм (материал КЭФ, $\rho \approx$

$\approx 7,6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). После облучения (см. рис. 6.31) диоды отжигались при 700°C в течение 30 мин.

Концентрационное распределение рассчитывалось на основе данных, полученных из измерений проводимости диффузионного слоя четырехзондовым компенсационным методом при последовательном снятии тонких слоев Si. В случае глубоких переходов снятие слоев проводилось химическим травлением. Для мелких переходов слои Si толщиной примерно по 350 \AA стравливались методом анодного окисления.

На рис. 6.32 приведены концентрационные профили В в Si до и после облучения электронами, когда направление пучка электронов совпадает с направлением уменьшения концентрации примеси. При противоположном направлении пучка электронов

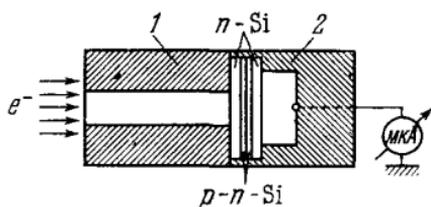


Рис. 6.31. Схема облучения пластины Si быстрыми электронами: 1) коллиматор, 2) цилиндр Фарадея [93].

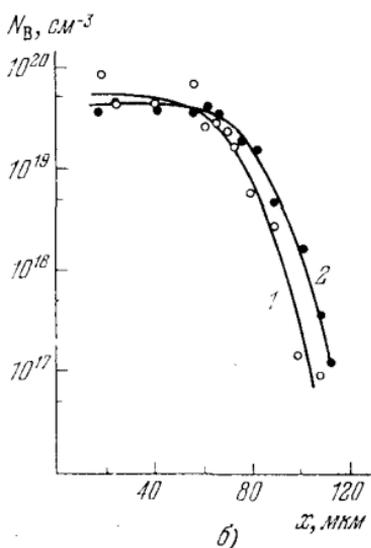
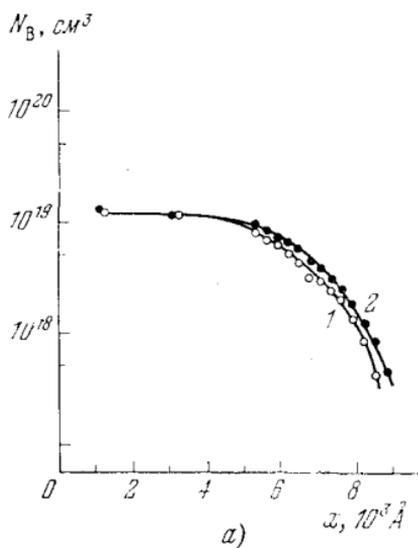


Рис. 6.32. Концентрационные профили распределения В в Si: 1) для необлученной части, 2) для облученной части образца. Начальная глубина залегания границы перехода а) $1,1 \text{ мкм}$ и б) 105 мкм [93].

смещения концентрационного профиля не наблюдается. Для образцов с различной глубиной залегания $p-n$ -перехода по мере уменьшения глубины его залегания величина, на которую смещался при облучении профиль, умень-

шалась (см. рис. 6.32; табл. 6.4). Таким образом, авторами [93] обнаружен направленный перенос атомов В в Si при воздействии электронов.

Наблюдаемый эффект объяснен возрастанием концентрации междуузельного В (не связанного в комплексы) в результате выталкивания его из узла междуузельным атомом Si. Междуузельный В увлекается в направлении электронного пучка «ветром» колебаний решетки, возбуждаемых бомбардирующими частицами. Перемещение В по междуузлиям происходит до тех пор, пока он не займет новое место в узле решетки [151].

Активированная в Si электронами высоких энергий диффузия Au описана Ченгом и др. [138]. Au проникало в Si-пластины в процессе облучения частицами с $E_0 = 1,5$ МэВ. Средняя энергия, передаваемая атомам диффузанта при упругом рассеянии на них электронов, составляла $\approx 10,4$ эВ. Au на поверхность пластин осаждалось в количестве 10^{13} ат. см² из раствора HF. При облучении системы Au—Si потоком электронов $2,4 \cdot 10^{14}$ см⁻² · с⁻¹ до доз $5 \cdot 10^{18}$ см⁻² Au проникало в количестве $N_{Au} \approx 5 \cdot 10^{11}$ атомов на глубину в несколько сот Å ($\approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³). Это количество близко к пределу растворимости Au в Si при 1200°C [1].

Из рис. 6.33 и табл. 6.5 видно, что на глубине 600—650 Å в точках З, З' от поверхности Au находится в количестве, приблизительно в 160 раз большем (N'_{Au}/N_{Au}), чем для контрольного образца (N_{Au}) в случае бомбардировки 1,5 МэВ-ми электронами, и в 5,7 раза большем для облученного светом образца. Количество проникшего Au зависит от условий облучения. При воздействии светом оно мало, а при облучении электронами высоких энергий — близко к пределу растворимости примеси.

Ослабление процесса миграции Au в Si возможно, если в диффузионном эксперименте а) не было реализо-

Таблица 6.4

Смещение p — n -перехода в кремнии после облучения [93]

Исходная глубина, мкм	Изменение глубины, мкм
105	11 ± 1
85	8 ± 1
6	$0,16 \pm 0,02$
1,1	$0,037 \pm 0,003$
0,3	$0 \pm 0,003$

вано оптимальное условие для свободной диффузии примеси (случай источника примеси, осажденного химически); б) на диффузионный перенос налагался эффект геттерирования Au; в) истощающийся источник примеси

Таблица 6.5

Цифровые значения параметра x и N'_{Au}/N_{Au} [138]

Тип облучения	Номера точек для образца		$x, \text{ \AA}$		N'_{Au}/N_{Au}
	контроль-ного	облучен-ного	контроль-ного	облучен-ного	
Свет, 1000 Вт; $t \geq 120$ ч	1	1'	30	30	27
	2	2'	370	370	1
	3	3'	650	580	5,7
	4	4'	750	700	≈ 4
	5	5'	820	780	2,4
Электроны, $E_0 = 1,5$ мэВ; $\Phi = 5 \cdot 10^{19}$ см ⁻²	3'		580	580	≈ 25
	3		650	650	≈ 160

ограничивал количество атомов Au, принимающих участие в ИМ, и не обеспечивал насыщение емкости геттерных центров за время экспозиции облучения; г) процессы захвата (геттерирования) Au в малоподвижные комплексы ограничивали его участие в последующем диффузионном переносе.

В Si геттерными центрами являются вакансии, легирующая примесь (В, Р, As и другие), дислокации, поры и другие стоки. Вблизи поверхности плотность такого типа несовершенств структуры имеет наибольшую величину. Емкость приповерхностного геттерирующего слоя возрастает по мере увеличения уровня легирования материала и т. д. [152]. Влияние эффекта геттерирования на низко-температурную миграцию и глубину скомпенсированного Au-слоя следует из данных авторов [138].

1) Ими обнаружено, что после насыщения геттерной емкости удается наблюдать термическую диффузию Au в Si при низких температурах. Нерадиоактивное Au вводилось в Si при отжиге в атмосфере воздуха или аргона при 1000°C в течение 2 и 3 ч. Затем на этих образцах

изучалась диффузия радиоактивного ^{195}Au при 200°C . Растворимость Au при 200°C оказалась равной $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а коэффициент диффузии $7,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Аналогичной величины растворимость была получена на контрольных образцах Si при температурах отжига 650°C и коэффициенте диффузии, равном $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$. Та-

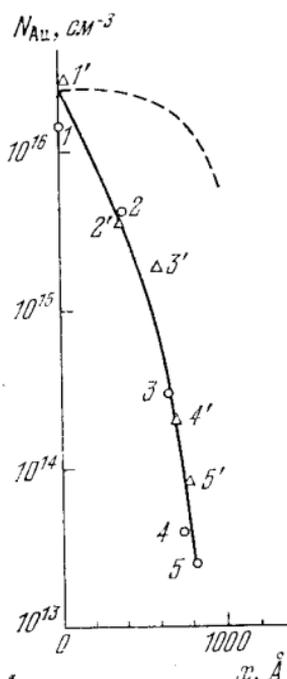


Рис. 6.33. Концентрационные профили распределения Au в Si. Кривые: сплошная — облучение светом, пунктирная — электронами с $E_0=1,5 \text{ МэВ}$; треугольники — облученные, кружочки — контрольные образцы [138].

ким образом, предварительное насыщение емкости геттерных центров нерадиоактивным Au способствовало реализации междоузельного механизма для термической диффузии Au в Si с энергией $0,41 \text{ эВ}$ [138].

2) НМ характеризуется предельной глубиной легируемого Au-слоя, равного 1000 \AA , во всех случаях облучения: светом, электронами 15 кэВ , 100 кэВ и $1,5 \text{ МэВ}$. У электронов средняя длина пробега примерно равна $1, 7, 40$ и 330 мкм соответственно [153]. При этом большее количество Au проникает на глубину 1000 \AA при облучении $1,5 \text{ МэВ}$ -ми частицами по сравнению с другими видами воздействия. Иными словами, не наблюдается корреляции между пробегом частиц и процессом проникновения Au. Можно полагать, что предельная глубина легируемого Au-слоя (1000 \AA) представляет собой среднюю длину диффузионного пробега горячих атомов Au в условиях, когда на стимулированную диффузию налагается эффект геттерирования. С анализом возможных причин расхождения результатов опытов по стимулированной диффузии ряда авторов можно будет ознакомиться в работах [154—156].

Радиационно-управляемое старение кварцевых пьезоэлементов, по мнению авторов Курина, Мальцева и Кошелева [61], связано с НМ атомов материала контактов в объем пластин. Проникновение Ag имело место при облучении пьезоэлементов с серебряными контактами на реак-

торе ИТР-МТ потоком нейтронов до 10^{18} см⁻² при плотности потока $7,1 \cdot 10^{12}$ см⁻² · с⁻¹. Основная масса Ag после диффузионного отжига при $T = 370$ К находилась в слое толщиной 5—7 мкм в случае шлифованных и 1-2 мкм химически полированных (до облучения) образцов. За время облучения из поверхностного источника продиффундировало в пластины $3 \cdot 10^{-6}$ г примеси (табл. 6.6).

Таблица 6.6

Зависимость коэффициентов диффузии серебра в кварце от расстояния до поверхности пластины [61]

Номер пробы	Шлифованные пластины		Полированные пластины	
	x, мкм	D, 10^{-15} см ² /с	x, мкм	D, 10^{-15} см ² /с
1	0,3	0,1±0,05	0,3	0,3±0,2
2	0,6	0,2±0,1	0,4	0,4±0,2
3	0,9	0,3±0,2	0,5	1,2±0,6
4	1,2	0,6±0,3	0,6	1,5±0,7
5	1,5	0,9±0,5	0,7	2,4±1,2
6	1,8	1,2±0,7	0,8	3,6±2,5
7	2,1	1,5±0,9	0,9	4,5±3,5
8	2,4	1,8±1,2	1,0	5,0±4,0

Значительные изменения коэффициента диффузии $(0,1—1,8) \cdot 10^{-15}$ см²/с по координатам в интервале глубин от 0,3 до 2,4 мкм свидетельствуют об изменении механизма диффузии. В приповерхностной области диффузия идет преимущественно по нарушенному при обработке поверхностному слою. В глубине пластины перемещение примеси происходит по междоузлиям и вакансиям. Сравнение величин коэффициентов диффузии, наблюдаемой при облучении на реакторе, с термической диффузией указывает, что при облучении в кварце инициируется диффузия, эквивалентная по интегральному эффекту переноса Ag термоотжигу при 840—890 К [61].

В [181] исследовался распад твердого раствора Sn—Si в процессе облучения электронами. Измерялись ЯГР спектры рассеяния при 300 К с помощью регистрации электронов конверсии резонансным детектором. Исследовались образцы, полученные внедрением при 300 К ионов олова ¹¹⁹Sn с энергией 150 кэВ, дозой $3 \cdot 10^{16}$ см⁻²

в пластины кремния *n*-типа, с удельным сопротивлением 1 Ом·см. При этом, как показывают спектры ЯГР, в основном получается твердый раствор олова в кремнии, а небольшая часть атомов олова образует соединение SnO₂. Облучение образцов электронами с энергией 30 кэВ, дозой $1,8 \cdot 10^{18}$ см⁻² при плотности тока в импульсе 20 мА/см² и температуре облучения порядка 65°C ведет к сильному возрастанию интенсивности линии, соответствующей соединению SnO₂ в спектре ЯГР. Изучение термического распада (отжиг при 1000°C в течение 10 ч) образцов раствора олово — кремний показало, что практически все примесные атомы олова окисляются и значительная часть их при этом мигрирует к поверхности. Результаты этих экспериментов убедительно свидетельствуют, что, подобно действию термической обработки, облучение оказывает существенное влияние на процессы распада твердого раствора олово — кремний. Анализ результатов приводит к выводу о том, что в результате допорогового облучения в кремнии скорее всего происходят процессы как дефектообразования, так и стимулированной миграции примесей олова [181].

§ 4. Влияние электронных возбуждений на низкотемпературную миграцию атомов

В последние 10—12 лет получены экспериментальные данные, подтверждающие участие в низкотемпературной атомной миграции (НМ) электронных возбуждений. Электронная подсистема полупроводниковых кристаллов при облучении возбуждается. При диссипации этих возбуждений выделяемая энергия может быть затрачена на НМ атомов. Необходимая для активации НМ безызлучательная рекомбинация электронных возбуждений приводит к выделению тепла и разогреву локальной области в окрестности атома-диффузанта. θ -вспышки возникают при безызлучательной рекомбинации неосновных носителей через энергетические уровни атомов примеси, а также при безызлучательной рекомбинации другого типа. Элементарные акты перескоков могут быть активированы релаксацией плазменных возбуждений. НМ может быть связана с процессами ионизации оптических или более глубоких электронных оболочек, если они способствуют

диссоциации или ослаблению химических связей вблизи атома-диффузанта и приводят к снижению энергии активации для перескоков атомов. НМ может активироваться при деформации или инверсии потенциального рельефа, вызванной изменением зарядового состояния атома-диффузанта в процессе облучения, появлением заряженного остова рядом с ним, возбуждением соседних химических связей и т. д. Вопросы эти обсуждались в гл. 2, 3.

Определение вкладов в диффузионный перенос вещества разных видов механизмов НМ представляет значительную трудность. Это связано с тем, что многие активационные процессы реализуются самостоятельно и могут палататься друг на друга. Важно иметь возможность выявить раздельно вносимый в НМ вклад первичных радиационных дефектов и электронных возбуждений.

Отметим следующие экспериментальные и теоретические данные, свидетельствующие об участии электронных возбуждений в активации низкотемпературной диффузии [154, 156]:

— НМ активируется воздействием излучения допороговой энергии;

— воздействие светом стимулирует процессы миграции атомов;

— НМ обнаруживает спектральную зависимость от длины волны иницирующего диффузию света;

— НМ зависит от исходного состояния электронной подсистемы кристалла, т. е. от типа проводимости и исходного уровня легирования материала;

— для НМ характерна малая энергия активации, которая значительно меньше, чем в случае термической диффузии;

— НМ — атермический процесс переноса вещества, т. е. при НМ элементарные акты перескоков атомов не связаны с термодинамическими равновесными тепловыми флуктуациями энергии;

— коэффициент диффузии возрастает с ростом плотности потока излучения (света, допороговых электронов, гамма-квантов и т. д.);

— теоретические модели НМ предполагают характерную зависимость стимулированной диффузии от плотности потока и энергии частиц, и это может быть использовано при идентификации результатов эксперимента.

Излучение допороговых энергий. В целях ослабления вклада в НМ процессов радиационного дефектообразования и выяснения роли электронных возбуждений авторы [56, 100, 103, 108, 115, 142] использовали: 1) разные источники излучения со значительно отличающимися величинами сечения образования дефектов: рентгеновские кванты, электроны с энергией до 100 кэВ, гамма-кванты ^{60}Co , гамма- и нейтронное излучение реактора и т. д.; 2) широкий интервал температур (от 77 до 400 К), позволивший варьировать в процессе облучения скорость отжига компонент пар Френкеля; 3) разные мощности потоков частиц в целях изменения темпа генерации радиационных дефектов; 4) разные примеси, коэффициент диффузии которых с увеличением концентрации неравновесных вакансий возрастает (примеси In, Ga в Si; S, Cd в CdS) или уменьшается (примеси Au, Rh, Li, Zn, Cu в Si).

Частицы допороговых энергий не могут создавать радиационные дефекты посредством упругого механизма. Однако в Si, InSb, PbS, CdS и других полупроводниках возможно допороговое дефектообразование (см. гл. 4, 5). Используя характерные свойства допороговых эффектов (температурную зависимость, влияние типа проводимости, чувствительность эффекта к структурным несовершенствам кристалла и т. п.), авторы [142, 146] подобрали такие условия облучения, которые позволяли либо сводить до минимума эффективность радиационного дефектообразования, либо ее усиливать.

Ослабление вклада в НМ радиационных дефектов оказалось также возможным в опытах с Li, Au, Rh, Zn, поскольку эти примеси в Si мигрируют по междоузлиям и выходят из диффузионного процесса при взаимодействии с вакансиями в связи с образованием малоподвижных комплексов (диссоциативный механизм диффузии) [56, 156].

Диффузия Au и дрейф Li стимулировались облучением мягкими рентгеновскими квантами [103, 104]. В опытах с Au использовали *n*-Si, легированный P, $\rho \approx 150 - 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, ориентация [111], плотность дислокаций не более $N_d \approx 10^4 \text{ см}^{-2}$. Образцы облучались на УРС-70 ($U = 50 \text{ кВ}$, $I = 16 - 20 \text{ мА}$ ($I = 100 \text{ рад/с}$ или $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), $T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$).

Au, пропикая в процессе облучения в базовую область поверхностно-барьерных диодов, вызывает необратимые изменения вольт-амперных, вольт-емкостных характеристик, спектральной зависимости фототока. С накоплением поглощенной дозы у детекторов обнаруживается выраженная граница перехода между компенсированной Au областью и исходным материалом.

На рис. 6.34 приведены фотографии торцевой поверхности золото-кремниевого детектора, полученные методом скола [146] и методом химического окрашивания [104]. Было обнаружено появление значительно скомпенсированной области в результате облучения при комнатной температуре дозой $\approx 5 \cdot 10^8$ Р. Граница перехода располагалась от поверхности с золотой пленкой на глубине, приблизительно равной 165—170 мкм. На контрольных образцах ширина области объемного заряда составляла несколько единиц мкм и оставалась без изменения. По изменению глубины залегания перехода оценен коэффициент диффузии Au в Si, который равен $\approx 10^{-12}$ см²/с. По данным [2, 157] коэффициент термической диффузии Au при 600 К равен $\approx 10^{-12}$ см²/с. Следовательно, стимулированная рентгеновским излучением (плотность потока $I \approx 5 \cdot 10^{12}$ см⁻² · с⁻¹) диффузия Au в Si при 300 К протекает со скоростью, соответствующей скорости термической диффузии при 600 К [103].

НМ Au обнаруживается по уменьшению барьерной емкости кремниевых диодов [104]. На рис. 6.35, а, б приведены вольт-емкостные характеристики до и после облучения образцов. Характер изменения емкости аналогичен эффекту, наблюдаемому при термической диффузии, и соответствует процессам компенсации исходной легирующей примеси глубокими центрами рекомбинации.

Появление границы перехода (см. рис. 6.34) находит свое отражение в изменении относительной спектральной чувствительности детектора. Результаты измерений радиационных изменений тока короткого замыкания золото-кремниевых диодов в зависимости от длины волны возбуждающего света представлены на рис. 6.36. Видно, что при постоянном спектре возбуждения происходит трансформация кривых спектральной чувствительности с увеличением ее в длинноволновой области спектра по мере накопления дозы.

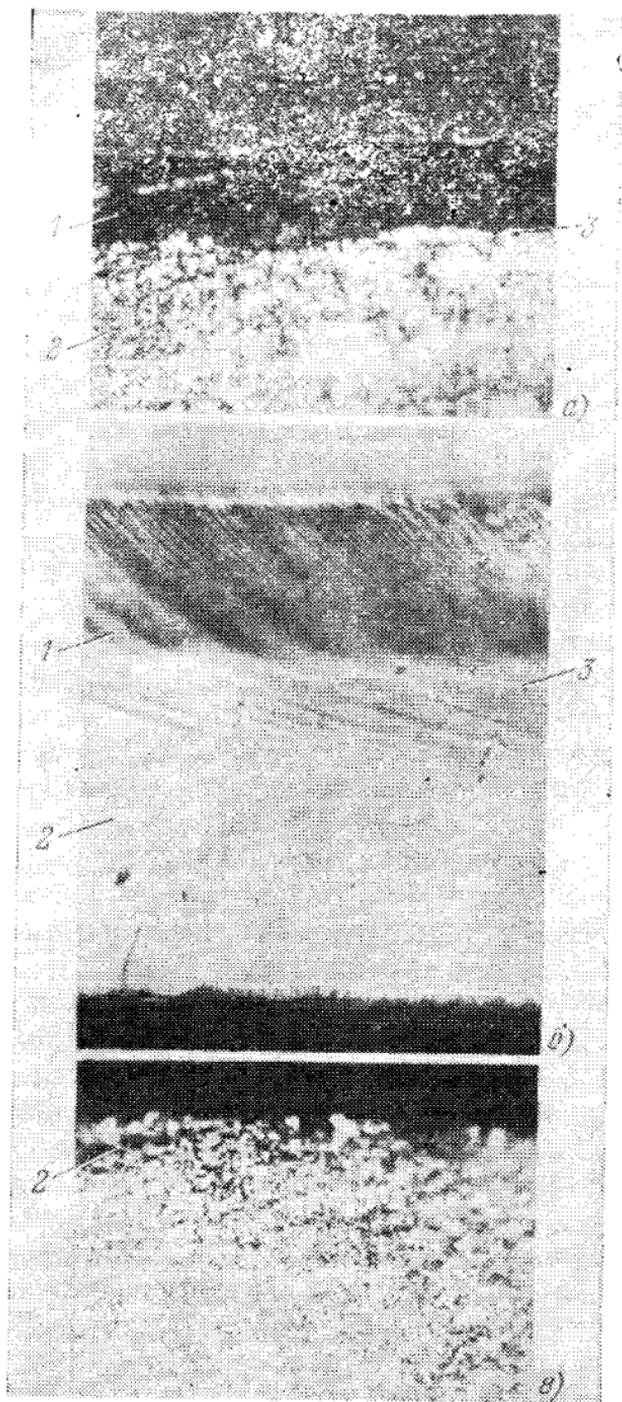


Рис. 6.34. Фотографии торцевой поверхности золото-кремниевых поверхностно-барьерных диодов, облученных рентгеновскими квантами при комнатной температуре (а) и (б), в) контрольный образец. Переход обнаружен методом скола (б) и химического окрашивания (а). 1) Компенсированная Au область, 2) база, 3) граница перехода [146].

С НМ Au в Si связано появление фото-э.д.с. на облученных поверхностно-барьерных детекторах в примесной области спектра возбуждения (рис. 6.37). Определенное по наклону спектральной характеристики положение энергетического уровня соответствует донорному уровню Au в Si ($E_c - 0,8$ эВ) [146].

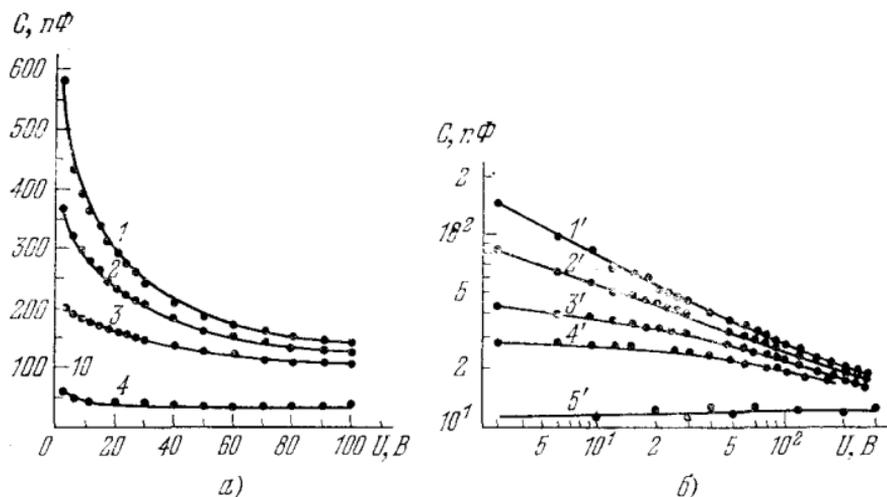


Рис. 6.35. Вольт-амперные характеристики золото-кремниевых поверхностно-барьерных детекторов, облученных рентгеновскими квантами (а), гамма-лучами ^{60}Co (б). Кривые: 1) до, 2), 3) и 4) после облучения доз $2 \cdot 10^7$, $5 \cdot 10^7$ и 10^8 рад соответственно. Напряжение и ток на УРС-70: $U=50$ кВ, $I=20$ мА, $T_{обл}=300$ К. Кривые: 1' до, 2')—5') после облучения дозами: 2') $1,1 \cdot 10^9$, 3') $2,2 \cdot 10^9$, 4') $3,6 \cdot 10^9$, 5') $4,2 \cdot 10^9$ Р; $I=12$ Мрад/ч, $T_{обл}=350$ К [104].

Стимулированная рентгеновскими квантами миграция Au и Rh в Si исследовалась методом шоттки-диодов [56, 144]. Поток рентгеновских квантов (источник излучения УРС-70, $U=50$ кВ, $I=20$ мА) с плотностью $5 \cdot 10^{12}$ $см^{-2} \cdot с^{-1}$ при $T_{обл}=25^\circ C$ вызывал значительное изменение параметров шоттки-диодов. Показатель степени $C-U$ -характеристики возрастал от 2 до 3,7 при накоплении дозы до $6,5 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$ (рис. 6.38, 6.39). Облучение изменяло распределение носителей в слое объемного заряда диодов: если до облучения оно было равномерным и обуславливалось исходным уровнем легирования $n-Si$, то после облучения концентрация носителей уменьшалась на порядок величины, свидетельствуя о произошедшей компенсации базы.

Для Au—Si-диодов, так же как и для Rh—Si, характерны все аномалии радиационных изменений параметров,

Различие состоит в том, что степень компенсации области объемного заряда и глубина скомпенсированного Rh слоя Si с увеличением дозы облучения у Rh—Si-диодов возрастают слабее, чем у диодов с барьером из Au. Энергия ионизации примесей, найденная из частотной и

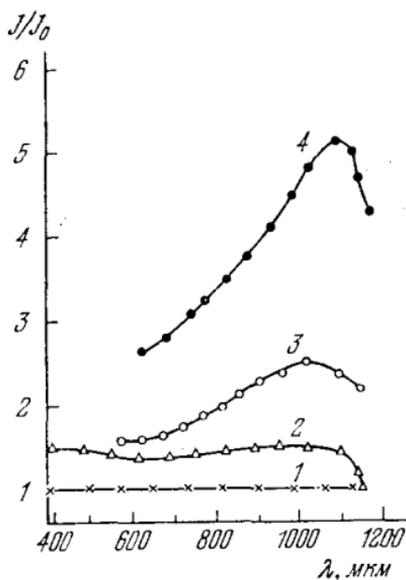


Рис. 6.36. Относительное изменение фототока короткого замыкания золото-кремниевых поверхностно-барьерных дефектов в зависимости от длины волны возбуждающего света. Кривые: 1) до, 2), 3) и 4) после облучения рентгеновскими квантами дозой: 2) $2 \cdot 10^7$, 3) $5 \cdot 10^7$, 4) 10^8 рад; $T_{\text{обл}} = T_{\text{изм}} = 300 \text{ K}$ [104].

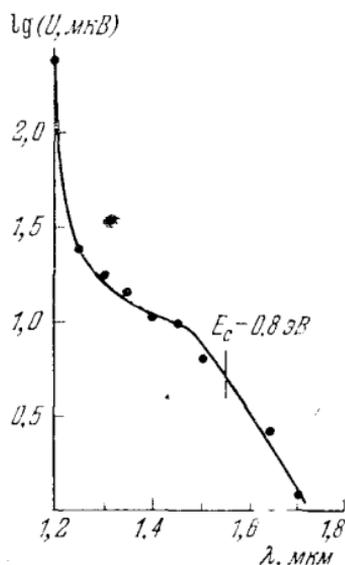


Рис. 6.37. Спектральное распределение примесной фотоз. д. с. в Au-Si поверхностно-барьерном диоде, облученном рентгеновскими квантами при $T_{\text{обл}} = 300 \text{ K}$, $\Phi = 10^8$ рад, $T_{\text{изм}} = 77 \text{ K}$ [146].

температурной зависимости $C-U$ -характеристик облученных Si-диодов, равна $E_c - 0,55$, $E_c - 0,32$ эВ и соответствует энергетическим уровням Au и Rh. Сечения захвата носителей, вычисленные из экспериментальных данных для Au и Rh, совпадают с литературными данными. Аналогия в поведении Au и Rh, введенных в базовую область шоттки-диодов облучением или высокотемпературным термодиффузионным отжигом, свидетельствует о стимулированной рентгеновскими квантами диффузии [56].

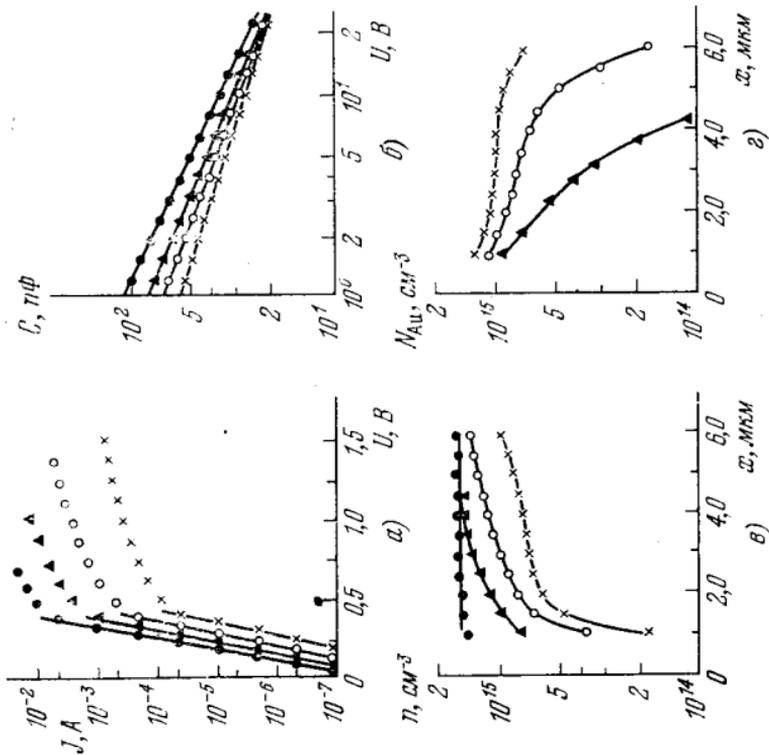


Рис. 6.38. Влияние облучения рентгеновскими квантами на вольт-амперные (а) и вольт-емкостные (б) характеристики Au-Si шоттки-диодов, на распределение носителей тока (в) и Au в Si (г). Обозначения: черные кружочки — до облучения, треугольники, белые кружочки, крестики — после облучения в дозах $\Phi = 0,9 \cdot 10^{18}$, $2,2 \cdot 10^{18}$ и $6,5 \cdot 10^{18}$ см⁻², $I = 5 \cdot 10^{12}$ см⁻²·с⁻¹ [56].

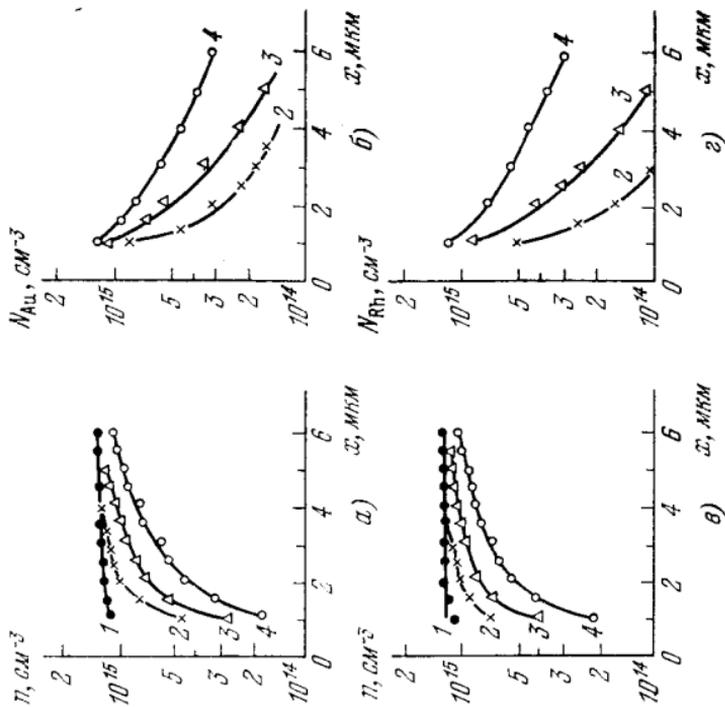


Рис. 6.39. Концентрационные профили носителей тока (а, в) и примесей Au (б), Rh (г) в In-Si (а, в) и Au-Si (б, г) диодах Шоттки. Диффузия инициировалась гамма-квантами, $I = 1500$ Р/с, $T_{\text{обл}} = 310$ К. Кривые: 1 — до, 2, 3 и 4 — после облучения дозами $4,6 \cdot 10^{18}$, $1,6 \cdot 10^{18}$ и $4,1 \cdot 10^{18}$ рад [56]

НМ использовалась для изготовления приборов с отрицательной дифференциальной проводимостью [87, 104]. Кремниевые диоды с вольт-амперной характеристикой S -типа были изготовлены методом низкотемпературного радиационно-стимулированного легирования Au. Дифференциальная проводимость возникла, когда достигалась необходимая степень компенсации базовой области диода. Диффузия Au инициировалась рентгеновскими квантами [104] или гамма-лучами [87].

В начальный момент облучения имеет место уменьшение прямых токов диодов при заданном напряжении смещения (рис. 6.40, 6.41). По мере накопления дозы излучения на ВАХ появляется участок дифференциальной проводимости S -типа. Подобного вида ВАХ имеют «длинные» диоды из Ge или Si, легированные Au при термической диффузии [158]. S -образные ВАХ возникают на структурах из Si с неоднородным распределением компенсирующей примеси [159]. Напряжения срыва ВАХ у детекторов, облученных разными дозами, отличаются друг от друга. На поверхностно-барьерных диодах, изготовленных из Si, предварительно облученного при $T_{\text{обл}} = 350$ К дозой $5,6 \cdot 10^9$ Р (значительно превышающей ту дозу, которая накапливается в диффузионном эксперименте (см. рис. 6.41)), срыва ВАХ не наблюдается вплоть до напряжений 100—120 В (кривая b рис. 6.41). Авторы [87, 103] указывают, что появление S -образных вольт-амперных характеристик в условиях опыта [87] не связано с радиационными дефектами.

Вызванные радиационными дефектами изменения ВАХ описаны в работах [160—162]. При облучении Si-диодов гамма-лучами наблюдается появление отрицательной проводимости [160]. Эффект исчезает при повышении температуры выше 240 К. Предполагается, что зависимость связана с изменением положения уровня Ферми.

При низких температурах ($T \leq 240$ К) он расположен выше уровня радиационных дефектов (E -центр, $E_c - 0,4$ эВ). Отжиг E -центров ($T \approx 180^\circ\text{C}$) приводит к полному исчезновению S -образных ВАХ.

На рис. 6.42 приведены результаты Николаевского и Щуренкова [162]. Возникающее при облучении Si-диодов гамма-лучами ^{60}Co или электронами с энергией 2 и

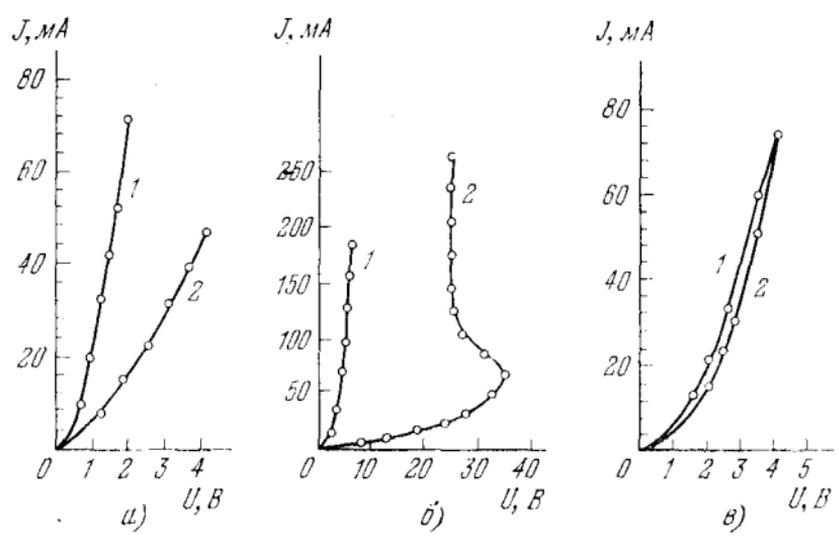


Рис. 6.40. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики поверхностно-барьерных золото-кремниевых диодов до (1) и после (2) воздействия рентгеновским излучением ($U=50$ кВ, $I=16$ мА) дозами (в рад): а) $5 \cdot 10^7$, б) $5 \cdot 10^8$, в) контрольные образцы. Температура измерения и облучения комнатная [104].

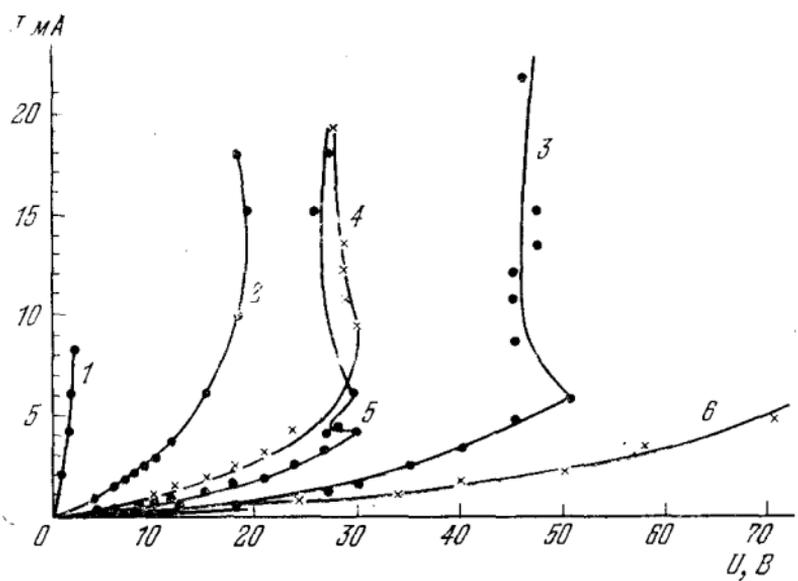


Рис. 6.41. Вольт-амперные характеристики золото-кремниевых детекторов до (1) и после облучения гамма-квантами ^{60}Co (в Р): 2) $2,2 \cdot 10^8$, 3) $2,5 \cdot 10^8$, 4) $3,1 \cdot 10^8$ и 5) $4,1 \cdot 10^8$; 6) соответствует детектору, изготовленному из кремния, предварительно облученного гамма-квантами. $\Phi=5,6 \cdot 10^9$ Р, $I=3500$ Р/с, $T_{\text{обл}}=350$ К, $T_{\text{изм}}=300$ К [87].

4 МэВ отрицательное дифференциальное сопротивление авторы [160—162] объясняют введением в базовую область рекомбинационных центров радиационного происхождения и компенсацией заряда основной легирующей примеси. В [161, 162] учитывается образование зон разупорядочения, которые также оказывают влияние на ВАХ.

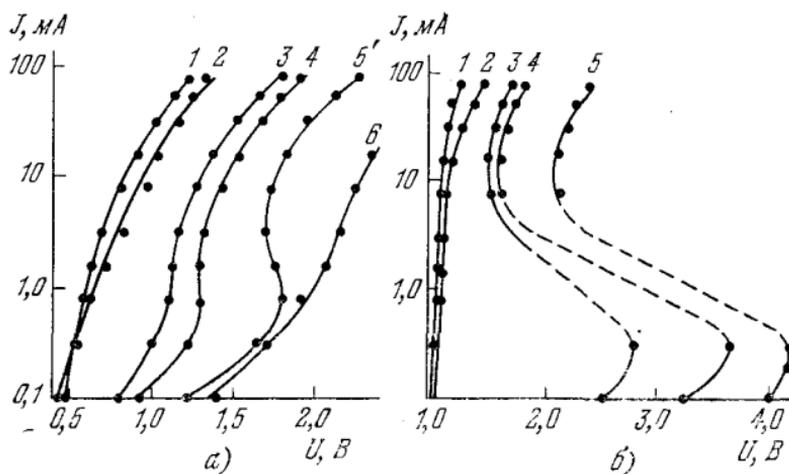


Рис. 6.42. Вольт-амперные характеристики диодов, облученных электронами, $E_0=4$ МэВ, $T_{\text{обл}}=25^\circ\text{C}$. Кривые: 1) до и после облучения дозами (в см^{-2}): 2) $1 \cdot 10^{15}$; 3) $3 \cdot 10^{15}$; 4) $5,7 \cdot 10^{15}$; 5) и 6) $15 \cdot 10^{15}$; 5') $9 \cdot 10^{15}$. $T_{\text{изм}}=25^\circ\text{C}$ (а) и -196°C (б) [162].

В опытах [103] было обнаружено, что в бескислородном n -Si с удельным сопротивлением $250\text{--}400 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $\tau \approx 200 \text{ мкс}$ и $N_d \approx 10^4 \text{ см}^{-2}$ дозы, начиная с которых удавалось обнаружить появление отрицательной проводимости, $\Phi = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Р}$ (см. рис. 6.41) и $\Phi \approx 10^8 \text{ рад}$ (см. рис. 6.40). Гамма-лучи в этом материале создают преимущественно E -центры [135], концентрация которых в предельном случае не превышает концентрацию исходной примеси ($N_p \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$). На этом основании и учитывая, что S -типа ВАХ в случае Au в Si наблюдаются при комнатных температурах и выше, а также то, что концентрационные профили распределения Au в облученных пластинах свидетельствуют о проникновении Au в базовую область диодов, авторы [87, 103] радиационные изменения переходных параметров поверхностно-барьерных золото-кремниевых детекторов объяснили диффузионным вхождением Au в базовую область прибо-

ра и введением в запрещенную зону Si энергетических уровней Au.

В опытах с рентгеновскими квантами (см. рис. 6.40) были подобраны условия облучения, при которых допороговое радиационное дефектообразование не могло инициировать появление ВАХ S-типа. К примеру, из материала гл. 4 видно, что в *n*-Si при $T_{обл} = 300$ К (см. рис. 4.20 и 4.21) допороговые радиационные дефекты интенсивно отжигаются и не успевают оказать влияния на электрические параметры материала базы.

Фотостимулированные процессы. В работе Уоткинса [123] обнаружена низкотемпературная фотостимулированная миграция изолированной вакансии и междоузельного бора в Si, причем НМ наблюдалась при температурах облучения 4,2 и 20,4 К. Использовались методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Изучалась кинетика отжига центров: (Si — G 1), соответствующего изолированной вакансии, (Si — G 10) — комплексу ($B_s + V$) и (Si — G 28) — бору в междоузельном положении (B_I).

Фотостимулированная миграция наблюдалась при освещении Si ультрафиолетовым светом или излучением неодимового лазера с $\lambda = 1,06$ мкм. B_I вводился в Si облучением высокоэнергетическими электронами. Использовались кристаллы *p*-Si (зонно-плавленый, легированный В до $N_B = 10^{16}$ см⁻³, содержание кислорода менялось от 10^{16} до 10^{18} см⁻³).

Методами ЭПР и ЯКР установлено, что дефект (Si — G 28) представляет собой междоузельный атом бора B_I , имеет три зарядовых состояния: +1, 0 и -1 и служит донором в *p*-Si или акцептором в *n*-Si (легированном В). Нейтральный атом не находится в симметричном тетраэдрическом T_d или гексагональном D_{3d} междоузлиях. Он расположен в тетраэдрическом междоузлии таким образом, что его симметрия определяется конфигурацией, имеющей более низкую симметрию по сравнению с T_d и D_{3d} .

Для генерации дефекта (Si — G 28) пластины Si облучались электронами с энергией 1,5 МэВ при 4,2 или 20,4 К и затем кратковременно освещались светом от УФ источника. Последняя процедура способствовала выявлению (декорированию) спектра центра (Si — G 28).

Длительное воздействие светом при $T_{обл} = 4,2$ или $20,4$ К вызывало необратимые изменения ЭПР спектра (Si — G 28), которые объяснялись автором [123] на основе фотостимулированной долгопробежной миграции нейтрального атома V_i^0 по междоузельному механизму и далее уходом его на стоки (вакансии, поверхности и т. д.).

Эксперименты в поляризованном свете показали, что оптическое возбуждение центра (Si — G 28) вызывает переориентацию главных его осей симметрии, что эквивалентно переводу В из тетраэдрического междоузлия в гексагональное, т. е. элементарному акту перескока атома через седловую точку потенциального барьера или диффузии.

Автором [123] определены следующие закономерности НМ:

1) Скорость миграции В возрастает пропорционально увеличению плотности потока света.

2) Процесс активации НМ зависит от направления распространения поляризованного света. Максимальный эффект достигается при совпадении вектора поляризации с направлением кристаллографической оси [111] дефекта (Si — G 28). В случае перпендикулярной ориентации вектора поляризации долгопробежная миграция незначительна.

3) Реориентация В связана с локальным оптическим возбуждением самого дефекта (Si — G 28).

4) Уход В на стоки, т. е. фотостимулированный отжиг состояния «бор в междоузлии», описывается экспоненциальной зависимостью от температуры с энергией активации, равной $0,6$ эВ (рис. 6.43). Si с высокой концентрацией центров (Si — G 28) освещался светом неодимового лазера мощностью потока $0,24$ Вт при $T_{обл} = 20,4$ К. Отжиг исследовался в интервале от 175 до 190 К. Зависимость (см. рис. 6.43) описывается простой экспоненциальной функцией первого порядка. Для сравнения на рис. 6.44 приведена кривая термического отжига, измеренная по кинетике спада интенсивности центра (Si — G 28) в интервале температур $280—350$ К. Определенный по наклону кривой рис. 6.44 барьер термической реориентации центра равен $0,6$ эВ. Величина предэкспоненциального множителя согласуется со зна-

чением для процессов локального упорядочения атомов и близка величине kT/h [123].

Предэкспоненциальный множитель в выражении для τ (см. рис. 6.43, 6.44) указывает, что в интервале температур (см. рис. 6.44) В совершает долгопробежную миграцию по междоузлиям ($\nu \approx 10^6$ с⁻¹ актов перескоков) до захвата на стоки. К выводу о возможности фотостимулированной миграции В в Si автор [123] приходит, основываясь на а) равенстве энергий активации процессов реориентации главных осей центра (Si—G 28) при освещении и термоотжиге; б) наличии близкой корреляции между кинетикой реориентации центра (Si—G 28) при освещении светом от лазера и термоотжиге (пунктирная кривая рис. 6.45).

По оси абсцисс рис. 6.45 отложено время воздействия светом или длительность термоотжига при 300 К. На начальном участке сплошной кривой, соответствующей облучению в течение приблизительно 30 ч, в ЭПР спектре наблюдаются изменения, соответствующие фотостимулированной миграции изолированной вакансии.

На рис. 6.46 показаны кинетика размораживания неравновесной вакансии и ее миграция при термоотжиге. Если теперь воздействовать светом (начальный участок сплошной кривой рис. 6.45), то будут наблюдаться идентичные с рис. 6.46 изменения в ЭПР спектре. При освещении предварительно облученного Si параллельно с исчезновением полосы (Si—G 1) появляется полоса центра (Si—G 10), которая затем тоже отжигается, т. е. в процессе освещения при $T_{\text{обл}} = 4,2$ К или $T = 20,4$ К последовательно протекают стадии: размораживание вакансии, фотостимулированная ее миграция, связывание ее в

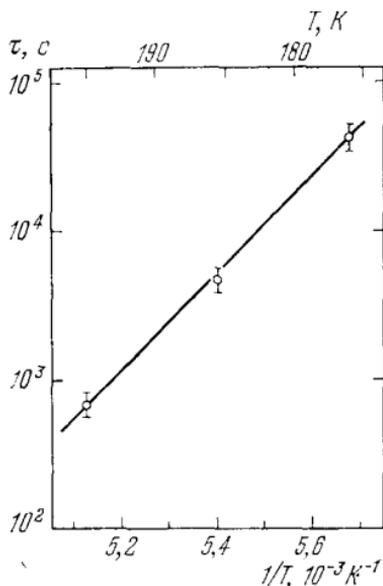


Рис. 6.43. Температурная зависимость характеристического времени реориентации V_I при облучении светом Si при $T_{\text{обл}} = 20,4$ К. Кривая описывается уравнением: $\tau^{-1} = 5,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-0,6 \text{ эВ}/kT)$. Постоянная времени оптической реорганизации центра Si—G 28 равна $\tau_0 \approx 0,5$ с [123].

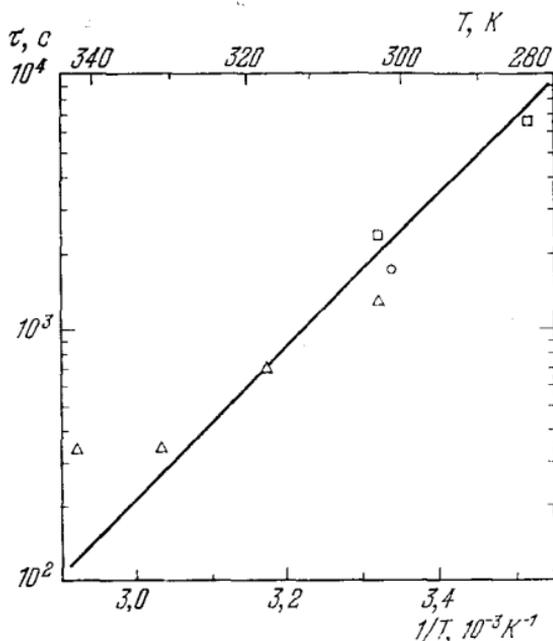


Рис. 6.44. Изменение при термическом отжиге характеристического времени реориентации V_I в Si, предварительно облученном электронами с $E_0=1,5$ МэВ, $T_{\text{обл}}=20,4$ К. Кривая описывается зависимостью $\tau^{-1}=5,3 \cdot 10^6 \exp(-0,6 \text{ эВ}/kT)$, $\tau_0 \approx 1700$ с [123].

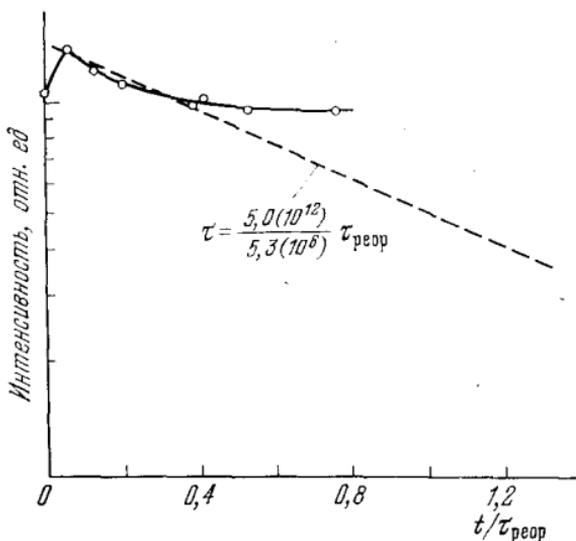


Рис. 6.45. Спад интенсивности ЭПР спектра Si—G28-центра при воздействии светом лазера (YATG : Nd, $\lambda=1,06$ мкм, 0,24 Вт, $T_{\text{обл}}=20,4$ К). Пунктирная линия получена в предположении, что имеют аналогичную природу процессы миграции V_I при 300 К и реориентации, вызванной оптическим возбуждением центра [123].

комплекс с атомом В в узле, развал комплекса ($V + B_s$) и уход вакансии на стоки. Последней стадией завершается фотостимулированный процесс, на который в условиях эксперимента [123] было затрачено 30 ч времени освещения. Фотостимулированная миграция V и B объяснена механизмом перезарядки в соответствии с представлениями Бургуэна и Корбетта [163].

Зависимость НМ от спектрального состава света. Участие электронных возбуждений в активации НМ подтверждается чувствительностью активационного процесса к спектральному составу света. Такая зависимость была обнаружена Итоном и др. [128] при исследовании фотостимулированной диффузии примесей в аморфных стекловидных полупроводниках.

Тонкий слой металла (0,01—0,02 мкм) напылялся на пластины As_2S_3 . Освещение монохроматическим источником проводилось при комнатной температуре. Проникновение примеси из поверхностного источника характеризуется экспоненциальной зависимостью от спектрального состава светового потока (мощностью 0,72 мВт/см²). Скорость диффузии Ag или Cu была максимальной в области спектра, соответствующего границе собственного поглощения материала. При ослаблении интенсивности светового потока пропорционально ему уменьшалась скорость НМ.

Касаи и Хаджимото [128] указывают, что фотостимулированная миграция обусловлена чисто оптическими процессами возбуждения электронной подсистемы аморфных полупроводников. Спектральная чувствительность фотостимулированной миграции Ag в As_2S_3 была подтверждена методом обратного рассеяния ионов гелия с энергией 350 кэВ.

Модели механизмов фотостимулированной миграции рассмотрены в гл. 2. Авторы [127—129] полагают, что фотостимулированное легирование обусловлено

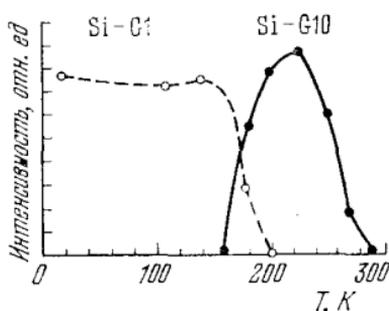


Рис. 6.46. Кинетика изохронного отжига центров Si-G1 и Si-G10. Время прогрева в каждой точке кривой равно 15 мин. До отжига образец облучался электронами с $E_0 = 1,5$ МэВ, $T_{обл} = 20,4$ К [123].

диффузией ионов металлов из поверхностного источника примеси. В [164] рассмотрен механизм влияния контактного электрического поля барьера металл — полупроводник на фотостимулированный дрейф ионов Ag в As_2S_3 . Болтакс, Джафаров, Кудоярова и др. [165] фотостимулированное проникновение Ag в As_2S_3 объясняют фоторазложением матричного материала и образованием нового соединения AgAsS_2 вследствие большого сродства свободной S к металлам группы Cu .

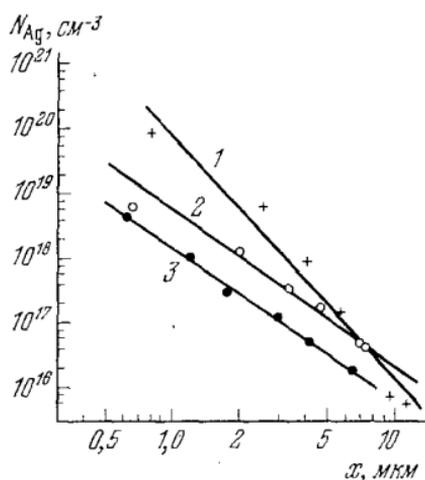


Рис. 6.47. Зависимость распределения ^{110}Ag в As_2S_3 от длины волны излучения: 1), 2) образцы, освещенные синим (1) и красным (2) лазером ($I=5,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), 3) контрольный (темновой) образец [165].

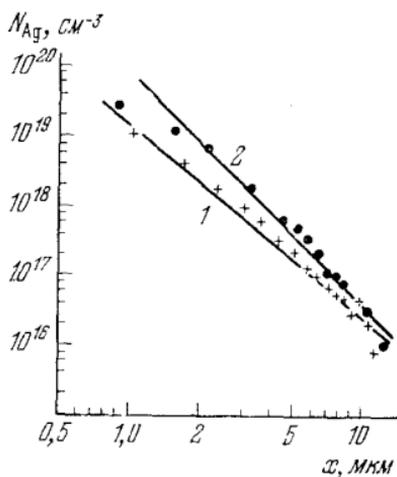


Рис. 6.48. Зависимость распределения ^{110}Ag в As_2S_3 от интенсивности освещения синим светом ($t=27$ мин). Кривые: 1) $I=5,2 \cdot 10^{14}$; 2) $1,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [165].

В работе [165] фотореактивная диффузия исследовалась с помощью меченых атомов. Авторы наблюдали фотостимулированное проникновение Ag в объем пластины из нанесенного на поверхность слоя и исследовали зависимость процесса от длины волны, интенсивности и времени освещения.

С уменьшением длины волны падающего излучения (рис. 6.47) граничная концентрация N_{Ag} , а также глубина x проникновения Ag , возрастала. Аналогичный эффект имел место при увеличении интенсивности светового потока (рис. 6.48). Концентрационные профили Ag описываются зависимостью вида $N = AN_0(I, t)x^{-n}$, не подчиняющейся уравнению диффузии для постоянного источника.

Особенностью наблюдаемых профилей (см. рис. 6.47, 6.48) является степенной характер зависимости N_{Ag} от x по глубине образца, а также зависимость граничной концентрации N_{Ag} от времени диффузии t и интенсивности облучения I . При увеличении интенсивности от $5,2 \cdot 10^{14}$ до $1,8 \cdot 10^{15}$ см⁻² · с⁻¹ показатель степени n изменяется от 2,7 до 3,3.

Из исследований концентрационных профилей распределения Ag, электрографических и рентгенофазовых анализов фотолегированных слоев авторами [165] было сделано заключение о том, что наблюдаемые концентрационные профили обусловлены фотореакционной диффузией Ag в As₂S₃, сопровождающейся образованием фазы AgAsS₂.

В кристаллах CdS глубина скомпенсированного Cu-слоя зависит от длины волны стимулирующего диффузию света [121]. Данные рис. 6.49 указывают на экстремальную зависимость глубины диффузионного проникновения Cu от спектрального состава излучения при равной интенсивности и экспозиции облучения. Максимум кривой расположен в области длин волн, соответствующих энергии ионизации уровней Cu (0,66 и 0,60 мкм).

Были исследованы монокристаллы CdS с $\rho=0,5$ Ом · см. Медь на поверхность пластин напылялась в вакууме ($\leq 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.). Толщина пленки Cu составляла 10 мкм. Облучение светом (мощность потока 200 мВт/см²) проводилось при трех температурах: 200, 400, 600°C в течение $1,8 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$ с. Радиационный нагрев образцов не вызывал возрастания температуры более чем на 1°C. Толщина легируемого слоя регистрировалась измерением удельного сопротивления при послойном сравнении тонких слоев, а также ультразвуковым и емкостным методами.

На рис. 6.50 приведены кривые температурной зависимости коэффициента диффузии Cu в CdS. Энергия

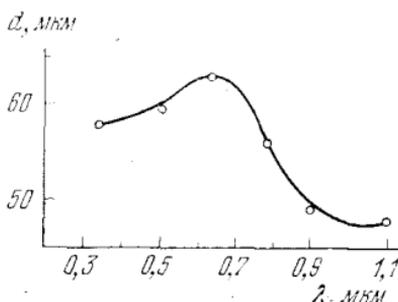


Рис. 6.49. Зависимость глубины d скомпенсированного диффузией Cu-слоя в CdS от длины волны света λ . Максимум соответствует оптической ионизации примесных уровней, связанных с Cu [121].

активации в освещаемых кристаллах была приблизительно на 0,1 эВ меньше, чем при термической диффузии, где энергия активации равна 0,53—0,57 эВ. Фотостимулированная диффузия при 400°C протекала со скоростью, соответствующей тепловой диффузии Cu в CdS при температуре 480°C. Учитывая экстремальную зависимость

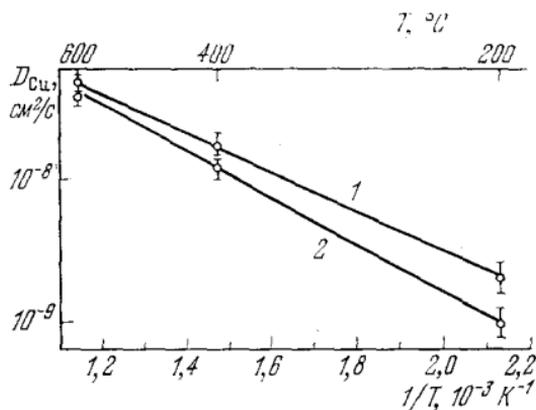


Рис. 6.50. Температурная зависимость коэффициента диффузии Cu в CdS. Кривые: 1) при облучении светом, 2) в темноте [121].

диффузионного процесса от длины волны света, Загоруйко, Тиман и Файнер [121] свои результаты объяснили с позиции механизма перезарядки примесного атома (см. гл. 2).

Облучение видимым светом активирует процессы миграции собственных дефектов структуры CdS [122]. Воздействие светом от рубинового лазера приводит к усилению интенсивности свечения центров, связанных с вакансией серы. Одновременно наблюдается гашение краевого (зеленого) излучения, обусловленного междуузельной S. Изменения оптических свойств монокристаллов объясняются допороговым дефектообразованием и низкотемпературной фотостимулированной диффузией смещенных в междуузлия атомов S, Cd и их вакансий.

Миграция ионов Li^+ в *p*-Ge под воздействием света наблюдалась при 77 К [120]. Для регистрации фотостимулированного дрейфа Li использовалось характерное свойство этой примеси: при 77 К подвижность носителей в *p*-Ge, компенсированном Li, и концентрация примесей в нем существенно зависят от способа охлаждения образцов. При быстром охлаждении кристалла, нагретого до 350—400 К (закалка), корреляция в расположении

разноименно заряженных примесей не проявляется и в рассеянии участвуют как доноры, так и акцепторы. При медленном же охлаждении происходит частичное спаривание Li с акцепторами, что приводит к росту подвижности. Таким образом, перемещения Li на расстояние в $100\text{--}200 \text{ \AA}$ достаточно для заметного изменения подвижности.

Исследуемые образцы после быстрой закалки и после медленного охлаждения подвергались воздействию свега лампы накаливания. Под действием света изменяются оба параметра — концентрация дырок и их подвижность. Эти изменения происходят за время облучения порядка часа. Величина изменений примерно на два порядка превышает погрешности измерений. После выключения света наведенный эффект сохраняется сколь угодно длительное время.

При облучении через германиевый фильтр эффект не проявляется заметным образом, что, по мнению авторов, указывает на генерацию электронно-дырочных пар как на основную причину возникновения эффекта. Изменения подвижности и концентрации вызваны миграцией Li к комплексам. При этом происходят одновременно декомпенсация Ga и обогащение рассеивающих комплексов, что приводит к росту концентрации и уменьшению подвижности, в случае медленного охлаждения миграция Li препятствует сильное кулоновское притяжение, оказываемое со стороны ионов Ga.

При уменьшении интенсивности света то же состояние насыщения достигается за более длительное время. Этот факт совместно с фактом чувствительности эффекта к энергиям квантов, достаточным для электронно-дырочного возбуждения, по мнению авторов [120], позволяет предположить, что миграция осуществляется за счет экситонного механизма снижения барьера (см. гл. 2).

Влияние света на перемещение границы p — n -перехода в GaAs обнаружено Болтаксом, Городецким, Джафаровым и др. [130]. Переход был создан в n -GaAs (концентрация носителей $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) диффузией Si при 800°C . Глубина перехода составляла от 1 до 5 мкм. Поле p — n -перехода направлено таким образом, что оно препятствует проникновению положительных ионов Si из p - в n -область (рис. 6.51).

При интенсивном освещении поле $p-n$ -перехода резко уменьшается (вследствие генерации электронно-дырочных пар и их разделения в области $p-n$ -перехода), что сопровождается увеличением потока Cu в n -область. В результате этого граница $p-n$ -перехода смещается в n -область. В качестве контрольных использовались два

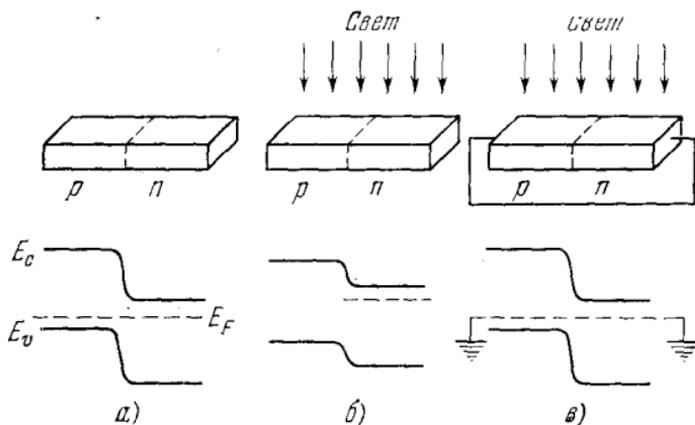


Рис. 6.51. Энергетическая диаграмма $p-n$ -перехода в темноте (а) и при освещении (б, в). а), б) переход разомкнут, в) замкнут [130].

вида образцов: диоды, находившиеся в разомкнутом состоянии и прикрытые от воздействия светового потока, и диоды, освещаемые с замкнутым $p-n$ -переходом, поскольку поле перехода при этом остается таким же, как и в неосвещенном диоде.

Облучение проводилось иодино-вольфрамовой лампой. Мощность светового потока составляла 1 Вт/см^2 . Температура образца была близка к комнатной. Переход декорировался электрическим осаждением Cu .

Установлено, что на освещенной поверхности разомкнутого диода граница $p-n$ -перехода всегда перемещается на большее расстояние, чем на неосвещенной части образца или на контрольных образцах. Влияние света наблюдается лишь в случае слоя ограниченной толщины, в котором происходит основное поглощение света. По мере снятия слоев с освещаемой поверхности величина смещения границы уменьшается. Наблюдаемую фотостимулированную миграцию Cu в $GaAs$ авторы [130] объяснили возникновением вентильной фото-э. д. с., уменьшающей поле $p-n$ -перехода.

Интересно было бы рассмотреть также стимулированные воздействием света диффузионно-контролируемые процессы. Известны публикации по фотостимулированной эпитаксии, кристаллизации из водных растворов, отжигу радиационных дефектов и влиянию подсветки на кинетику образования радиационных дефектов, по деградации светодиодов, контролируемой фотостимулированной миграцией примесей, и другим явлениям.

Фотоэпитаксия на полупроводниках изучалась в [117]. Гинздер, Яровский и Фридкин наблюдали кристаллизацию антрахинона на поверхности монокристаллов Ge. При этом был установлен факт влияния освещения, содержащего спектральную область собственной фоточувствительности Ge, на ориентированную кристаллизацию антрахинона, которая производилась из газовой фазы. Свет, проходя через полупроводник, фокусировался на поверхности кристаллизации. При этом на поверхности полупроводника могли фокусироваться изображения в форме раstra или полос. Время освещения и спектральный состав света изменялись в широком интервале. Кристаллизация производилась на пластинах n -Ge с $\rho \approx \approx 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и с ориентацией [211]. Освещение влияло на кристаллизацию, изменяя как плотность кристаллитов, так и их ориентировку. Оптическое изображение было продублировано кристаллами антрахинона и его можно было наблюдать в отраженном свете.

Освещение влияет также на ориентированную кристаллизацию антрахинона на широкозонном диэлектрике, т. е. слюде. Фотоэпитаксия имеет место в синей области спектра, где антрахинон обнаруживает фотопроводимость.

О фотостимулированном росте сообщается в [166—168]. Известно, что на поверхности Ta, W, InSb и других материалов имеет место фотостимулированный рост окисных пленок. Было обнаружено, что оптические свойства материалов, выращенных при освещении, существенно отличаются от оптических свойств обычных окислов. Сложная система Ta—Ta₂O₅—Au, полученная методом фотостимулированного роста [166], обладает фотовольтаическими и фотопроводящими свойствами, представляющими значительный практический интерес. Фотостимулированный рост эпитаксиальных пленок PbTe, HgTe и системы Pb_{1-x}Sn_xTe описан в [182].

Козозенко, Винецкий, Холодарь и др. [135, 169] указывают на активацию процесса радиационного дефектообразования в присутствии подсветки (из области собственного поглощения Si, Ge и других кристаллов). Скорость введения дефектов структуры как в электронном, так и в дырочном Si, облучаемом при 77 К гамма-лучами ^{60}Co , существенно увеличивается, если на кристаллы одновременно воздействовать светом из области собственного поглощения и гамма-лучами. По величине эффект эквивалентен облучению образцов при 300 К (но без подсветки). Так, например, освещение белым светом в процессе облучения гамма-лучами увеличивает скорость введения центров рекомбинации в 3 раза для «бескислородного» $n\text{-Si}$ и в 12 раз для $n\text{-Si}$, выращенного методом Чохральского.

В $p\text{-Si}$ освещение при 77 К увеличивает скорость введения центров рекомбинации в 5 раз. Наблюдаемый эффект авторы связывают с изменением зарядового состояния вакансий. Освещение светом, так же как и нагрев, приводит к разведению компонент пары Френкеля (образующихся в результате воздействия гамма-лучами ^{60}Co) на расстояние, превышающее радиус захвата пары, благодаря чему интенсифицируется процесс образования стабильных радиационных дефектов (комплексов, состоящих из вакансий + примесного атома и т. п.).

Фотостимулированный отжиг в Si и Ge наблюдали авторы работ [132, 170, 171]. Афанасьев, Тутуров и Филимончев [132] изучили инжекционный отжиг радиационных дефектов в n - и $p\text{-Ge}$, предварительно облученном нейтронами с энергиями 1,6 и 14 МэВ. Во время инжекции плотность тока через $p-n$ -переход варьировалась от 1,3 А/см² до 40 А/см², средняя концентрация носителей в импульсе составляла от 10^{10} см⁻³ до 10^{11} см⁻³, а длительность импульса 0,5 мкс.

Обнаружено, что степень восстановления исходных свойств материала (времени жизни носителей тока) пропорциональна плотности потока инжектированных носителей тока и выражена сильнее в материале p -типа проводимости, чем в электронном Ge. Высказано предположение, что инжекционный отжиг имеет место в присутствии двух типов носителей тока и не является следствием перезарядки дефектов во время инжекции. Для объяс-

нения результатов опытов привлечен механизм безызлучательной рекомбинации носителей тока через уровни, связанные с радиационными дефектами (см. гл. 2). Выделяемая энергия затрачивается на разогрев среды вблизи дефекта и увеличение его подвижности. Следовательно, возможно увеличение вероятности аннигиляции радиационного дефекта.

В заключении отметим, что фотостимулированная атомная миграция может существенно влиять на скорость радиационного дефектообразования и восстановления свойств материала и на характер протекания целого ряда процессов, связанных с низкотемпературной миграцией атомов.

§ 5. Низкотемпературная миграция при воздействии ионов малой и средней энергии *)

При бомбардировке ионами малой и средней энергии в Si активируется диффузия примесей Ga, Au, Cu, Na, Pd, Cl, Ni и т. д. Глубина проникновения атомов значительно превышает средний пробег, обусловленный ударным механизмом ИМ. Количество внедренной примеси выше предельной растворимости ее при высокотемпературной диффузии. Скорость миграции столь высока, что примесь уходит в глубь пластины быстрее, чем происходит катодное стравливание поверхности.

При упругом рассеянии частиц атому передается энергия, пропорциональная отношению масс соударяющихся частиц и ее энергии (см. гл. 2). При этом атом мишени может получить достаточную для преодоления потенциального барьера энергию и принять участие в ИМ. Такие атомы названы «горячими». С ними связано проникновение атомов материала контактов в глубь Si, загрязнение кристалла неконтролируемыми примесями C, O, N, F, Na в процессе легирования исследуемой примесью и другими. Эффект отдачи вызывает существенное искажение профиля распределения легирующей примеси в сравнении с профилем, соответствующим пробегу бомбардирующих частиц.

Атомы Ga, получившие избыточную энергию при рассеянии на них ионов Ag^+ с энергией 100 кэВ, мигри-

*) См. Дополнение при корректуре.

руют в *n*-Si (100 Ом·см, [111]) при комнатной температуре [69]. Проникновение Ga из поверхностного источника толщиной $\approx 400 \text{ \AA}$ в Si-пластину регистрировалось методом обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ при плотности тока 50 мкА (рис. 6.52). Авторами [69] установлено, что по мере возрастания дозы от $3 \cdot 10^{15}$ до

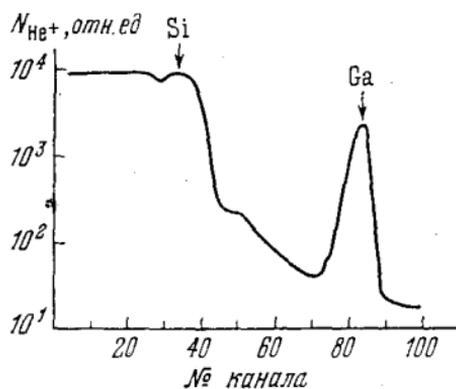


Рис. 6.52. Энергетический спектр обратно рассеянных ионов He^+ ($E_0=2$ МэВ, $\Phi=25$ мкКл) для кремния [111], предварительно облученного Ar^+ ($\Phi=1000$ мкКл) со стороны слоя Ga. Угол рассеяния 150° [69].

$3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в энергетическом спектре обраторассеянных ионов He^+ наблюдается возрастание количества соответствующих Ga импульсов от $2 \cdot 10^3$ до $1,26 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Сечение образования горячих атомов в этом интервале доз уменьшается от 0,4 до 0,2. По мнению авторов [69], это связано с уходом в глубь пластины значительной части атомов Ga из области, зондируемой ионами He^+ . При изменении толщины металлической пленки от 200 до 900 \AA сечение образования горячих атомов воз-

растает от 0,4 до 0,7, что обусловлено уменьшением глубины проникновения атома отдачи (Ga) в Si (проеctionный пробег ионов Ar^+ в Si^+ с энергией 100 кэВ равен 780 \AA). Атомы отдачи вводят в Si электрически активные уровни, вызывающие существенное увеличение сопротивления образцов.

Для изучения миграции Mo и Cr в Si, которая стимулируется облучением ионами Ar^+ , Si^+ , As^+ , использовался метод обратного рассеяния частиц He^+ ($E=1,5$ МэВ) [68]. Примесь напылялась на пластины *p*-Si ($\rho=1-2$ Ом·см, ориентация [111]) испарением в вакууме. В интервале доз Ar^+ ($E_0=150$ кэВ) от $1 \cdot 10^{14}$ до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ количество атомов Mo, прошедших через границу Mo—Si, достигало значения $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 6.53).

Сечение эффекта отдачи оказалось равным 5 для Mo. Для системы Cr—Si, облучаемой ионами Ar^+ пото-

ком $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, оно было равно 15, что связано с различием соотношения масс бомбардирующих ионов и атомов металла. В интервале плотностей потоков от $8 \cdot 10^{10}$ до $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ авторами [68] не обнаружено влияния интенсивности облучения на количество промигрировавших атомов Mo.

Слабая зависимость от дозы и отсутствие мощностной зависимости эффекта (рис. 6.54) свидетельствуют,

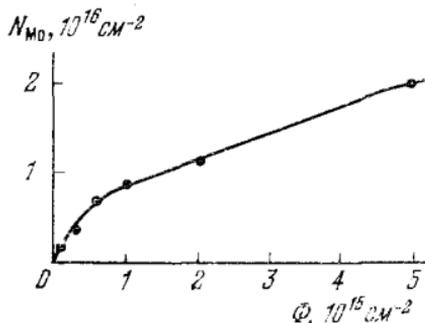


Рис. 6.53. Влияние дозы бомбардирующих ионов Ag^+ на процесс проникновения Mo в кремний. $T_{\text{обл}}$ комнатная,

$$I = 3,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, d_{\text{Mo}} = 300 \text{ \AA} \text{ [68]}.$$

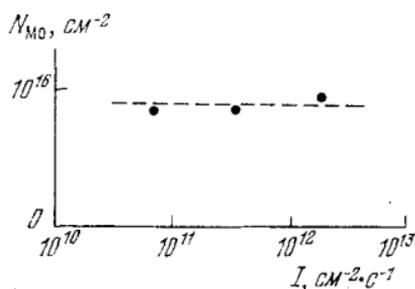


Рис. 6.54. Мощностная зависимость процесса проникновения Mo в Si. $\Phi_{\text{Ag}} = 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в каждой точке кривой [68].

по мнению авторов [68], о том, что процессы радиационного дефектообразования или термического разогрева не являются определяющими в активации НМ.

На границе раздела Mo—Si обнаружена стимулированная адгезия атомов примеси. Количество проишедших в Si атомов Mo зависит от толщины металлической пленки. При толщинах 450—500 Å, меньших проекционного пробега ионов Ag^+ ($700 \mp 100 \text{ \AA}$), наблюдается интенсивное проникновение Mo в Si с сечением, равным 5. При толщинах пленки $\geq 1000 \text{ \AA}$ НМ отсутствует. Важным в активации НМ является воздействие ионами на границу раздела Mo—Si. На основании данных опыта авторы предположили, что на границе раздела появляется высокая плотность разорванных и возбужденных химических связей, которые способствуют активации НМ [68]. При облучении Si с пленкой напыленного материала

контакта (Pd, Cu, Au и других элементов) примесные атомы проникают в пластину и влияют на параметры полупроводниковых приборов [70, 75, 172]. Аномально высокая подвижность атомов Cu в Si наблюдается при облучении системы Cu—Si ионами Ne^{++} с энергией 20 кэВ или ионами Ar^{+} с энергией 800 эВ [70]. На пластины Cu наносилась катодным распылением. Толщина легированного Cu-слоя определялась по энергетическому

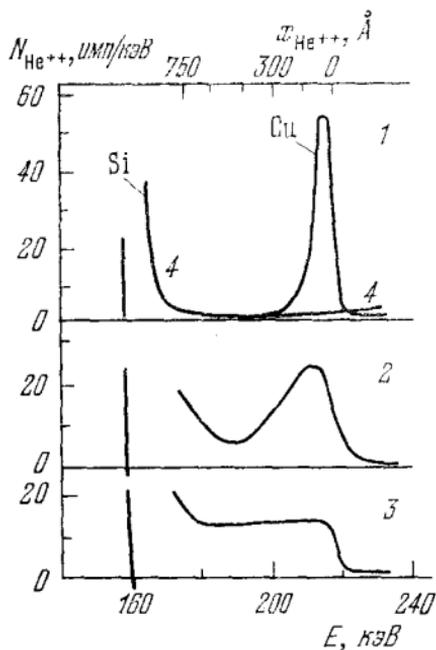


Рис. 6.55. Энергетический спектр отраженных от поверхности n -Si ионов He^{++} ($E=280$ кэВ). Кривые: 1) образец с $N_{Cu} = 9 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$, осажденной катодным распылением металла, 2, 3) образцы, облученные ионами Ne^{+} с $E_0=20$ кэВ, $\Phi = 10^{16}$ см $^{-2}$ (2), $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ (3), 4) — фоновая кривая для исходного кремния. Толщина стравленного при облучении Ne^{+} слоя равна 0 (1), 18 Å (2) и 90 Å (3) [70].

≈600 Å. Величина эта не является предельным значением глубины проникновения Cu, поскольку фоновая кривая 4 для Si не позволяет зарегистрировать Cu, прошедшую на большие, чем 600 Å, расстояния от поверхности (ограничения метода измерения).

спектру обратнорассеянных ионов He^{++} с начальной энергией $E = 280$ кэВ.

С ростом времени облучения Cu проникает в Si. Глубина легированного слоя возрастает с ростом интегрального потока ионов Ne^{+} (рис. 6.55). Концентрация Cu уменьшается приблизительно от $9 \cdot 10^{13}$ ат/см 2 (для исходного образца) до $2 \cdot 10^{13}$ ат/см 2 для потока $\Phi = 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$, т. е. остается того же порядка величины. Следовательно, скорость проникновения «горячих» атомов Cu в Si значительно превышает скорость стравливания поверхности бомбардирующими ионами.

В связи с этим, указывают Харт и др., метод катодного распыления не может быть использован в целях достижения атомарно чистой поверхности материала [70].

Из данных рис. 6.55 видно также, что глубина легированного Cu-слоя равна

Интересные сведения получены в опытах стимулирования миграции Na, Au и Cl в Si [75]. Профили распределения примеси исследовались двумя методами: измерением 1) спектрального состава характеристического рентгеновского излучения, инициируемого протонами, и 2) вольт-емкостных характеристик системы Au—SiO₂—Si.

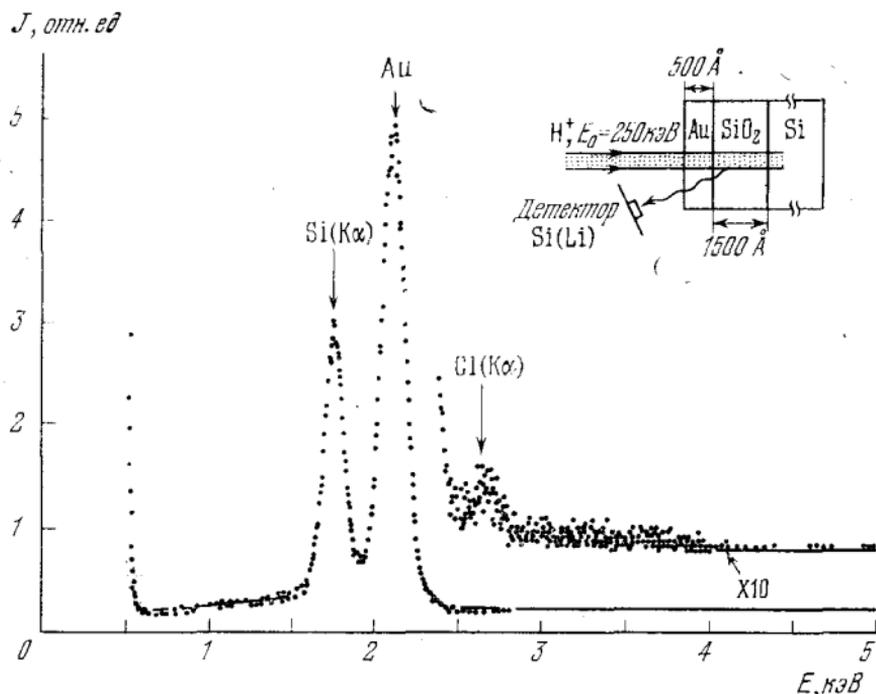


Рис. 6.56. Энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения для системы Au—SiO₂—Si. Ось ординат — число импульсов на канал. Облучение протонами с E₀ = 250—275 кэВ и I = 2 · 10¹² см⁻² · с⁻¹, T_{обл} комнатная. Справа приведена схема опыта [75].

Ширина зондируемого слоя в первом случае составляла 2,5 мкм. Na и Cl имплантировались в Si на глубину, приблизительно равную половине толщины окисной пленки (рис. 6.56), и затем на пластины напылялся слой Au с целью изготовления шоттки-диода Au—SiO₂—Si.

По мере роста интегрального потока ионов Ag⁺ или Ne⁺ наблюдается проникновение примесных атомов Na, Cl и Au через окисел в Si. Облучение ионами Ag⁺ с энергией 50 кэВ потоком от 2 · 10¹⁴ до 10¹⁵ см⁻² вызывает сильное перемешивание Au в SiO₂—Si (с толщиной SiO₂, равной 1500 Å).

Бизхолд [75] указывает, что в связи с наложением на НМ Na и Cl диффузии Au в системе Au—SiO₂—Si невозможно измерение концентрационного профиля распределения исследуемой примеси (Na, Cl) обоими методами. В характеристическом спектре рентгеновских квантов интенсивность пика от Au маскировала счет импульсов от других примесей (см. рис. 6.56). В вольт-емкостном методе проникновение Au вызывало сильные искажения профиля Na и Cl в связи с наложением электрической активности протиффундировавшего в базовую область шоттки-диода Au (материала контакта). Аналогичный эффект для системы шоттки-диодов Au—Si, In—Si, Rh—Si и других описан в [56].

Авторами [172] наблюдалось интенсивное перемещение Pd в системе SiO₂—Si, облучаемой ионами. Остаточная разупорядоченность в Si обнаруживается при бомбардировке его ионами O⁻ и N⁺, которые возникают при прохождении As⁺ ($E = 250$ кэВ) через окисную или нитридную пленку на Si-поверхности [78]. При облучении SiO₂—Si (толщина окисла 480 Å, доза As равна 10^{16} см⁻², плотность тока 2 мкА/см², температура комнатная) кислород проникает в Si в количестве $4 \cdot 10^{15}$ ат/см². Аналогичный эффект достигается облучением SiO₂—Si ионами O с энергией 50 кэВ. При дозах $5 \cdot 10^{15}$ см⁻² паводимый O радиационный эффект соизмерим с ионами As⁺ [78, 79].

Ускорение миграции Li, B [113] и C [114] в Si отмечено в этом цикле исследований.

В условиях эксперимента [70] при упругом рассеянии ионы Ne⁺ сообщают атомам Cu энергию, равную 14,6 эВ. Средний пробег такого иона в Si равен 130 Å. Проникновение Cu на значительно большие расстояния (см. рис. 6.56), по мнению авторов [70], могло быть обусловлено наложением процессов низкотемпературной миграции Cu посредством механизма упругого рассеяния ионов, влиянием аморфизированного слоя Cu на скорость перемещения и участием в активации диффузии первичных радиационных дефектов, генерируемых в треке ионов.

Cu перемещается по междоузельному механизму и при воздействии с вакансиями образует малоподвижный

комплекс (Cu + V). Распад комплекса с образованием свободного для миграции атома Cu происходит при вытеснении его неравновесным междуузельным атомом Si. Выведенный в стартовое (междуузельное) положение атом Cu вновь перемещается по решетке до захвата его новой вакансией и т. д. [70].

Расчет среднего пробега атомов Au, получивших избыточную энергию при рассеянии на них ионов Ar^+ с энергией 20 кэВ, проведен для системы Au — Si при толщине золотой пленки, равной 100 \AA [175]. Кривые рис. 6.57 соответствуют разным значениям (3 и 10 эВ) потенциального барьера проникновения Au через границу Au—Si. Максимальный пробег в соответствии с ударным механизмом радиационно-стимулированной диффузии не превышает глубины 30 \AA . Сравнение с опытами [75] указывает, что Au проникает на значительно большие расстояния. Этот факт свидетельствует о реализации других механизмов НМ при диффузии Au и Cu в Si (см. гл. 2).

Разновидность радиационно-стимулированной миграции атомов активируется при облучении низкоэнергетической газоразрядной плазмой (от десятков до сотен эВ). Плазма, как высокочастотная, так и статическая, содержит высокую плотность положительных и отрицательных ионов, энергичные нейтральные атомы, интенсивный поток квантов, электронов. В статической плазме (с напряжением в 1 кВ и мощностью 200 Вт) содержатся ионы Ar^+ , Ar^{++} с энергией до 120 эВ, фотоны с максимальной энергией, равной энергии системы, нейтральные атомы с энергией, соответствующей потенциалу анода, и т. д. [80].

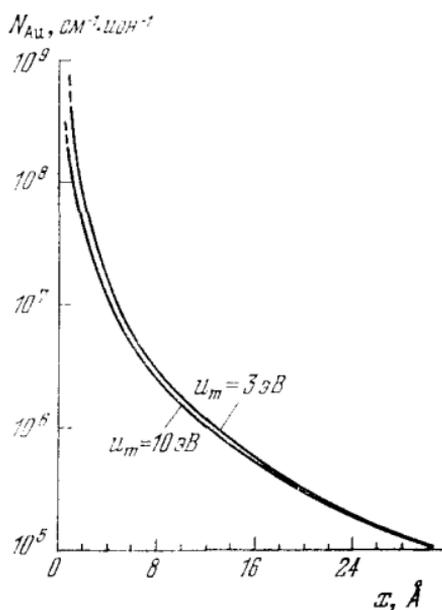


Рис. 6.57. Расчетные кривые концентрационного профиля распределения Au, введенного в Si при облучении ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ [175].

Плазменная обработка широко используется в полупроводниковой технологии для очистки поверхности, анодирования пластин, осаждения тонких пленок металла, окисла или полупроводника. При воздействии плазмы наблюдается диффузионно-контролируемая деградация полупроводниковых приборов [112], рост монокристаллических усовидных образований [63, 64], стимулированная миграция примесей и т. д.

В системе $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ при облучении низкоэнергетической плазмой активируется миграция O, C, Cl, N, F, B, P и других элементов. Сечение образования подвижного атома меняется в пределах от 0,05 до 0,02 на один бомбардирующий ион плазмы и зависит от энергии и плотности потока ионов, а также от концентрации атомов в источнике примесей [80]. Электроны плазмы также могут участвовать в ускорении НМ. Об этом свидетельствуют данные работ ряда авторов: НМ атомов щелочных металлов инициируется воздействием на $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ электронами допороговых энергий ($E_0 = 20$ кэВ, [111]), стимулированная электронами с энергией 3 кэВ миграция Na используется для увеличения радиационной стойкости МОП структур [113].

Ионно-плазменная обработка в полупроводниковой технологии используется для снижения температуры диффузионного отжига материала [15, 176, 177]. В работе Штрака [15] было обнаружено, что в тлеющем разряде газа (99% H^+ и 1% B^+ или P^+) наблюдается диффузия B или P в Si. Исследовались пластины $n\text{-Si}$ ($\rho \approx 1$ Ом·см) и $p\text{-Si}$ ($\rho \approx 200$ Ом·см). Плотность тока ионов водорода была 25 мА/см², энергия частиц менялась от 0,5 до 1 кэВ. Время облучения варьировалось от 2 до 10 ч, температура пластин — от 600 до 900 °С.

Ионы водорода создавали дефекты на глубине в несколько атомных слоев от поверхности Si. Тонкий облучаемый слой служил источником вакансий и внедрений, часть которых проникала в глубь пластины и обуславливала ускорение диффузии B (или P) из газовой фазы. Профиль распределения примеси аппроксимировался экспоненциально уменьшающимся коэффициентом диффузии в соответствии с распределением неравновесных вакансий. Скорость радиационной диффузии на бомбардируемой плазмой поверхности была в $10^3 - 10^5$ раз вы-

ше коэффициента, соответствующего термической диффузии [15].

Обработка пластин в плазменном разряде снижает температуру подложки до 400—600°C при плотности потока ионов Ar^+ 10^{16} $см^{-2} \cdot с^{-1}$ и энергии 200 эВ [176, 177]. В этих работах источник примеси Р или В изгото-

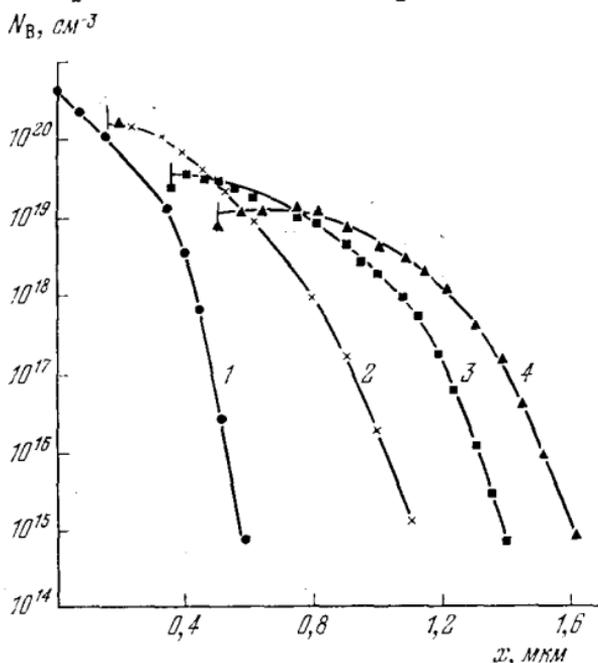


Рис. 6.58. Влияние облучения ионами аргона ($E_0=200$ эВ, $I=2$ $мА/см^2$, $T_{обл}=500^\circ C$) на профиль распределения В в Si: 1 — до, 2—4 — после облучения в течение 10 (2), 20 (3) и 30 мин (4) [176].

тавливался термической диффузией. Глубина легирования и профили распределения примеси в исходных пластинах приведены на рис. 6.58, 6.59.

Ионно-плазменная обработка пластин способствует проникновению примеси в глубь кристалла. Поскольку происходит стравливание поверхности и диффузионное проникновение примеси, то с увеличением времени облучения концентрация В или Р в приповерхностной области падает от $3 \cdot 10^{20}$ до 10^{19} $см^{-3}$ после 30-минутного облучения (см. рис. 6.58, 6.59).

В контрольном опыте часть пластины закрывалась тонкой молибденовой пленкой, напыленной в вакууме и непрозрачной для ионов плазмы. Концентрационные профили распределения примеси в этой части пластины

после ионно-плазменной обработки не отличались от профилей для исходных образцов. Лабунов, Борисенко и Ухов отмечают, что этот факт и отсутствие изменений температуры образца до и после включения плазмы свидетельствуют о том, что радиационный эффект (см. рис. 6.58, 6.59) не связан с дополнительным разогревом образцов.

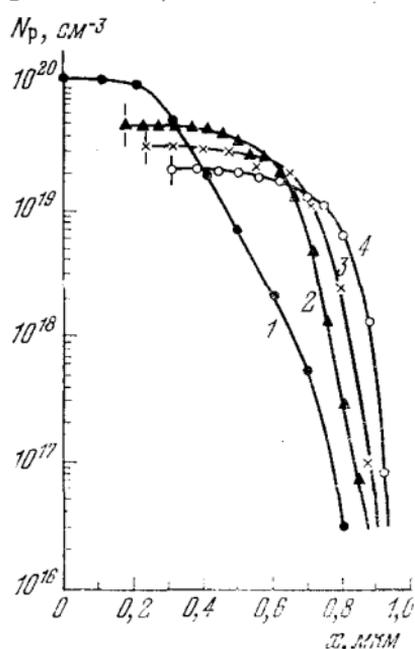


Рис. 6.59. Изменение профиля распределения P в Si после ионно-плазменной обработки. Ускоряющее напряжение: 1) исходный профиль, 2) 200 В, 3) 250 В, 4) 300 В [176].

Диффузионный перенос при стимулированной плазме эквивалентен термическому при 1100°C . При этом для ионно-плазменной обработки характерна слабая зависимость от температуры облучения в интервале $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Облучение содержащей соли фтора поверхности Si коронарным отрицательным разрядом воздуха (потенциал между электродами 10 кэВ) вызывает ускорение миграции F [177]. В эмиссионном электронном микроскопе обнаружено, что ряд примесей в Si (основная легирующая примесь) — акцепторы Ga, In, Tl и доноры Bi, Sb — в процессе бомбардировки ионами инертных газов становятся подвижными. Эффект выражается в обеднении (уходе исследуемой примеси) приповерхностного слоя пластины [97]. Играс предполагает, что при облучении Si примесные атомы смещаются в междоузельные положения и совершают долгопробежную миграцию по междоузельному механизму.

§ 6. Особенности низкотемпературной миграции атомов

НМ присуща неметаллическим твердым телам. Она активируется при воздействии на материалы излучениями разного вида в широком диапазоне энергий. НМ наблюдается при воздействии мягкими рентгеновскими

квантами, электронами допороговых энергий, светом из области спектра, соответствующего возбуждению электронно-дырочных пар. НМ можно также активировать, воздействуя на кристаллы частицами высоких энергий: гамма-квантами кобальта, электронами высоких энергий, гамма- и нейтронным излучением реактора и т. п. Поскольку излучения высокой и допороговой энергий способны стимулировать НМ, следовательно, процессам радиационной активации перескоков атомов предшествует некоторое энергетическое состояние неметаллического кристалла, которое является общим для разных процессов активации перескоков атомов. Таким состоянием может быть состояние возбуждения электронной подсистемы кристалла, способное к передаче энергии возбуждения атомам решетки.

НМ характеризуется своеобразной кинетикой проникновения примесей, которая зависит от параметров источника активации и особенностей элементарного акта перескоков атомов. В частности, взаимодействие электронных возбуждений и диффундирующих атомов контролирует диффузионные перемещения. В реальной ситуации проникновение примесей в кристалл лимитируется также комплексообразованием. Поэтому конечный результат формирования профиля распределения примеси зависит от ряда процессов: а) скорости образования и отжига дефектов структуры; б) сечения взаимодействия примесей и дефектов при комплексообразовании и вероятности их распада.

Для НМ характерна мощностная зависимость коэффициента диффузии. Исследования кинетики НМ и мощностной зависимости эффекта приводят к информации о порядке квазихимических реакций и механизмов элементарного акта. Мощностная зависимость для диффузии исследовалась при облучении на реакторе Au — Si потоками по тепловым нейтронам, равными $1,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T_{\text{обл}} = 400 \text{ К}$), $5,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T_{\text{обл}} = 300 \text{ К}$) и $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T_{\text{обл}} = 310 \text{ К}$). В каждом случае суммарный поток доводился до $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 6.60).

В кристаллах CdS мощностная зависимость исследовалась для гамма-лучей ^{60}Co с мощностью потока: 110, 300, 2000 и 7000 Р/с при температурах облучения 320, 330, 360 и 370 К соответственно. Результаты измерений

приведены на рис. 6.61 [84]. Скорость диффузии S в CdS, так же как и Au в Si, возрастает пропорционально интенсивности стимулирующего диффузию излучения [154, 156].

Наблюдается дозовая зависимость НМ. С накоплением дозы излучения возрастает концентрация комплексов

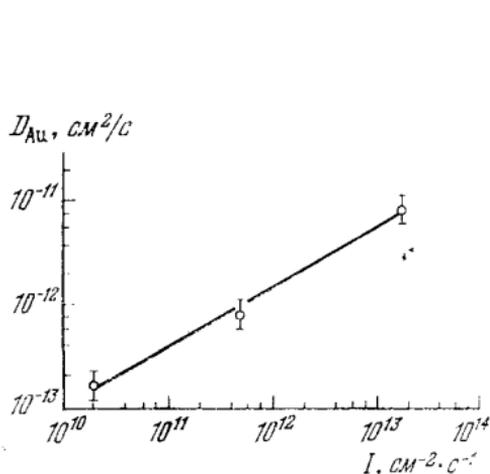


Рис. 6.60. Мощностная зависимость коэффициента диффузии Au в Si при облучении гамма- и нейтронным излучением реактора [142].

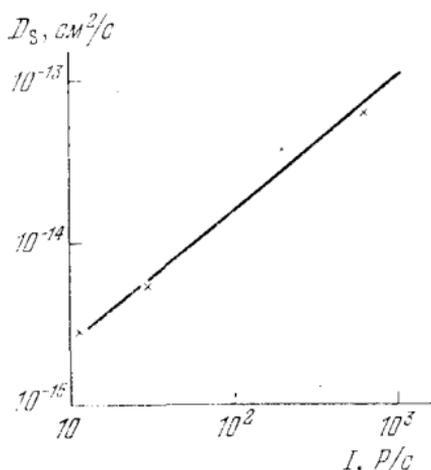


Рис. 6.61. Мощностная зависимость коэффициента диффузии S в CdS при облучении гамма-лучами ^{60}Co [84].

дефектов, стабильных при температуре диффузионного эксперимента. Вклад процесса накопления стабильных при $T = 400$ К радиационных дефектов в НМ устанавливается из исследований дозовой зависимости коэффициента диффузии [50]. Результаты измерений для примесей In, Ga, Zn и Au в Si приведены на рис. 6.62.

При построении кривых рис. 6.62 использовались концентрационные профили распределения соответствующих примесей. Глубина проникновения примеси пропорциональна корню квадратному из времени диффузионного отжига, что указывает на диффузионную природу исследуемого эффекта. Длительное облучение на реакторе практически не влияет на коэффициент диффузии Au и Zn в Si. Коэффициенты диффузии In и Ga заметно изменяются в интервале больших доз облучения.

В условиях этого опыта (см. рис. 6.62) концентрация радиационных дефектов Si увеличилась более чем на

порядок величины. Что касается коэффициентов диффузии, то для Au и Zn они остались без изменения, а для In и Ga возросли в области больших доз облучения.

Основываясь на этих данных, на мощностной и температурной зависимостях НМ, авторы [50] предположили, что активация элементарных актов перескоков атомов не обязательно связана с элементарным актом генерации радиационных дефектов.

Процессы образования и накопления стабильных комплексов, по-видимому, оказывают незначительное влияние на диффузию примесей, перемещающихся по диссоциативному механизму, а влияние дозы излучения на скорость диффузии In и Ga в Si связано с возрастанием сечения генерации первичных радиационных дефектов в предварительно разрушенных длительным облучением на реакторе материалах. Очевидно, процессы дефектообразования сопутствуют диффузионному переносу примесных атомов и налагаются на него.

При радиационно-стимулированной диффузии температурная зависимость скорости перемещения атомов определяется аналогичной зависимостью времени жизни электронных возбуждений и вероятности их локализации на атоме-диффузante и сечения отжига компонент пар Френкеля, а также вероятности их взаимодействия с примесными атомами и другими факторами.

Влияние температуры в [142] изучено в интервале от 77 до 400 К. Для Au в Si коэффициент диффузии возрастает с ростом температуры и описывается выражением $D = D_0 \exp(-U'_m/kT)$, где U'_m — величина энергии активации диффузии.

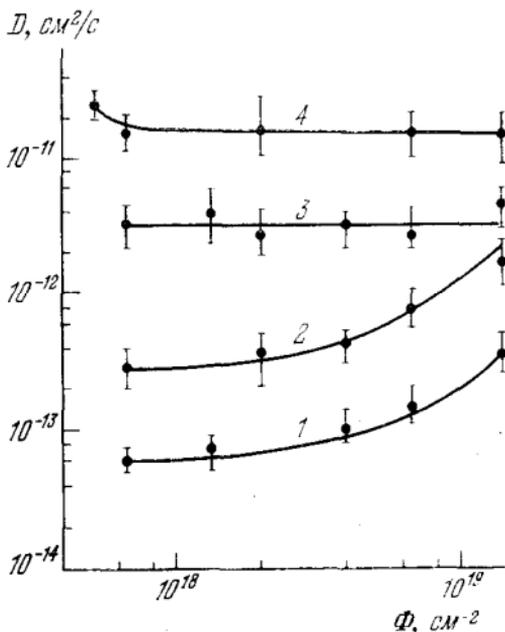


Рис. 6.62. Дозовая зависимость коэффициента диффузии In (1), Ga (2), Zn (3) и Au (4) в Si. $I=1,8 \times 10^{13}$ см⁻² · с⁻¹, $T_{обл} = 400$ К. Материал КЭФ — 7,5 [50].

Для In в Si и S в CdS [83] эта зависимость имеет другой характер: с ростом температуры коэффициент диффузии падает (рис. 6.63). Диффузия Rh и Au в *n*-Si и In в *p*-Si исследовалась при температурах 80 и 300 К [144].

Измерялись профили распределения носителей тока вольт-емкостным методом (рис. 6.64). Оказалось, что коэффициент диффузии Rh и Au при $T = 300$ К больше, чем при 80 К.

В опытах [83] стабильный тепловой режим при облучении на кобальтовом источнике (5500 Р/с) достигался выбором температуры «сухого льда» (240 К), измельченного в порошок льда (273 К) и температуры жидкого азота (47 К). Из рис. 6.63 видно, что и здесь, аналогично НМ In в Si [142, 144], с понижением температуры облучения (в интервале от 360 до 80 К) скорость стимулированной излучением диффузии S в CdS возрастает.

Для сравнения НМ с тепловой диффузией на рис. 6.63 приведена кривая температурной зависимости коэффициента термостимулированной диффузии S в CdS, измеренной идентичной с НМ методикой [84]. Сопоставляя кривые 1 и 2 рис. 6.63, видим, что стимулированная диффузия S в CdS имеет противоположный Аррениусу характер зависимости. Величина коэффициента НМ при 80 К соответствует коэффициенту тепловой диффузии, протекающей при температуре 1200 К.

В работах [103, 146] НМ стимулировалась частицами допороговых энергий. Исследовались пластины (КДБ, ориентированы по [111], $\rho \approx 1000\text{--}2000$ Ом·см, $N_{\text{O}_2} = 10^{16}$ см⁻³, $N_d = 10^4$ см⁻²) с предварительно изготовленным источником примеси. Облучались они на установке УРС-70 при $I = 16\text{--}20$ мА, напряжении $U = 50$ кВ. Величина подвижности μ Li в Si вычислялась из вольт-емкостных зависимостей литиево-дрейфовых диодов (рис. 6.65). Она равна $2 \cdot 10^{-13}$ при 200 К и 10^{-12} см²/(В·с) при 300 К.

Аналогичные величины, измеренные методом светового зонда (рис. 6.66), имеют несколько более высокие значения скоростей проникновения Li, $4 \cdot 10^{-12}$ при 200 К и $2 \cdot 10^{-11}$ см²/(В·с) при 300 К.

Угол наклона зависимости $\lg \mu = f(1/T)$ в случае стимулированного дрейфа Li в Si значительно меньше

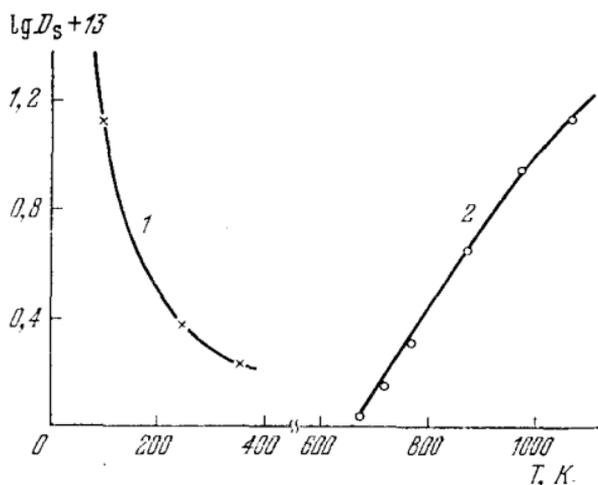


Рис. 6.63. Температурная зависимость коэффициента диффузии S в CdS . Кривая 1 — облучение гамма-лучами ^{60}Co , $I=5500$ Р/с, Φ в каждой точке равна $1,8 \cdot 10^8$ Р. Кривая 2 — термодиффузия [84].

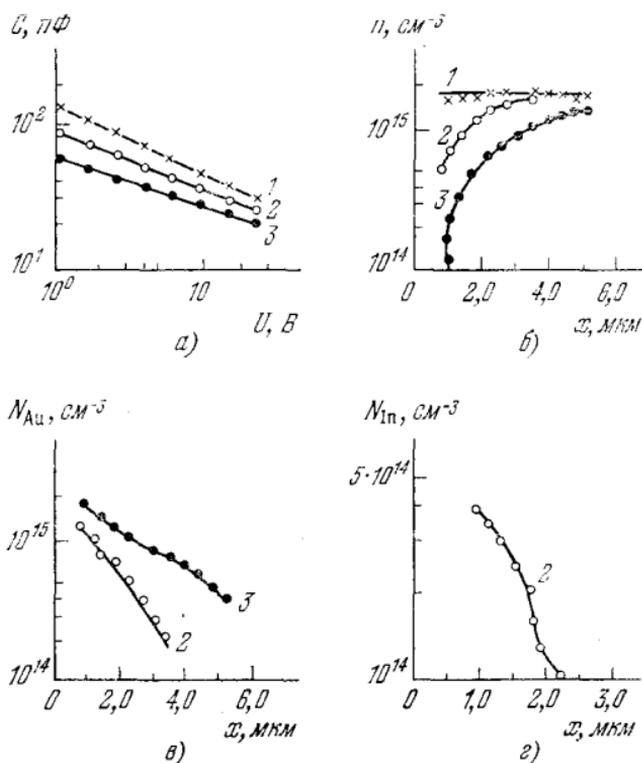


Рис. 6.64. Температурная зависимость вольт-емкостной характеристики (а) и распределения носителей тока (б); в) и г) профили Au и In в базовой области Шоттки-диодов. Облучение проводилось на рентгеновской установке УРС-70. Кривые: 1 — до облучения, 2 и 3 — после облучения дозой $3,5 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$ при $T_{обл} = 80K$ и $T_{обл} = 300K$ [144].

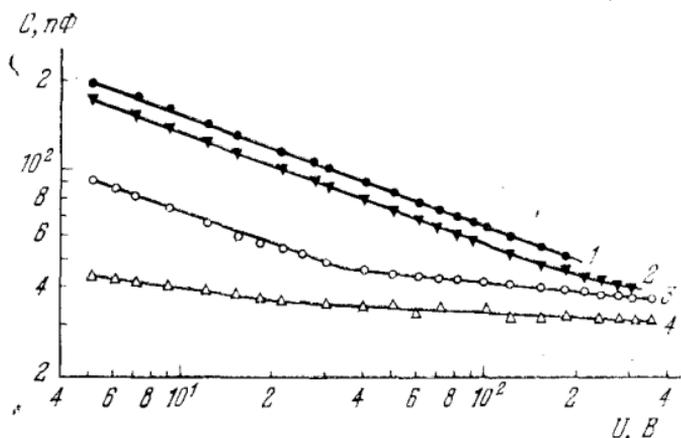


Рис. 6.65. Изменение вольт-емкостной характеристики Si-диода при радиационном дрейфе Li. Кривые: 1 — до, 2, 3 и 4 — после облучения; 2) $\Phi = 2,5 \cdot 10^8$ рад, $T = 300$ К, $U = 500$ В; 3) $\Phi = 2,5 \cdot 10^7$ рад, $T = 200$ К, $U = 500$ В; 4) $\Phi = 3 \cdot 10^7$ рад, $T = 300$ К, $U = 200$ В [103].

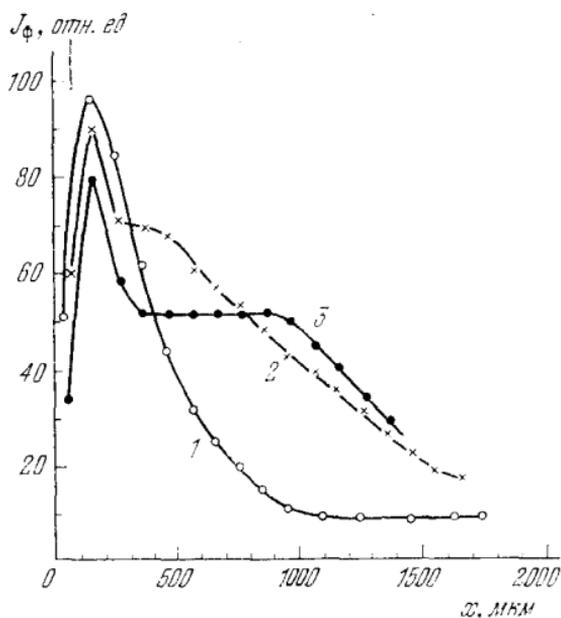


Рис. 6.66. Зондовая характеристика распределения фототока короткого замыкания литиево-дрейфового детектора. Световой зонд шириною 20 мкм перемещался параллельно плоскости перехода. Кривые: 1 — после тепловой диффузии Li ($T = 630$ К в течение 5 мин), 2, 3 — по мере проведения дрейфа Li при $U = 500$ В и $T_{\text{обл}} = 200$ К непосредственно под пучком рентгеновского излучения ($U = 50$ кВ, $I = 100$ рад/с). Кривые 2 и 3 соответствуют дозам $3 \cdot 10^7$ и 10^8 рад [146].

угла наклона для термического дрейфа. По мнению авторов [50, 142, 144], некоторое увеличение скорости диффузии In в Si и S в CdS с понижением температуры облучения от 400 до 80 К связано с увеличением вероятности перескоков атомов в связи с возрастанием концентрации неравновесных вакансий, т. е. в этом интервале температур эффективность отжига пар Френкеля уменьшается. С этой позиции непротиворечиво объясняются результаты опытов по уменьшению подвижности Li и Au [103] или Rh и Au [56, 144] в Si при понижении температуры облучения.

Стимулированная рентгеновскими квантами миграция Ge в *p*-InSb изучалась авторами работы [102]. При повышении температуры облучения от 77,4 до 100 К и выше скорость радиационно-стимулированного переноса примеси замедляется. Если InSb с напыленным на поверхность Ge (толщина пленки $\approx 0,2-1$ мкм) облучать при 77,4 К в течение 300 ч рентгеновскими лучами (рис. 6.67), то Ge с поверхности образца проникает в кристалл. Из концентрационных профилей распределения Ge, измеренных при помощи ионного микроанализатора фирмы «Камека» (см. рис. 6.67), получено значение для коэффициента диффузии, равное $D \approx 5 \cdot 10^{-16}$ см²/с. Облучение системы Ge — InSb при комнатной температуре не привело к проникновению Ge даже за время облучения, равное 800 ч (рис. 6.68).

Результаты этих опытов согласуются с температурной зависимостью процесса генерации допороговых пар Френкеля, наблюдаемой в идентичных с диффузионным экспериментом условиях облучения. Как следует из [101], при температурах 100 К и выше (рис. 6.69) начинает преобладать отжиг допороговых пар Френкеля. Следовательно, с ростом температуры уменьшается количество неравновесных вакансий. Поэтому *p*-InSb является радиационно стойким в интервале температур облучения от 100 до 300 К [101]. Учитывая корреляцию между температурной зависимостью радиационного дефектообразования и радиационно-стимулированным проникновением Ge, можно предположить, что атомы Ge в InSb мигрируют по вакансиям, т. е. реализуется вакансионный механизм диффузии, аналогично низкотемпературной диффузии In в Si и S, Cd в CdS [154].

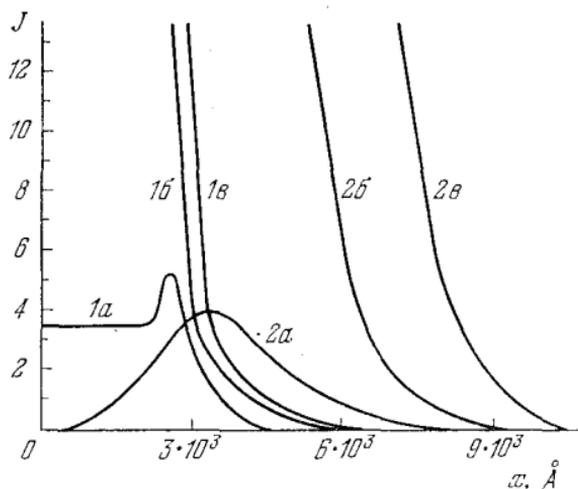


Рис. 6.67. Зависимость тока ионов Ge^+ от глубины зондирования образца для исходного (1) и облученного при $T_{\text{обл}} = 77,4\text{K}$ (окисленного) (2) образцов InSb. Масштаб одного деления (в А): 1а) 10^{-14} , 1б) 10^{-15} , 1в) 10^{-16} , 2а) 10^{-13} , 2б) 10^{-14} и 2в) 10^{-15} [102].

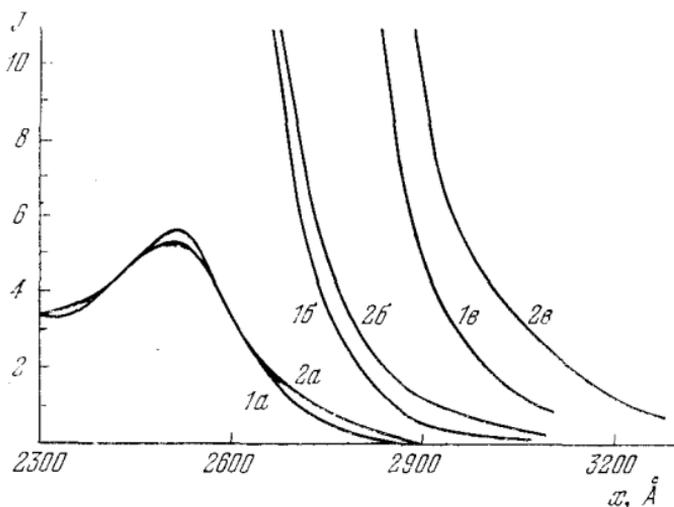


Рис. 6.68. Зависимость тока ионов Ge^+ от глубины травленного слоя для необлученного (1а, 1б, 1в) и облученного при комнатной температуре (2а, 2б, 2в) образцов InSb. Масштаб одного деления (в А): 1а), 2а) 10^{-14} , 1б), 2б) 10^{-15} , 1в), 2в) 10^{-16} [102].

Можно указать еще целый ряд активационных процессов, для которых характерна неаррениусовская температурная зависимость: это радиационная хемосорбция, радиолиз, низкотемпературная радиационная полимеризация и другие. В [11, 12] обнаружено увеличение скорости диффузии В, Р и Ga в Si, Sb и As в Ge при облучении электронами 1 МэВ.

В интервале температур от 1170 до 1470 К для Si и от 870 до 1220 К для Ge эффект не зависит от температуры облучения. Последующее повышение температуры сопровождается уменьшением коэффициента радиационной диффузии. Кривые температурной зависимости коэффициента диффузии, измеренные при температурах ниже 1170 К, смещаются с ростом плотности потока излучения в область более низких температур.

Ускоренная протонами средних энергий, 10—50 кэВ, диффузия В в Si не зависит от температуры облучения в интервале от 770 до 970 К [16]. При этом скорость радиационной диффузии В не менее чем в $\approx 10^5$ раз превышает скорость термодиффузии, соответствующей температуре облучения.

Отклонение температурной зависимости коэффициента диффузии от аррениусовской отмечено в [21, 22].

Экстремальный характер температурной зависимости скорости стимулированной миграции Zn в GaAs и InAs [21] указывает на возможность как ускорения, так и замедления диффузии Zn в интервале температур 870—1120 К. Снижение энергии миграции при воздействии излучения было отмечено в [178]. Уоткинс обнаружил значительное снижение (до 0,2 — 0,3 эВ) энергии миграции вакансий в предварительно облученном Si по отношению к ее величине, полученной из высокотемпературных экспериментов (1,1 эВ).

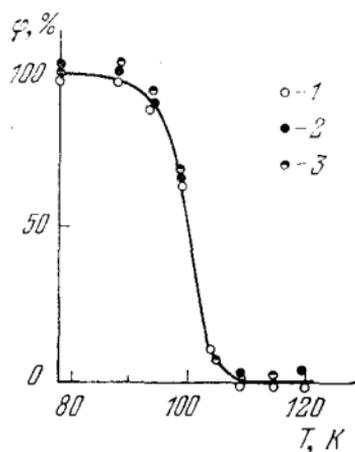


Рис. 6.69. Кривые изохронного отжига для трех образцов InSb. $T_{\text{обл}} = 78$ К. Кривые: 1, 2 — легированные Ge образцы, $p_0 = 1,6 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ соответственно, 3 — легированный Fe, $p_0 = 1,0 \times 10^{13}$ см $^{-3}$. Облучение проведено рентгеновскими квантами, $E_0 = 250$ кэВ, $I = 60-70$ Р/с [101].

Исследования температурной зависимости ионной проводимости в щелочно-галогидных кристаллах непосредственно под электронным пучком указывают, что в интервале от комнатной температуры до 400 К энергия активации снижается более чем в четыре раза, а в области температур 400—425 К — на 40% по сравнению с ее значением до облучения [179]. Согласно данным работы [180] уменьшается энергия активации ионной проводимости в щелочно-галогидных кристаллах при воздействии мягкого рентгеновского излучения.

На возможность снижения энергии активации перескоков вакансий в Si и Ge при низких температурах облучения указывают результаты по изотермическому отжигу радиационных дефектов, стимулированному светом из области края собственного поглощения, и опыты по влиянию подсветки или инъекции электронов на скорость образования дефектов в Si при воздействии (при 77 К) гамма-лучей ^{60}Co [168, 170, 171, 178]. Результаты эти могут быть поняты, если допустить возможность снижения энергии активации перескоков атомов при облучении.

ГЛАВА 7

АКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

В настоящее время методика легирования полупроводников с помощью пучков ускоренных ионов вошла в практику в качестве мощного технологического метода, дополняющего другие способы создания интегральных схем и в ряде случаев имеющего бесспорные преимущества [1, 2, 3].

Существенный интерес представляет синтез тугоплавких полупроводников с использованием пучков ускоренных ионов. Работы в этой области носят поисковый характер и заслуживают внимания как один из новых путей синтеза твердых тел.

§ 1. Физические основы ионно-лучевого легирования полупроводников

Основная идея ионно-лучевого легирования полупроводников — внедрение ускоренных ионов электрически активных примесей сквозь поверхность кристалла — была предложена в 1954 г. и впервые осуществлена Бредовым и его коллегами [4]. Метод ионного легирования был также предложен и запатентован Шокли в США [5]. Но широкое развитие исследования процессов прохождения ионов в твердых телах и их воздействия на свойства полупроводников получили примерно с середины 60-х годов. К этому времени Линдхардом, Шарфом и Шюоттом [7] была создана теория, позволяющая с достаточной степенью точности вычислять параметры, характеризующие проникновение ионов средних энергий (10—300 кэВ) в твердые тела в отсутствие эффектов каналирования.

Эта теория основана на результатах работы более общего характера [8], в которой выясняется распределение потерь энергии тормозящейся заряженной частицы в процессе ее взаимодействия с электронами, характеризуемого величиной $\eta(E)$, где E — энергия частицы, и с атомами, что характеризуется величиной $\nu(E)$.

Довольно часто первый тип процессов взаимодействия называют неупругим, а второй — упругим. Величины потерь «кумулятивны» в том смысле, что каждое взаимодействие представляет собой вклад в общую увеличивающуюся долю энергии, постоянно теряемой частицей и накапливающейся в кристалле в первом случае — в электронной подсистеме, во втором — в виде энергии, получаемой, в том числе и атомами, смещаемыми из узлов.

Теория, описывающая распределение энергии между двумя типами возбуждений, основана на решении интегрального уравнения. Средние значения суммарных долей энергии частицы E , $\bar{\eta}$ и $\bar{\nu}$ получаются путем решения этого уравнения, причем $\bar{\eta} + \bar{\nu} = E$.

В работах [7, 8] используется приближение Томаса — Ферми. Атомные столкновения считаются упругими, используемый потенциал взаимодействия

$$V(r) = \left[(z_1 z_2 e^2) \frac{1}{r} \right] \mathcal{F}_0 \left(\frac{r}{a} \right), \quad (7.1.1)$$

где $\mathcal{F}_0(r/a)$ — функция Ферми для отдельного атома Ферми.

К настоящему времени выполнены работы, позволяющие упростить сложные вычисления, связанные с использованием теории [9]. Распределение внедренных ионов по глубине характеризуется проекцией среднего (наиболее вероятного) пробега ионов на направление их первоначальной траектории*), а также формой кривой распределения пробегов относительно их среднего значения. Подробные данные о пробегах ионов в различных веществах получены на основе упоминавшейся теории [7, 8] с помощью ЭВМ Джонсоном и Гиббонсом [10]. Этими данными обычно пользуются для предваритель-

*) Как правило, рассматривается параллельный (нерасходящийся) пучок моноэнергетических ионов, нормально падающий на плоскую поверхность однородного вещества.

ных расчетов условий экспериментов по ионному внедрению.

В большинстве случаев, когда каналирование и стимулированная диффузия не имеют места, результаты расчета, при выполнении которого допущен ряд упрощений, совпадают с экспериментом в пределах $\pm 20\%$. Согласно теории Линдхарда — Шарфа — Шютта (ЛШШ).

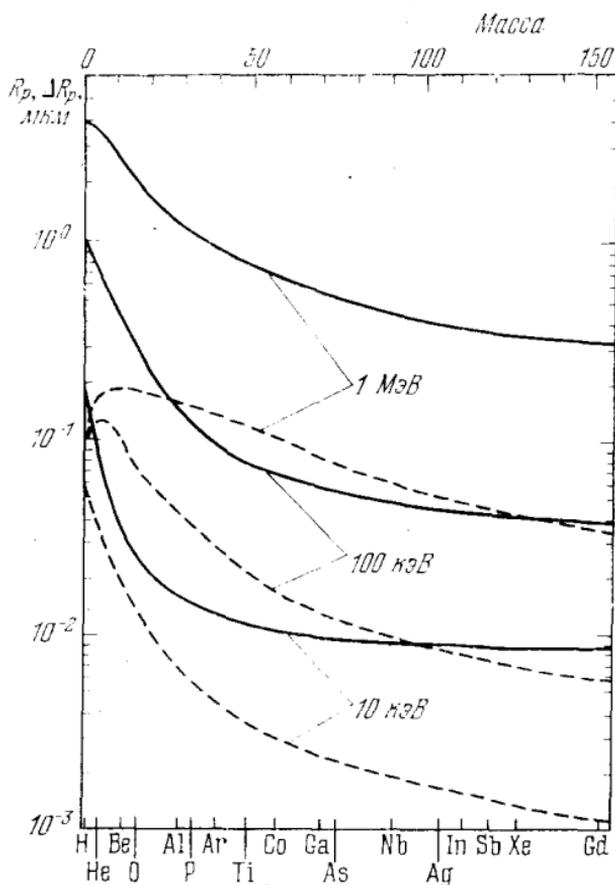


Рис. 7.1. Зависимость проекционного пробега R_p (сплошные линии) и ΔR_p (пунктир) в неориентированных кристаллах Si от массы бомбардирующих ионов [97].

распределение проекций пробегов ионов относительно среднего значения характеризуется кривой Гаусса.

Значения проекций пробегов ионов многих элементов в Si приведены на рис. 7.1.

Особенности прохождения заряженных частиц, обусловленные кристаллической структурой — эффектом ка-

налов, предсказанным еще в 1912 г. Штарком [11] и вновь открытым и интенсивно изучаемым в настоящее время [12, 13], а также эффектом теней [14], оказывают дополнительное влияние на распределение внедренных ионов, что весьма важно и для практических целей.

Физические процессы, происходящие при взаимодействии ускоренных ионов с кристаллами, помимо явления внутренней ионизации и собственно внедрения в кристалл «чужого» атома, включают возникновение радиационных дефектов. В случае, когда взаимодействие происходит вблизи поверхности, возможно распыление вещества кристалла, а также вторичная эмиссия электронов и ионов. Эти процессы подробно рассмотрены, например, в обзоре Аброяна [15]; см. также [99].

Число первоначально смещенных атомов в области кристалла, соответствующей конечному участку пробега тяжелой заряженной частицы, всегда значительно. Поэтому относительно устойчивые дефекты структуры, возникающие в результате взаимодействия первичных точечных дефектов друг с другом и с примесями, а также дислокационные петли, возникающие в «клиньях смещений» или областях импульсного перегрева (thermal spikes) вблизи места остановки внедренного иона, оказывают весьма сильное влияние на свойства подвергнутого ионному внедрению вещества [16]. Именно этим обстоятельством, а также сравнительно небольшими пробегами ионов средних энергий в полупроводниках (см. рис. 7.1) объясняется осторожность, проявлявшаяся в течение ряда лет частью исследователей, связанных с решением прикладных задач полупроводниковой техники.

В течение последних лет стало очевидным, что во многих случаях удается выбирать условия ионного внедрения и отжига дефектов таким образом, что значительная часть внедренных атомов примеси оказывается электрически активной. В наибольшей мере это благоприятное обстоятельство выяснено для кремния и для германия [17]; имеются обнадеживающие данные для GaAs и других соединений типа $A_{III}B_V$ [18]; вопрос об эффективности ионно-лучевого легирования соединений типа $A_{II}B_{VI}$ и $A_{IV}B_{VI}$ выяснен в меньшей степени, хотя и для них имеются положительные примеры решения практически важных задач. В СССР и ряде других стран

выпущены совершенные установки для ионного легирования, используемые для решения технических задач [19].

Использование (например, для создания $p-n$ -переходов) ионного пучка удобно прежде всего тем, что процесс легирования в первую очередь — пространственное распределение примесей — управляется с помощью электрических и магнитных полей. Ионный пучок легко перемещать относительно поверхности базовой пластины полупроводника. Его можно практически мгновенно выключить при прохождении участков поверхности, которые не должны легироваться. Контролируя дозу внедренных ионов, можно вводить в заданный участок полупроводника строго определенное количество примеси. Опыт показывает, что воспроизводимость дозировок при ионно-лучевом легировании и выход готовой продукции гораздо выше, чем при использовании традиционной техники термодиффузии.

Применение сепарации ионов по массам, характерное для всех промышленных и большинства исследовательских ионно-лучевых установок, обеспечивает предельно высокую чистоту процесса внедрения; в случае необходимости, при физических исследованиях, имеется возможность внедрить в полупроводник необходимый изотоп примеси.

Надо заметить, что чистота ионного пучка еще не дает оснований считать, что внедряется лишь один тип ионов. Загрязнения (чаще всего — кислород из состава оксидных слоев) и другие атомы, обычно присутствующие на поверхности кристалла, под действием ионной бомбардировки «забываются» в объем кристалла. Подобных нежелательных и неконтролируемых явлений обычно удается избежать, работая в условиях высокого вакуума и проводя перед внедрением ионов заданного типа снятие тонкого поверхностного слоя предварительной бомбардировкой тяжелыми ионами (обычно инертных газов) при ускоряющих напряжениях 10—20 кэВ.

Распределение внедренных из ионного пучка примесей по глубине от поверхности существенно отличается от распределений, имеющих место после проведения термодиффузии, широко используемой в полупроводниковой технике. В отличие от концентрации продифундировавшихся с поверхности примесей, которая, как пра-

вило, характеризуется монотонным убыванием с глубиной проникновения [16], для внедрения моноэнергетических ионов характерно наличие максимума концентра-

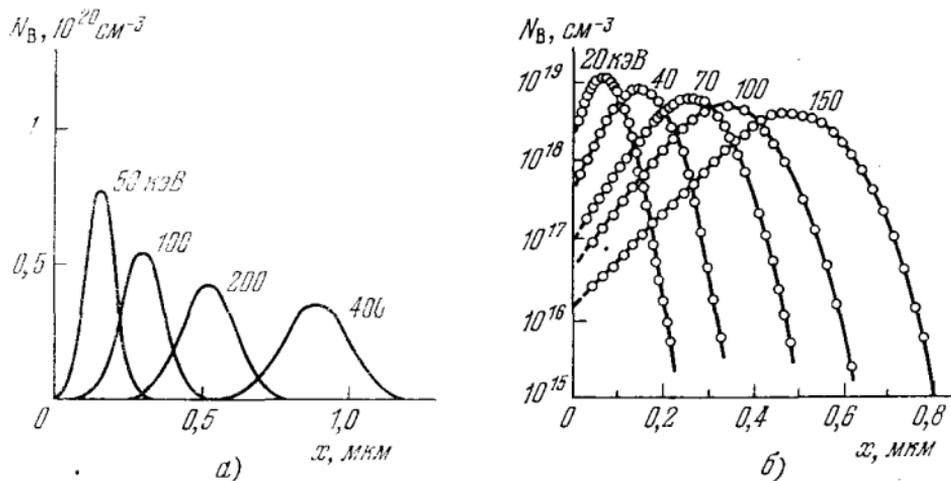


Рис. 7.2. а) Распределение пробегов ионов В в Si в линейном приближении. б) Профили распределения ионов В в SiO₂, измеренные методом SIMS (вторичной ионной эмиссии) [98].

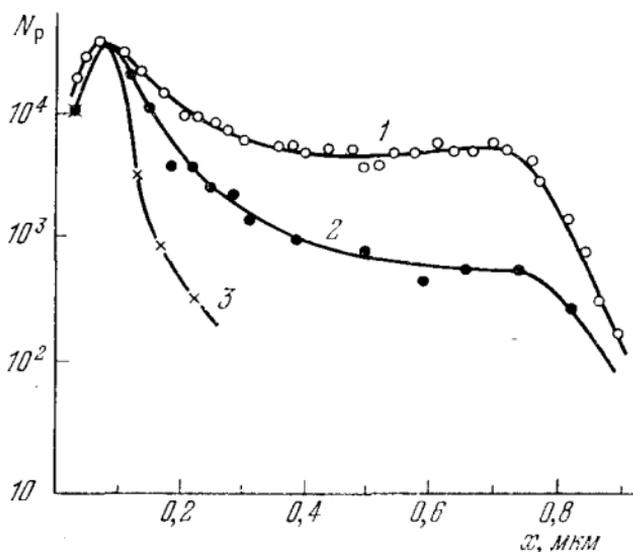


Рис. 7.3. Влияние суммарного потока бомбардирующих ионов ²³P на профиль распределения фосфора в Si [110] при E₀=40 кэВ: 1) Φ=1,2 · 10¹³, 2) 8,9 · 10¹³; 3) 7,2 · 10¹⁴ см⁻²[52].

ции (рис. 7.2). Каналирование и радиационно-стимулированная диффузия могут значительно влиять на форму распределения концентрации внедренных атомов примеси (рис. 7.3). Влияния эффекта каналирования, если он

нежелателен, в значительной мере удастся избежать, если разориентировать кристалл так, чтобы ионы не падали на поверхность вдоль осей с малыми кристаллографическими индексами. Однако при этом всегда существует вероятность случайного попадания в каналы небольшой части ионов, претерпевших рассеяние при прохождении в кристалле.

Из сказанного видно, что метод внедрения ускоренных ионов в принципе имеет ряд преимуществ, например, для создания $p-n$ -переходов даже в тех полупроводниках, в которые удастся вводить примеси термодиффузией, в частности, если необходимо создавать особенно резкие $p-n$ -переходы. Подробный анализ достоинств и недостатков ионно-лучевого легирования как технологического метода выходит за рамки нашей задачи. Он содержится, например, в [51].

§ 2. Дефекты структуры в полупроводниках, подвергнутых ионной бомбардировке, и явление аморфизации

В последние годы развитие техники ионно-лучевого легирования позволило изучить закономерности радиационного повреждения полупроводников под действием значительных доз сравнительно неглубоко проникающих ускоренных ионов. Выяснилось, что в предельном случае такое воздействие приводит к аморфизации вещества, т. е. потере кристаллической структуры, или другим фазовым переходам, если вещество может находиться в нескольких состояниях [20]. Как и в других случаях исследований радиационных повреждений, наиболее достоверные сведения имеются в настоящее время для кремния, и мы начнем изложение с данных, касающихся этого вещества. Первоначальный процесс образования области нарушений в окрестности и особенно в конце пробега каждого отдельного внедренного иона соответствует представлениям, рассмотренным в [1—4], применительно к Si. Как в случае отожженного материала, так и непосредственно после ионного внедрения при комнатной температуре важно иметь достаточно подробные сведения о наборе возникающих дефектов и степени аморфизации, если она произошла.

Теоретический расчет пространственного распределения концентрации дефектов при ионном внедрении выполнен советскими авторами [21]. В работе [22] приведены данные об изменении соотношения концентраций идентифицированных типов радиационных дефектов в Si, подвергнутом внедрению 160 кэВ-х ионов кислорода $^{16}\text{O}^+$; образцы Si каждый раз после увеличения дозы внедрения охлаждались и подвергались измерениям спектров ЭПР. При потоках порядка 10^{12} ионов $^{16}\text{O}^+/\text{см}^2$ суммарное число парамагнитных центров было близким к ожидаемому из расчетов числу смещенных атомов Si. Помимо спектров дивакансий наблюдались спектры более сложных комплексов из четырех вакансий, причем вычисления энергии упругих потерь, приходящейся на одну вакансию, дали значение, близкое к 30 эВ, что лишь вдвое больше пороговой энергии образования дефектов Френкеля в Si ($E_d \approx 15$ эВ). Поэтому следует считать, что при таких дозах внедренных ионов значительная доля энергии, теряемой в упругих столкновениях, приводит к созданию парамагнитных центров с участием вакансий.

При дозах до 10^{12} ионов $^{16}\text{O}^+/\text{см}^2$ аморфная фаза в кремнии еще не возникает. При больших дозах возникают характерные изотропные сигналы ЭПР, соответствующие аморфному кремнию. Их интенсивность возрастает с дозой быстрее, чем линейно. По-видимому, аморфная фаза образуется первоначально в участках перекрытия треков отдельных ионов, в той их части, где доминируют атомные столкновения (конец пробега). При дозе, близкой к 10^{14} ионов $^{16}\text{O}^+/\text{см}^2$, число атомов Si, входящих в аморфные области и парамагнитные комплексы, примерно сравнивается, а при дозе 10^{15} ионов $^{16}\text{O}^+/\text{см}^2$ наступает практически полная аморфизация.

Интересный прием, позволяющий судить о природе дефектов, возникающих при ионном внедрении, состоит в использовании внедрения «необычных» изотопов. Так, в работе [23] внедрение ионов $^{17}\text{O}^+$ в кремний с малой исходной концентрацией кислорода позволило однозначно установить по сверхтонкому расщеплению спектров, соответствующему присутствию ядра $^{17}\text{O}^+$, что кислород входит в состав возникающих комплексов с вакансиями.

Наблюдение за линией инфракрасного поглощения, соответствующего дивакансиям (1,8 мкм), позволило установить, что переход основной части кристалла кремния в аморфное состояние (в случае внедрения ионов при комнатной температуре) имеет место, если доля энергии ионов, приходящаяся на атомные столкновения, превышает 10^{21} кэВ/см³ [24]. Данные о возникновении дивакансий при внедрении в кремний ионов В⁺, Р⁺, О⁺, N⁺, Аг⁺ и Si получены автором [25], также использовавшим оптическую методику. При больших дозах, соответствующих потере энергии на атомные столкновения порядка 10^{21} кэВ/см³, перед переходом в аморфное состояние наблюдались изменения постоянной решетки, соответствующие большим внутренним напряжениям [26].

Исследования каналирования в Si, подвергнутом ионному внедрению при низких температурах [22], позволили установить, что в этом случае энергия, приходящаяся на появление каждого нового центра рассеяния, препятствующего каналированию, составляет около 20 эВ. Таким образом, данные о каналировании позволяют зарегистрировать практически все первоначально смещенные из узлов атомы в Si, если смещение их происходит при низкой температуре.

Было выяснено также, что отжиг радиационных дефектов, вводимых разными типами ионов Sb⁺, В⁺, О⁺, проходит практически одинаково. Однако между свойствами кристаллов Si, в которые проводится «горячее внедрение» (кристалл нагрет во время ионно-лучевого легирования), и кристаллов, отжигаемых при той же температуре после проведения легирования, наблюдаются существенные различия. По-видимому, значительную роль играет стимуляция отжига дефектов за счет высокой степени ионизации в кристалле, неизбежно имеющей место во время ионно-лучевого легирования. Исследование подобных явлений лишь начинается; оно должно привести к интересным и практически важным результатам. На рис. 7.4 приведены данные о критической дозе аморфизации Si ионами различной массы в зависимости от температуры внедрения.

Как было указано выше, максимум распределения концентрации возникающих при ионном внедрении радиационных дефектов расположен несколько ближе

к поверхности кристалла, чем максимум распределения внедренных атомов (его положение близко к $0,7 R_p$, где R_p — проекция наиболее вероятного пробега) [27]. В этой области кристалла и начинается возникновение аморфной фазы, слой которой затем, с увеличением дозы, утолщается и захватывает всю область до поверхности внедрения. В настоящее время существуют критерии, позволяющие определить, имеет ли место полный переход в аморфную фазу. Край основной полосы поглощения аморфного Si соответствует меньшим энергиям фотонов [52], чем для кристаллического Si [28, 29]. Интерференционные полосы, возникающие вследствие разницы показателей преломления кристаллического и аморфного Si, позволяют определить толщину аморфного слоя.

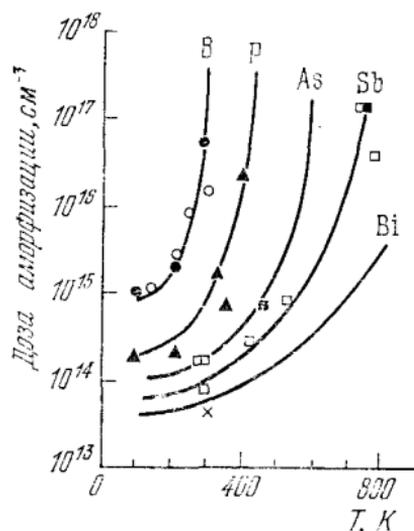


Рис. 7.4. Температурная зависимость критической дозы, необходимой для аморфизации Si ионами B, As, Bi, Sb, P [55].

соответствует концентрация спинов, близкая к $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Спектры ЭПР аморфных слоев на Si, созданных ионной бомбардировкой, идентичны спектрам ЭПР аморфного Si, приготовленного другими способами. Такое же сходство имеет место для спектров комбинационного рассеяния, изучавшихся автором [30], которому удалось проследить за постепенным исчезновением остатков кристаллической структуры Si у поверхности при дозах от $4 \cdot 10^{14}$ до $1 \cdot 10^{15}$ попов $^{31}\text{P}^+/\text{см}^2$.

В настоящее время существует несколько моделей процесса перехода из кристаллической фазы в аморфную [31]. Они использовались для интерпретации приведенных выше результатов по Si и по Ge. Павлову с соотр. удалось получить важные данные об изменении дискретных межатомных расстояний [32], позволившие уточнить структуру аморфного Ge в соответствии с представлением о «пентагональных кольцах».

Согласно представлениям, высказанным советскими авторами [33], процессы аморфизации проходят посредством накопления точечных дефектов без стадии «тепловых пиков». С другой стороны, согласно модели авторов [34] чрезвычайно важна гетерогенность структуры на начальной стадии, когда возникают микроскопические аморфные области, служащие центрами распространения процессов. Модель американских авторов [35] содержит некоторую детализацию представлений, выдвинутых Павловым. Авторы подчеркивают роль промежуточных простых дефектов (в первую очередь дивакансий). С точки зрения упомянутых представлений должна иметь место сильная зависимость степени аморфизации от скорости введения дефектов (интенсивности ионного пучка). Такая зависимость действительно была обнаружена в опытах с Si, описанных в [36].

Интересные данные об отжиге, приводящем к восстановлению кристаллической структуры аморфного Si (обратном фазовом переходе), приведены в [37]. Ионы фосфора $^{31}\text{P}^+$ с энергией 280 кэВ вводились в кремний, переведенный в аморфное состояние предварительным внедрением ионов кремния до глубины 0,6 мкм. После 30-минутного отжига при 600°C , в течение которого проходит эпитаксиальная рекристаллизация аморфного кремния, измерение эффекта Холла и проводимости показало, что почти все внедренные ионы электрически активны. Под аморфным слоем Si существует сильно нарушенный, но не аморфный слой. Эта область остается полуизолирующей вследствие сильной компенсации центрами с глубокими уровнями.

§ 3. Синтез полупроводниковых соединений и структур с использованием ускоренных ионов

Известно, что при ионном внедрении вводятся высокие концентрации примеси в пределах довольно тонкого слоя. Еще в начале детальных экспериментальных исследований ионного внедрения Гусевой и Александрия [38] было показано, что ионное внедрение может приводить к возникновению новой фазы. В работах Смирнова и др. были синтезированы слои теллурида кадмия,

свойства которых были близкими к свойствам крупных монокристаллов CdTe [39]. Другим примером фазового перехода является рассмотренная выше аморфизация.

В дополнение к возможности создания слоев тугоплавких соединений, а также слоистых периодических структур с особыми электрическими свойствами — так называемых сверхрешеток, реакции синтеза соединений в области торможения ускоренных ионов представляют принципиальный интерес. Действительно, условия высокой температуры и сильного сжатия, необходимые, например, для синтеза алмазов [40], могут в значительной степени воспроизводиться (правда, на очень короткие промежутки времени) в области «тепловых вспышек» в конце пробегов внедренных ионов. Общая теория подобных явлений пока не развита; экспериментальные работы немногочисленны и носят поисковый характер.

Согласно оценкам, сделанным в [41], область смещений объемом около 10^{-18} см³ в конце пробега иона с достаточно большим атомным номером можно рассматривать как расплавленную; время остывания кристалла до температуры окружающего кристалла должно составлять $\approx 10^{-11}$ с. Это время остывания значительно меньше времени образования зародышей новой фазы в условиях пересыщения в расплаве, которое при нормальных давлениях составляет $10^{-4} - 10^{-8}$ с.

Согласно предположению, сделанному в работе Городецкого, Качурина и Смирнова [43], высокое давление, возникающее на короткий промежуток времени, может существенно сократить время формирования зародыша новой фазы, если он имеет меньший удельный объем, чем исходное вещество [44, 45]. Авторы [43], исходя из ряда упрощающих задачу предположений, рассмотрели кинетику образования новой фазы при ионно-лучевом легировании.

В работе Айзенберга и Чэбота [46] описана методика получения «алмазоподобного графита» путем осаждения ионов углерода сравнительно небольшой энергии на подложки, находившиеся при комнатной температуре. Авторами использовался источник ионов C⁺ без масс-сепаратора; элементы ионно-оптической системы (диафрагмы электростатических линз) были выполнены из

чистого графита, что снижало возможность загрязнения ионного пучка.

Эксперимент проводился в основном при энергиях ионов, близких к 40 эВ, когда уже нельзя рассматривать этот процесс как «внедрение»; при этих энергиях увеличение толщины осаждавшегося слоя углерода составляло 50 Å/с. В камере осаждения поддерживалось давление около 10^{-6} мм рт. ст. Перед осаждением проводилось распыление с целью очистки поверхности путем полной бомбардировки при энергии около 400 эВ. Слои углерода осаждались на монокристаллический кремний (плоскость (100)), а также на стекло и нержавеющей сталь. Повышение температуры подложки, по оценке авторов, не превышало 10°C по отношению к исходной комнатной температуре. Удельное сопротивление полученных слоев лежало обычно в области $10^{10} - 10^{11}$ Ом·см; слой толщиной около 3 мкм использовались в качестве диэлектрика в плоских конденсаторах; токи утечки у конденсаторов емкостей в 25 пФ не превышали 10^{-12} А; диэлектрическая проницаемость была примерно от 8 до 14 (для алмаза она составляет 16,5).

Неточность определения связана с погрешностью в измерении толщин слоев. Слои были прозрачными в видимой области и обнаруживали интерференционную окраску. Показатель преломления согласно не очень точной оценке авторов близок к трем. Было установлено, что твердость слоев очень высока. Сила сцепления с кремниевой подложкой превышала 2000 г/см².

Рентгенографические исследования показали, что в составе слоя имеются две кристаллические фазы, которые при расшифровке рентгенограмм интерпретировались либо как решетка алмаза, либо как решетка меди. Однако сильное загрязнение медью, по мнению авторов [46], было исключено; диэлектрические и оптические свойства слоя также противоречат такой интерпретации. Авторы не исключают возможности того, что слой частично (вблизи подложки из Si) состояли из карбида кремния SiC.

Было установлено, что высокая плотность упаковки атомов в слоях препятствует диффузии ионов натрия. Это обстоятельство делает слой перспективным материалом для создания МДП структур, а также тонкослойных

конденсаторов. Предварительные испытания показали, что слои алмазоподобного углерода весьма устойчивы к воздействию γ -излучения.

Описанная методика представляется первым шагом на пути «горячего ионного синтеза» слоев веществ, для создания которых, по-видимому, помимо масс-сепарации, необходимо более точно управлять энергией осажденных ионов. Представляется, что установка с двумя масс-сепараторами для двух компонентов бинарных соединений или осаждение двух веществ (например, GaAs и AlAs) с программированным управлением позволит создавать периодические планарные структуры, интересные в связи с теоретическим анализом «сверхрешеток». Насколько можно судить, работа в этом направлении уже ведется [47, 55].

Возвращаясь к более многочисленным работам, в которых для синтеза новых соединений применялись ионы сравнительно высоких энергий и синтез осуществлялся в условиях внедрения, следует отметить синтез Si_3N_4 путем бомбардировки кремния ионами азота [48]. В этом случае удалось синтезировать также слои с хорошей адгезией к кремнию и свойствами, позволяющими применить их в технике. Аналогичным образом синтезированы нитрид алюминия AlN [49], а также карбид кремния в алмазе [50]. Характерная трудность, которая часто сопутствует синтезу слоев полупроводниковых соединений при использовании ионных пучков, состоит в поликристалличности возникающих слоев и сильных механических напряжениях, возникающих между слоем и подложкой.

§ 4. Электрические свойства ионно-легированных полупроводников

Во многих случаях, особенно при внедрении ионов примесей в кристалл, находящийся при повышенной температуре, или после дополнительного отжига, приводящего к исчезновению большей части радиационных дефектов, результаты ионно-лучевого легирования аналогичны результатам внедрения примесей термодиффузией, если не считать особенностей в пространственном

распределении, рассмотренных выше, а также возможностей создания кристаллов, пересыщенных активными примесями, путем лазерного отжига.

Накопленный экспериментальный материал в ряде случаев содержит противоречивые результаты, но и одновременно дает обширную информацию о важном классе активационных процессов в твердых телах, инициируемых электронными возбуждениями. Авторы старались представить имеющиеся результаты достаточно полно, поскольку попытка их отбора в настоящее время не была бы обоснованной. Дифференциация этих результатов естественно произойдет в процессе дальнейшего развития исследований. Исследования в указанном направлении будут, несомненно, расширяться, так как работа над задачами, связанными с механизмами образования и миграции дефектов в полупроводниках, требует учета влияния электронных возбуждений на атомные перестройки.

Донорные свойства натрия и других щелочных металлов в Si [53]. Известно, что литий легко вводить в Si диффузией; литий в междоузлиях представляет собой мелкий донорный центр. В то же время ни диффузия, ни сплавление натрия в Si не приводят к возникновению донорных центров. Ионно-лучевое легирование кремния натрием вызывает инверсию (изменение типа проводимости из дырочной в электронную), причем концентрацию активных доноров у поверхности кремния удается доводить до 10^{20} см^{-3} [53].

Помимо собственно внедрения, проводившегося при повышенной температуре (600°C), наблюдалась аномально большая скорость диффузии натрия. По-видимому, значительная доля внедренных атомов Na останавливается в междоузлиях [54]. В этом положении атом Na является донорным центром и сохраняет способность легко диффундировать по междоузлиям. При введении атомов термодиффузией, в условиях, близких к равновесным, атомы могут диффундировать лишь по вакансиям; в узлах решетки натрий, замещающий кремний, электрически неактивен.

Данные ионного внедрения других щелочных металлов — калия и цезия в кремний — также приводят к выводу о том, что атомы этих элементов могут быть до-

ночными центрами. Однако исследования выполнялись с ионами небольших энергий (несколько кэВ), и к полученным результатам следует относиться как к предварительным [57]. К сожалению, насколько нам известно, еще не получено данных об оптическом поглощении такими центрами в далекой инфракрасной области, что позволило бы существенно уточнить их природу.

В работе [56] авторы наблюдали появление донорных центров в Si, возникающих после внедрения ионов азота; сделаны шаги на пути к выяснению роли «электрически неактивных» примесей, неизменно присутствующих в кремнии. В случае внедрения азота, по мнению авторов [56], существенная часть атомов азота поодиночке занимает узлы кристаллической решетки и оказывается электрически активной, в то время как при диффузии азот проникает в Si в виде достаточно прочно связанных молекул N_2 , остающихся электрически нейтральными. Бомбардируя кремний p -типа ионами азота, авторы [56] получали $p-n$ -переходы, имевшие после отжига при $700^\circ C$ хорошие свойства (коэффициенты выпрямления 10^5 при 1 В). Возможно, что отжиг при более высоких температурах может привести к диффузии внедренного азота и исчезновению части доноров вследствие ассоциации атомов N в молекулы N_2 . Представляют несомненный интерес исследования внедрения ионов азота [54] и других примесей в Si на большие глубины с использованием ионов с энергиями в несколько МэВ.

Полупроводниковые слои в алмазах, полученные методом ионно-лучевого легирования. Методом ионного внедрения примесей в диэлектрические природные алмазы удалось получить в них полупроводниковые слои [59]. В связи с актуальностью исследований, направленных на создание полупроводниковых алмазов и структур на основе алмаза с полупроводниковыми слоями, мы остановимся на этом вопросе и сопоставим результаты ионно-лучевого легирования с другими возможностями создания полупроводниковых алмазов.

Еще в 1952 г. было обнаружено, что алмаз может быть полупроводником [60]. Отдельные редкие экземпляры полупроводниковых алмазов добывают в южно-африканских месторождениях. В Советском Союзе их пока

найти не удалось. Все естественные полупроводниковые алмазы имеют дырочную проводимость *).

Полупроводниковый алмаз привлек внимание исследователей не только как «модельное» вещество. Свойства полупроводникового алмаза должны обеспечить его практическое использование в электрических приборах, работающих при высоких температурах, в силовых электрических полях, агрессивных средах. На основе полупроводникового алмаза можно разрабатывать источники и приемники ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучений.

Практическое использование алмаза в электронике ограничено трудностями синтеза достаточно крупных кристаллов и введения в естественные алмазы-изоляторы примесей, обеспечивающих полупроводниковые свойства.

Начиная с 1962 г., в ряде лабораторий был осуществлен синтез первых образцов полупроводниковых алмазов *p*-типа, легированных бором при их выращивании при высоких давлениях и температурах [61, 62]. В связи с последними успехами в получении в лабораторных условиях крупных алмазов размером до 5-6 мм, по-видимому, имеющих довольно совершенную структуру [63], есть основание полагать, что уже в ближайшие годы в распоряжении исследователей появятся равномерно легированные по всему объему электрически активными примесями образцы удобных для исследователей размеров.

В связи с общей тенденцией развития современной физики и технического применения полупроводников особое внимание привлекают электронные процессы в пленках и слоистых структурах. Помимо полупроводниковых слоев в алмазах, созданных ионным внедрением примесей, к которому мы вернемся позже, необходимо указать, что большой интерес представляет метод эпитаксиального наращивания слоев алмаза на алмаз или другие вещества [64], а также упомянутый выше метод синтеза

*) Свойства природных полупроводниковых алмазов подробно анализируются в [106]. Далее мы ограничимся случаем, когда полупроводниковые алмазы создавались в лаборатории.

алмазоподобных слоев из пучка сравнительно медленных ионов с энергией в десятки электрон-вольт [46].

Получению $p-n$ -переходов в алмазе до недавнего времени препятствовало то, что электронную проводимость в нем осуществить не удавалось. В естественных алмазах содержится значительное количество азота, атомы которого в кристалле алмаза являются донорами. Однако донорные уровни азота очень глубоки (около 4 эВ) и не могут обеспечить достаточной концентрации электронов в зоне проводимости.

Данные относительно алмазов, легированных другими элементами V группы, еще недавно отсутствовали. То же самое можно сказать и об элементах I группы, например литии, который является мелким донором в кремнии и германии.

Первое сообщение американских авторов об ионном внедрении в алмазы появилось в 1965 г. [66]. Однако подробные результаты так и не были, насколько нам известно, опубликованы.

В лаборатории физики полупроводников ФИАН были проведены работы по изучению ионного внедрения примесей в алмаз.

Устойчивые полупроводниковые слои электронной проводимости в алмазе удалось получить путем внедрения ионов Li и последующего высокотемпературного (до 1360°C) отжига [68]. Исследование особенностей распределения примеси лития в алмазе позволило установить следующее: положение максимума распределения и его полуширина соответствуют теории. Однако часть ионов оказывается на расстояниях от поверхности, существенно больших, чем это следует из теории. В то время как вблизи максимума концентрации внедренных атомов Li эти атомы находятся в сильно разупорядоченном слое кристалла, на «хвосте» кривой распределения концентрация дефектов относительно мала.

Вероятно, в связи с этим обстоятельством отжиг алмазов, легированных литием, в области максимальной концентрации и в области «хвоста» проходит различно. С увеличением температуры отжига проводимость алмаза в слое, соответствующем максимуму концентрации лития, падает, а в области «хвоста» растет. К концу отжига общая проводимость слоя алмаза, легированного

литием, превышает проводимость слоя непосредственно после внедрения на несколько порядков. Однако проводящий слой оказывается лежащим на глубине, значительно превосходящей глубину максимума проводимости до отжига, и отделен от поверхности слоем алмаза-изолятора толщиной в несколько десятых мкм.

Возможным объяснением полученных результатов является то, что в области максимума распределения лития имеется большое число вакансий. При отжиге атомы лития легко занимают эти вакансии и становятся электрически неактивными. На «хвосте распределения» концентрация вакансий значительно меньше, и литий сохраняется в междоузлиях, где, как и в случае Ge и Si, он является активным донором. Исследования распределения лития в алмазе методом $p - \gamma$ -реакции показали, что до и после отжига при 1400°C максимум распределения лития лежит ближе к поверхности, чем максимум проводимости [69]. Эти исследования подтверждают высказанную точку зрения.

Получение омических контактов, необходимых для исследования эффектов Холла и изучения свойств $p - n$ -перехода для алмаза n -типа, насколько нам известно, не осуществлено. Это, видимо, связано с тем, что разность энергий между уровнями Ферми кристалла алмаза и таких металлов, как золото, алюминий и другие, очень велика (много больше, чем для кремния). Поэтому определение знака носителей в опытах, описанных в [68], проводилось путем измерения фотоэффекта при освещении области под контактом ультрафиолетовым светом.

Создание полупроводниковых слоев p - и n -типа в алмазе позволяет поставить вопрос о практическом использовании алмаза в активных элементах электроники. Ионным легированием алмаза удастся получить полупроводниковые слои, погруженные в почти совершенный изолятор, который имеет высокую теплопроводность. Это обстоятельство благоприятно для создания на основе алмаза интегральных схем. Эти схемы, видимо, будут обладать компактностью, большой стабильностью свойств, благодаря исключительной химической стойкости алмаза, и способностью работать при повышенных температурах. Значительная подвижность носителей в легированных

слоях и небольшая величина диэлектрической проницаемости в принципе позволяют обеспечить быстроедействие.

Представляются важными исследования электронных процессов, зависящих от свойств поверхности алмаза, с целью изучения возможности разработки приборов на основе МДП структур. Получение первых полупроводниковых алмазов n -типа с восстановленной структурой решетки дает возможность изучения зоны проводимости алмаза, сведения о которой сейчас отсутствуют.

Ионно-лучевое легирование соединений типа $A_{II}B_{VI}$ (CdS, CdTe, ZnS). Работы по ионно-лучевому легированию соединений типа $A_{II}B_{VI}$ начались недавно, но уже дали обнадеживающие результаты, позволив обойти некоторые типичные трудности, возникающие при решении вопроса об управлении свойствами этих, в основном широкозонных полупроводников.

В связи с актуальностью вопроса о создании $p-n$ -переходов в CdS для светодиодов и инжекционных лазеров значительные усилия были приложены рядом групп исследователей к созданию $p-n$ -переходов в этом полупроводнике, относящемся к семейству соединений типа $A_{II}B_{VI}$. Согласно опубликованным данным области с дырочной проводимостью в CdS удается создавать методом ионно-лучевого легирования висмутом [70]. В более поздней работе [71] сообщается о слоях p -типа с высокой проводимостью и наблюдении интенсивной инжекционной люминесценции.

Исходным материалом для ионного легирования служили пластины высокоомного (10^{10} Ом·см) CdS, выращенные из паровой фазы, или пластины, вырезанные из крупных кристаллов с удельным сопротивлением около 10 Ом·см. Первый тип пластин использовался для проведения последующих электрических измерений, а низкоомные пластины — при изготовлении светодиодов [71]. Внедрение 25 кэВ-х ионов Vi проводилось при комнатной температуре, последующий отжиг не применялся.

То, что внедрение Vi сильно влияет на электрические свойства CdS, следует из результатов измерений проводимости и эффекта Холла. Оценки, основанные на данных о профиле распределения внедренных ионов при

дозе, близкой к 10^{16} см⁻², показывают, что удельное сопротивление легированного слоя составляет около 100 Ом·см. Измерения эффекта Холла позволили определить тип проводимости, оказавшейся дырочной, и подвижность, близкую к 3 см²/(В·с). Электрические контакты к ионно-легированному слою изготовлялись распылением платины, алюминия или золота. Кривая температурной зависимости проводимости соответствовала энергии активации, близкой к 0,015 эВ.

Естественно, что при обсуждении результатов подобных экспериментов возникает вопрос: можно ли быть уверенным, что перенос зарядов имеет место в сульфиде кадмия; более того, если это так, соответствует ли проводимость переносу по валентной зоне или по примесной зоне? Как уже было показано выше, при обсуждении результатов ионного легирования алмаза, такого рода вопросы весьма типичны в большинстве случаев при значительных дозах внедренных ионов.

Глубина проникновения ионов Вi достигает почти 3000 Å, т. е. существует монотонно спадающий «хвост», далеко (почти в 20 раз) проникающий за пределы теоретически ожидаемого распределения в отсутствие каналирования *).

Помимо этого важного обстоятельства было установлено, что само внедрение Вi сопровождается «травлением», т. е. распылением поверхности CdS со скоростью около 1 Å/с ($5 \cdot 10^{13}$ см⁻²·с⁻¹). В результате этого процесса концентрация внедренной примеси у поверхности кристалла достигает насыщения, в то время как внутри кристалла концентрация возрастает до тех пор, пока в результате распыления не будет удален слой, соответствующий максимальному пробегу.

По мнению авторов [71], максимальная концентрация Вi, внедренного в их опытах, не превосходит 10^{17} см⁻³; поэтому легированный материал сохраняет основные свойства кристалла CdS. Электрические измерения, в том числе измерения эффекта Холла, были проведены на легированных образцах CdS после распыления с поверхности слоев толщиной 500 Å. Сопротивление оставшейся

*) Вопрос о возможной роли каналирования авторами не исследовался (ориентация кристаллов не указана).

части слоя возрастало, как этого следовало ожидать; проводимость p -типа имела место до глубины около 1000 \AA .

Результаты описанных выше опытов позволяют предположить, что внедренные атомы Vi вызывают появление мелких акцепторных центров в CdS . Определенное экспериментально значение энергии активации, равное $0,016 \text{ эВ}$, по-видимому, исключает предположение о том, что атомы Vi занимают узлы, нормально принадлежащие сере, так как в этом случае теоретические расчеты дают глубину залегания энергетического уровня Vi около $0,5 \text{ эВ}$. Можно надеяться, что исследование спектров ЭПР поможет выяснить природу акцепторных центров, вносимых в CdS внедрением Vi .

Вопрос о том, имеет ли место перенос заряда в валентной зоне CdS или в примесной зоне, также остается невыясненным. Диоды, полученные ионно-лучевым легированием низкоомного CdS , люминесцируют при пропускании тока в прямом направлении. При температуре жидкого азота максимум излучения лежит в области $4900\text{--}5300 \text{ \AA}$. При комнатной температуре наблюдается широкая полоса излучения в области $5100\text{--}5700 \text{ \AA}$, а также излучения в ближней инфракрасной области. Энергетический выход излучения таких диодов пока уступает выходу светодиодов из GaP .

Акцепторные центры в CdS были обнаружены также авторами [72], проводившими ионное легирование фосфором и сурьмой. Вопрос создания $p-n$ -переходов в случае внедрения Sb осложняется тем, что вместе с акцепторными уровнями вводятся глубокие донорные. Дырочная проводимость наблюдалась при дополнительном возбуждении светом легированного CdS ; после отжига легированного ионами Sb сульфида кадмия n -типа были получены структуры со свойствами фотодиода, работающего при обратном напряжении до 20 В .

В работе группы ленинградских физиков ионно-лучевое легирование было использовано для создания $p-n$ -переходов в теллуриде кадмия; акцепторные центры, вводимые при внедрении ионов P^+ и As^+ в материал n -типа, приводили к изменению типа проводимости [73]. Интересно отметить, что в контрольных опытах по бомбарди-

ровке CdTe тяжелыми ионами As^+ , In^+ , Cd^+ вплоть до $\Phi = 6 \cdot 10^{15}$ ионов/см² авторы не смогли обнаружить признаков аморфизации материала.

Ионное легирование кристаллов ZnS-полупроводника, широко используемого в качестве люминофора, приведенное в работе [74], позволило установить, что внедренные атомы серебра приводят к появлению акцепторных центров после отжига при 700 °С. Одновременно в спектре люминесценции легированного ZnS возникала полоса свечения с максимумом при 0,436 мкм.

Ионно-лучевое легирование GaAs. Вопросам ионно-лучевого легирования GaAs и других соединений типа $A_{III}B_V$ посвящено сравнительно небольшое число исследований, возможно, в связи с тем, что управление свойствами этих полупроводников более обычными методами (диффузия, эпитаксиальное наращивание, включая создание гетеропереходов) достигло высокого совершенства [75, 76, 80].

Однако опубликованные результаты, в частности [77], позволяют считать, что в определенных случаях ионное легирование соединений $A_{III}B_V$ должно оказаться практически полезным. Надо заметить, что помимо собственно легирования GaAs представляет интерес возможность создания изолирующих слоев в этом материале за счет управляемой компенсации электрически активных центров глубокими уровнями примесей или устойчивых дефектов.

В [77] подробно исследовалось ионное легирование GaAs ионами элементов II, IV и VI групп системы Менделеева с энергией 40 кэВ. Было выяснено, что для «проявления» электрической активности вводимых примесных центров необходим отжиг при температуре не ниже 500 °С, а также защита поверхности GaAs от испарения мышьяка и внедренной примеси, что осуществлялось нанесением пленки в тлеющем разряде. Эффективность легирования после отжига составляла несколько процентов (в работе американских авторов получены примерно те же значения) [78]. Было показано, что ионное легирование GaAs германием, вводящее донорные центры, позволяет создавать тонкие (500 Å) сильно легированные слои GaAs *n*-типа. Во всех случаях ионного легирования увеличение активности введенной примеси имело место при отжиге вблизи 500 °С, что хорошо согласуется с дан-

ными отжига радиационных дефектов, вводимых при облучении GaAs быстрыми нейтронами [79]. Это позволило авторам прийти к заключению, что степень отжига связана с распадом крупных комплексных дефектов. Как и в других случаях ионного легирования полупроводников, экспериментально наблюдалось проникновение примесей в GaAs на глубины, значительно больше, чем предсказываемые теорией ЛШШ.

§ 5. Лазерный и электронно-лучевой отжиг имплантированных слоев в полупроводниках

Как хорошо известно, термический отжиг широко применяется в полупроводниковой технологии для приведения материалов, подвергнутых действию радиации, в «структурно-равновесное» состояние. Сравнительно высокая температура и длительность такого отжига, а также необходимость нагрева всего объема (например, кремниевых пластин с интегральными схемами) часто приводят к нежелательным неконтролируемым явлениям — прежде всего, к диффузии легкоподвижных примесей. Необходимость поисков методов локального и строго ограниченного во времени отжига была осознана довольно давно.

Следует указать на осуществленные еще в пятидесятые годы Бредовым и др. эксперименты по получению $p-n$ -переходов в Ge путем импульсного нагрева электронным пучком [81]. Однако указанные опыты проводились не со слоями, подвергнутыми ионной имплантацией. На то обстоятельство, что в слоях полупроводников, подвергнутых воздействию интенсивного света лазера, происходит кратковременное плавление и быстрая рекристаллизация, было указано в работах Блинова и др. [82].

В 1974—1975 гг. Хайбуллиным и его коллегами в Казани, Качуриным, Придачным и Смирновым в Новосибирске были опубликованы результаты, свидетельствующие о принципиально новых и чрезвычайно ценных для практики особенностях «лазерного отжига» ионно-имплантированных слоев. В настоящее время в советской и зарубежной научной литературе имеется большое число оригинальных статей [42] по данному вопросу и несколько содержательных обзоров [83—85]. Термин «лазерный отжиг» (ЛО) в настоящее время широко используется:

действительно, в первых работах советских авторов в качестве источников интенсивных световых импульсов были применены лазеры; позднее стало очевидным, что аналогичные результаты удается получать также с помощью импульсных источников некогерентного света и электронных пучков.

Как выяснено в настоящее время, главные особенности и практические преимущества связаны с импульсным характером воздействия светового или электронного пучка на имплантированные слои в полупроводниках, когда скорость нарастания уровня квазитеплого возбуждения кристаллической решетки и электронной подсистемы полупроводника очень велика ($\geq 10^5$ Дж/(см²·с)).

Как следует из данных опыта, для достижения эффективного отжига плотность энергии светового или электронно-лучевого возбуждения должна превышать некоторое пороговое значение, определяемое полупроводниковым материалом, режимом ионной имплантации, длиной волны света или энергией быстрых электронов и, наконец, длительностью светового или электронного импульса.

В случае ЛО обычно выбирается излучение, лежащее в полосе собственного поглощения полупроводникового материала. На процессы структурных перестроек и фазовые переходы — в первую очередь на рекристаллизацию аморфных слоев — должны влиять как квазитепловое *) возбуждение решеток, так и интенсивная ионизация. Известно, что при торможении быстрых электронов в полупроводниках около трети всей энергии электронов затрачивается на образование пар неравновесных носителей заряда (ННЗ); при световом возбуждении относительная доля энергии, переходящая в энергию ННЗ, может приближаться к единице. Концентрация ННЗ в начальный момент может достигать 10^{18} — 10^{20} см⁻³; время существования ННЗ, однако, невелико: оно ограничено рекомбинацией, где доминирующую роль играют ударные (оже) процессы [86], амбиполярная диффузия ННЗ за пределы области возбуждения, а в некоторых случаях, например, в GaAs — фотонный перенос энергии ННЗ [87].

*) В случае кратковременных импульсов тепловое равновесие не успевает устанавливаться.

Дополнительное ускорение нагрева возбуждаемого слоя при ЛО имеет место за счет индуцированного «металлического» механизма поглощения света.

При интенсивностях возбуждения, превышающих 10^6 Вт/см², время, необходимое для разогрева полупроводника, лежит в области 10^{-9} — 10^{-8} с, т. е. в случае наносекундного лазерного импульса разогрев практически совпадает с нарастанием интенсивности возбуждения. При типичных для эксперимента длительности импульса порядка 20 нс и плотности возбуждения ~ 1 Дж/см² существенно повышается температура в тонком приповерхностном слое кремния [83], в результате чего происходят плавление на определенной небольшой толщине, пребывание слоя в расплавленном состоянии в течение 10^{-8} — 10^{-7} с и последующая кристаллизация в процессе очень быстрого остывания (10^8 — 10^9 °С/с).

Толщина существенно прогреваемого слоя не превышает 2-3 мкм, и в основной части базового материала электрофизические параметры не должны изменяться. В случае использования для ЛО миллисекундных импульсов достаточны интенсивности, на 2-3 порядка меньшие; при этом степень фотоионизации полупроводника невелика, но возбужденное состояние электронной подсистемы длится значительно дольше. Таким образом, как при кратковременном (10^{-8} — 10^{-9} с), так и при более длительном режиме ЛО на процессы структурных изменений в полупроводнике воздействуют как импульсный нагрев, так и высокий уровень ионизации. Согласно современным представлениям об ионизационно-стимулированных процессах [88, 89] интенсивная ионизация может ускорять диффузию примесей и структурные изменения в твердой фазе. Интересные соображения относительно роли ионизации были высказаны Ван-Вехтенем [91].

При анализе условий в полупроводнике, подвергнутом воздействию интенсивного светового импульса, следует учитывать и влияние таких факторов, как импульс давления, которое может достигать нескольких кбар и, согласно оценкам Иванова и др. [90], генерировать точечные дефекты. Напряженность электрического поля во время импульса доходит до 10^5 В/см, что может приводить к ионизации примесей и другим эффектам.

Влияние каждого из указанных выше факторов на окончательный результат ЛО пока не подвергалось количественному анализу.

Из приведенных выше соображений следует, что процессы ЛО и ИЭО (импульсный электронный отжиг) имплантированных слоев полупроводников делятся на «жидкофазные» и «твердофазные». Заметим, что это деление в некоторой мере аналогично разграничению, давно используемому при анализе механизмов возникновения кластеров дефектов под действием быстрых нейтронов в кристаллах (модель «тепловых клиньев» и модели каскадного умножения числа смешанных атомов).

Итак, жидкофазный ЛО соответствует эпитаксиальной рекристаллизации отжигаемого слоя от границы с кристаллической подложкой из расплавленного состояния, в который слой был переведен мощным импульсом света или электронов. В случае ЛО этот механизм реализуется при использовании единичных наносекундных световых импульсов при достаточно большой плотности возбуждения (плато на кривой зависимости эффективности ЛО от плотности энергии).

Твердофазный ЛО заключается в ориентированной и неориентированной кристаллизации разупорядоченного слоя без стадии плавления. Твердофазный ЛО, естественно, реализуется при меньших плотностях энергии импульсного возбуждения. По мнению ряда авторов [85], именно в этом случае важную роль играют стимулирующие отжиг факторы нетермического характера, так как только нагревом не удастся объяснить аномально высокие скорости кристаллизации, совершенство структуры рекристаллизованных слоев и возможности образования структур с пересыщением электрически активными примесями.

Основные экспериментальные данные. Известно, что после термического «равновесного» отжига кремния даже при температурах в области 1100—1150 °С в имплантированных слоях сохраняется значительная часть таких нарушений, как дислокации, «преципитаты», двойники. Лазерный отжиг, как показали эксперименты последнего времени [92, 93], приводит к лучшим результатам. В имплантированных системах Si—B, Si—P, Si—As, Si—Sb и других методами электронной микроскопии (про-

пусканье) и электронной дифракции (отражение), а также методом обратного рассеяния [94] было показано, что ЛО приводит к возникновению структур без указанных выше типов дефектов. Особенно эффективным оказался жидкофазный режим ЛО. По мнению большинства авторов, это обстоятельство связано с очень большой скоростью процесса кристаллизации, достигающей порядка 10^{10} Å/с, что примерно в тысячу раз больше скоростей, осуществимых при традиционных видах термообработки (закалка). Предполагается, что в этом случае центры дефектообразования «не успевают» возникать. Теория сверхбыстрых перемещений фронта кристаллизации пока не развита.

Электрические характеристики сильно разупорядоченной ионной имплантацией слоев, подвергнутых ЛО, обнаруживают особенности: ЛО в наносекундном режиме повышает эффективность легирования. Это достигается за счет повышения коэффициента использования внедренной примеси и, более того, позволяет получать концентрации электрически активных атомов примесей, значительно (до 2 порядков величины) превышающие их растворимость в твердом кремнии [95].

Эти особенности, несомненно, связаны с неравновесным характером ЛО в ходе очень быстрого остывания (10^8 — 10^9 °C/с), в результате которого сохраняется метастабильное неравновесное состояние в твердой фазе с пересыщением, имеющим место в жидкой фазе [96]. В этом случае «преципитатов», типичных для термически равновесного отжига, не наблюдается. Благодаря возможности прецизионного дозирования поступающей энергии светового или электронного возбуждения, в частности — применения «цепочки» заданного числа одинаковых последовательных импульсов, осуществленного недавно Бертолотти [84], достигаемые метастабильные состояния вполне воспроизводимы и их техническое использование весьма перспективно. Если метастабильную систему привести в равновесное состояние путем дополнительного термического отжига, то будет наблюдаться эффект выпадения второй фазы (выпадения примесей из твердого неравновесного раствора). Это явление иногда называют «отрицательным отжигом», подчеркивая этим потерю ценных свойств отжигаемого полупроводникового материала.

Особенности диффузии примесей при ЛО. В настоящее время на основании качественных данных о свойствах слоев кремния, подвергнутого ЛО, можно выделять два типа процессов диффузии:

1) Диффузия примеси в жидкой фазе при плавлении приповерхностных слоев световыми или электронными импульсами. Коэффициенты диффузии атомов в расплаве доходят до значений порядка 10^{-4} см²/с, и поэтому даже за весьма короткое время пребывания слоя в расплавленном состоянии перераспределение примесей довольно значительно. Это обстоятельство может приводить к полному выравниванию концентрации по толщине.

2) Оттеснение примесей к поверхности движущимся фронтом кристаллизации. Скорость перемещения фронта кристаллизации может достигать до 1—3 м/с. Особенно интенсивно оттеснение таких примесей, как Cu и Fe в Si [58].

Отжиг точечных дефектов и слабо разупорядоченных слоев. Аморфизированные полной бомбардировкой слои кремния обычно рекристаллизуются в одну стадию вблизи 600 °С. Если же аморфизация достигнута не была, например, вследствие высокой температуры мишени или недостаточной дозы, то восстановление структуры затягивается до отжига в области 900—1000 °С. Причина, по-видимому, заключается в различии механизмов отжига аморфных и более слабо разупорядоченных имплантированных слоев. При отжиге слоев, аморфизированных имплантацией ионов, имеет место эпитаксиальный рост на ориентирующей подложке в условиях оптимальной ориентации и уровня легирования; число остаточных нарушений очень мало. Отжиг разупорядоченных слоев происходит в результате параллельных процессов перестроек и аннигиляции точечных дефектов. Каждая последующая «ступень» изохронного отжига (их существование типично для облученного кремния) [31] соответствует установлению определенного метастабильного набора дефектов, устойчивых в пределах плато (диапазоне температур) до следующей «ступени».

Особенности ЛО слабо разупорядоченных имплантированных слоев в кремнии описаны в [42]. В этой работе было показано, что при малых длительностях лазерных импульсов расчетная температура отжига возрастает

с ускорением импульса возбуждения. Это обстоятельство следует из представлений об отжиге дефектов, согласно которым количество «отожженных», т. е. аннигилировавших или иным образом провзаимодействовавших, например, с примесями дефектов, зависит от времени прогрева t и температуры как

$$N = N_0 [1 - \exp(-Wt)], \quad W = C \exp(-\Delta E/kT),$$

где N_0 — начальная концентрация дефектов, W — скорость отжига, C — частотный фактор и ΔE — энергия активации процесса. Подстановка соответствующих значений величин, хорошо описывающих обычный длительный отжиг подробно изученных E -центров в Si, показывает, что при отжиге в течение 10^{-6} с температура T превышает точку плавления Si.

ОБРАЗОВАНИЕ И МИГРАЦИЯ АТОМНЫХ ДЕФЕКТОВ В НЕКОТОРЫХ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧАХ

Радиационная технология находит широкое применение в электронной технике [1].

В полупроводниковой технологии и твердосхемной технике снижение температуры, при которой проводится изготовление приборов, имеет исключительно важное значение. При высокотемпературном диффузионном отжиге, необходимом для обеспечения достаточно быстрой диффузии, изменяются электрофизические свойства материала. Использование низкотемпературного легирования позволяет исключить образование дислокаций и т. д.

Низкотемпературную диффузию можно использовать для решения следующих прикладных задач:

- низкотемпературного легирования;
- изготовления приборов с протяженной компенсированной базовой областью;
- компенсации базовой области готовых изделий примесями, вводящими в запрещенную зону материала глубокие центры рекомбинации;
- упрочнения и улучшения электрических свойств контактов;
- дополнительного формирования диффузионного профиля приборов, изготовленных методами термической диффузии или ионно-лучевой имплантации;
- декорирования дислокаций.

Низкотемпературная диффузия, а также ионная имплантация снижают степень загрязнения исходного материала, которое имеет место при термодиффузионном отжиге. Подбирая надлежащим образом энергию и интенсивность

излучения, а также температуру, можно свести до минимума влияние радиационного дефектообразования на изменение исходных свойств материала.

§ 1. Деградация полупроводниковых излучателей оптического диапазона [2]

Процесс преобразования электрической энергии в энергию оптического излучения в полупроводниковых излучателях включает четыре основные стадии: генерацию (инжекцию) неосновных носителей заряда, излучательную рекомбинацию носителей, распространение фотонов в полупроводнике, вывод фотонов в воздух либо другую среду. На всех этапах возможно увеличение потерь, приводящее к снижению внешнего квантового выхода излучения.

В светоизлучающих диодах (СИД) на основе $A_{III}B_V$ обычно излучение связано с рекомбинацией электронов, инжектированных в p -область. Эффективность инжекции электронов в p -область уменьшается, если возрастают безызлучательные компоненты тока: ток, обусловленный рекомбинацией электронов и дырок через глубокие примесные уровни в обедненном слое, а также ток, связанный с туннелированием электронов в обедненном слое через глубокие уровни. Причиной увеличения этих компонент тока является увеличение концентрации глубоких примесных уровней, участвующих в соответствующих электронных переходах, а также локальное увеличение общей концентрации электрически активных центров, приводящее к сужению области объемного заряда.

Вероятность излучательной рекомбинации электронов в p -области светодиодов уменьшается за счет либо уменьшения концентрации излучательных центров, либо компенсации, либо увеличения концентрации безызлучательных центров.

Потери фотонов, связанные с поглощением и рассеянием в полупроводнике, растут при увеличении концентрации свободных носителей заряда, при компенсации излучательных центров в p -области, а также при нарушении оптической однородности кристалла вследствие выпадения второй фазы либо осаждения примесей на

дислокациях. Потери фотонов на границе раздела полупроводник — воздух увеличиваются в основном при разрушении поверхности кристалла.

Концентрация безызлучательных центров в $p-n$ -переходе и в активной области может возрастать либо за счет их «фотохимического» рождения вследствие перезарядки примесных комплексов, либо вследствие дрейфа примесных ионов из квазинейтральной части p -области к $p-n$ -переходу.

Основными причинами уменьшения концентрации активных центров в p -области в литературе называются: распад излучательных комплексов (например, $Zn-O$ в $GaAsP$) либо переход примесного атома из узла в междоузлие (механизм деградации Голда — Вайсберга). Эти механизмы привлекались в первых работах по деградации туннельных и светоизлучающих диодов. Однако экспериментальные данные, полученные в последнее время, невозможно объяснить на основе модели деградации Голда — Вайсберга. Генерация электронов светом в $GaAs\langle Zn \rangle$ не приводит к деградации люминесценции.

Методом термостимулированных токов в излучающих $p-n$ -переходах на основе $GaAs$, $GaAlAs$, $GaAsP$ обнаружен ряд примесных уровней, изменяющих концентрацию при деградации. В зависимости от структуры $p-n$ -перехода наблюдается уменьшение интенсивности излучения светодиодов при длительном пропускании тока. Особенно значительные изменения концентраций примесных центров происходят в неоднородностях $p-n$ -переходов. Увеличение напряженности электрического поля в p -области при неизменной плотности тока усиливает деградацию. При деградации светодиодов уменьшается время жизни электронов в p -области. Все эти факты можно объяснить дрейфом безызлучательных центров в $p-n$ -переходах.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в $GaAs$, $GaAlAs$, $GaAsP$ деградация связана с несколькими примесными центрами со значениями коэффициентов диффузии от 10^{-14} до 10^{-11} $см^2/с$.

Были исследованы спектры излучательной рекомбинации и поглощения в области края собственного поглощения и особенности распространения света в кристаллах арсенида галлия с дислокациями. Дислокации вводились в кристаллах с помощью пластического деформирования.

Излучательная рекомбинация исследовалась в спектральном диапазоне 1,40—1,57 эВ при высоких уровнях возбуждения. Установлено, что эффективность дислокаций как центров безызлучательной рекомбинации возрастает при изменении температур от 5 до 300 К. При температурах ниже 80 К в спектре люминесценции кристалла с дислокациями появляется ряд новых линий.

Исследование края собственного поглощения в названном температурном интервале показало, что в кристаллах с дислокациями возникает новый механизм поглощения, обуславливающий смещение края собственного поглощения в длинноволновую сторону.

Наряду с поглощением дислокации, сгруппированные в полосы скольжения, вызывают в арсениде галлия заметное перераспределение интенсивности света. Это объясняется градиентом показателя преломления в окрестности полосы и скачком его на самой полосе. В результате свет притягивается к полосе скольжения, а при встрече с ней отражается. Таким образом, происходит фокусировка и каналирование света дислокациями. Это приводит к дополнительным оптическим потерям. Кроме того, значительная концентрация световой энергии у дислокаций может вызвать необратимые изменения структуры кристалла.

В ряде работ [2] теоретически анализируется изменение концентрации дефектов в излучательном слое лазерных диодов в процессе постепенной деградации. Для механизмов образования безызлучательных и поглощающих центров рассматривается изменение квантового выхода люминесценции и коэффициента внутренних оптических потерь. На основе полуфеноменологических формул исследуются энергетические характеристики деградирующих лазерных диодов и рассчитывается скорость их деградации при токах накачки как ниже, так и выше порога генерации. Для диодов с компенсированным или нелегированным активным слоем возрастание порогового тока определяется в основном падением квантового выхода люминесценции. При деградации лазера с некомпенсированной легированной активной областью основной вклад в изменение порога и мощности генерации вносит увеличение оптических потерь. Рассматривается влияние

дислокаций и обсуждаются пути для идентификации механизма деградации инжекционных лазеров и электролюминесцентных диодов.

Для инжекционного лазера с двухсторонней гетероструктурой $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и полосковым контактом рассчитывается тепловое сопротивление в зависимости от теплопроводности эпитаксиальных слоев, их размеров и ширины контакта. В случае одностороннего теплоотвода тепловое сопротивление диода, прикрепленного к хладопроводу, со стороны эпитаксиальных слоев на порядок меньше, чем при креплении образцов со стороны подложки. Проводится сравнение полученных результатов с расчетами теплового сопротивления лазеров с широким контактом и указываются возможные способы улучшения тепловых характеристик гетеролазеров с целью повышения срока их службы.

В последнее время исследования деградации светоизлучающих $p-n$ -структур привели к различным точкам зрения на ее природу. Экспериментальных данных, дающих предпочтение какой-либо из них, пока недостаточно. Ряд авторов [2] предполагает, что деградация обусловлена возрастанием роли безызлучательного канала при протекании тока сквозь объем $p-n$ -структуры.

Целью работы [3] являлась проверка этого предположения. Для этого до и после деградации исследовались следующие характеристики двойных гетеро- и варизонных структур: ток — напряжение ($I-V$), мощность излучения — ток ($P-I$), мощность излучения — напряжение ($P-V$).

Установлено, что $P-V$ -характеристики описываются формулой $P = P_0 \exp [qU/kT]$ и не изменяются при деградации. Характеристики двойных гетеро- и варизонных структур экспоненциальны, $P-I$ -характеристики носят степенной характер, $P = (P_0/I_0^n) I^n$.

Пользуясь тем обстоятельством, что $\lg P$ линейно зависит от V , а $P-I$ - и $I-V$ -характеристики «спиты», получена составная кривая, которая трактуется как $I-V$ -характеристики $p-n$ -перехода во всей области измеряемых токов.

Из анализа составной кривой следует, что по мере деградации возрастают четыре безызлучательные компоненты тока, имеющие экспоненциальную зависимость

$I = I_0 \exp [qU/\beta kT]$, причем каждой из компонент соответствует свой сорт дефектов, через которые протекает ток. На возрастание при деградации порогового значения тока влияет только одна безызлучательная компонента тока с $\beta = 1, 2$.

В [4] экспериментально изучалась быстрая деградация СИД на основе GaAs, Ga_{1-x}Al_xAs и GaAs_{1-x}P_x с *p*-областью, легированной Zn, Si, Ge. Деградация СИД с Zn в качестве активатора не связана с механизмом Голда — Вайсберга. Об этом свидетельствует отсутствие деградации фотолюминесценции GaAs(Zn), возбуждаемой излучением Ga_{1-x}Al_xAs в гетероструктурах. Быстрая деградация СИД на основе GaAs(Zn) и Ga_{1-x}Al_xAs(Zn) связана с влиянием локальных сужений *p* — *n*-переходов.

Методом термостимулированных токов обнаружен ряд примесных уровней, изменяющих концентрацию при деградации. Подвижные дефекты стягиваются электрическим полем к неоднородностям *p* — *n*-перехода. Введение в обедненную область *p* — *n*-перехода слоя с повышенной концентрацией электрически активных центров ускоряет деградацию СИД.

Наблюдалось существенное повышение стабильности СИД при введении в *p* — *n*-переходы слоя с пониженным содержанием примесных центров. Повышение электрического поля в *p*-области СИД при неизменной плотности тока приводит к усилению деградации. Все основные экспериментальные результаты объясняются дрейфом подвижных дефектов, в частности междуузельных доноров в *p*-области.

Исследовалась деградация СИД без *p*-области. В данных СИД на основе *n*⁺ — *v* — *n*-структур GaAs — Ga_{1-x}Al_xAs — Ga_{1-y}Al_yAs дырки генерировались лавинным умножением в *v*-слое. Наблюдалось постепенное увеличение квантового выхода СИД, связанное с дрейфом примесей в *v*-слое. Особенности деградации *n*⁺ — *v* — *n*-структур объясняются пониженной концентрацией междуузельных доноров и влиянием сильного электрического поля в *v*-области.

При использовании излучателей на основе GaAs в светодиодах и оптических линиях связи необходима модуляция их излучения в широком частотном диапазоне. В связи с этим необходимо оценить влияние

подаваемой к диоду СВЧ мощности на ход деградации GaAs-излучателей.

Исследовались диффузионные и эпитаксиальные излучатели с граничными частотами модуляции излучения 400—800 МГц. Деградация проходила под действием СВЧ сигнала с частотой 500 МГц и при наличии постоянного смещения на $p-n$ -переходе (плотность тока до 10^3 А/см²). Мощность модулирующего СВЧ сигнала всегда выбиралась такой, чтобы рабочая точка в режиме модуляции не смещалась на нелинейный участок вольт-амперной характеристики и не превышала 300—400 Вт/см² для эпитаксиальных и 800—1000 Вт/см² для диффузионных образцов.

В ходе деградации наблюдалось уменьшение светового выхода диодов с замедляющимся во времени темпом изменения. При плотностях тока через диод порядка $5 \cdot 10^2$ А/см² не наблюдалось существенных различий в скорости уменьшения светового выхода при наличии СВЧ модуляции и без нее.

При плотностях тока порядка 10^3 А/см² СВЧ мощность в ряде случаев приводила к быстрому выходу диодов из строя, т. е. деградация принимала характер катастрофической. В отличие от случая деградации только на постоянном токе, когда граничная частота модуляции излучения оставалась практически неизменной, деградация под действием СВЧ мощности сопровождалась заметным уменьшением частотного диапазона работы излучателей (в несколько раз), что можно связать с замедлением темпа излучательной рекомбинации за счет активации в процессе деградации слабо связанных примесных атомов Zn, переходящих вследствие этого в междоузельные состояния и перестояющих давать вклад в излучательную рекомбинацию.

Эффективность использования ИК излучателей в оптических линиях связи, светодальнометрии и системах анализа окружающей среды может быть значительно повышена, если питать излучающие диоды (ИД) импульсным током большой амплитуды. Поэтому особую актуальность приобретают вопросы изучения старения ИД, работающих в импульсном режиме при высоком уровне инжекции. В работах [2] проводились исследования некатастрофической и катастрофической деградации ИК

излучателей, изготовленных с помощью эпитаксиальной (n -GaAs:Si- p -GaAs:Si) и эпитаксиально-диффузионной (n -GaAs:Si- p -GaAs:Si:Cd) технологии. Во время испытаний через образцы пропускались прямоугольные импульсы тока с амплитудой 1—10 А, длительностью 10 мкс — 0,1 с, частотой следования 5—20 Гц. Плотность тока достигала 10^3 — 10^4 А/см².

Были проведены: а) тепловой расчет импульсного режима работы ИД; б) осциллографическое изучение формы световых импульсов; в) изучение кинетики старения и импульсной нагрузочной способности (порога прожигания) ИД; г) измерение электролюминесцентных (ЭЛ) характеристик и прямое обследование светящейся области в ИК микроскопе.

Установлена связь между деградацией ЭЛ и тепловым искажением формы импульсов излучения; в рабочем режиме параметры импульсного тока и теплофизические характеристики конструкции являются условиями формирования теплового поля прибора. Для характеристики устойчивости ИД к деградационным процессам введен новый параметр — значение длительности одиночного импульса тока определенной амплитуды, к концу хода которого мощность излучения уменьшается на 10% ($\tau_{0,1}$). Это открывает возможность использования простого и неразрушающего метода контроля качества ИД.

§ 2. Влияние ударной волны на полупроводниковые материалы [5]

К необратимым изменениям в полупроводниковых материалах приводит действие на них ударной волны (УВ), которая генерируется лазерным излучением. Под ударными волнами понимаются упругие волны, протяженность фронта которых порядка межатомных расстояний в кристалле. Ударные волны, амплитуды которых не превышают предела динамической прочности, не приводят к разрушению материала. Однако в результате их распространения образуются дефекты, которые вызывают в некоторых случаях заметное изменение не только механических, но и физических свойств. Особенно это относится к полупроводниковым материалам, ковалентный

характер межатомной связи в которых препятствует размножению и перемещению в них дислокаций при обычных температурах. Поэтому деформационные механизмы образования дефектов в данном случае мало эффективны.

Специфическое воздействие ударной волны приводит в действие качественно новый механизм образования дефектов. Принципиальное отличие воздействия ударной волны от воздействия волны напряжения заключается в том, что передачу импульса от атомов сжатого в ударной волне вещества к еще не возмущенному можно представить не как коллективные движения атомов, а скорее как индивидуальные столкновения.

Идея ударного механизма образования точечных дефектов в твердом теле при прохождении волны напряжений, вызванной воздействием лазерного импульса, была высказана авторами [5, 6, 7]. Действие УВ, возбуждаемых излучением рубинового лазера с длительностью импульса 50 мкс и плотностью потерь энергии 10^8 — 10^9 Вт/см², на проводимость кристаллов германия и кремния впервые описано в [8]. При давлении во фронте УВ 1,2—4,8 кбар сопротивление в кремнии и германии *n*-типа уменьшалось в два раза, а в германии *p*-типа — более чем на порядок. Аналогично времена релаксации избыточной проводимости в кремнии обоих типов были сравнимы по величине, в то время как в *n*-Ge время релаксации оказалось примерно на порядок меньше, чем в *p*-Ge.

Такое изменение свойств в *n*-Ge представило интерес для более детального изучения электрофизических процессов, вызванных в этом материале УВ. Авторы [9] исследовали релаксационные и остаточные эффекты, возникающие в *n*-Ge под действием УВ. При многократном обстреле было обнаружено изменение (уменьшение) времени релаксации τ после каждого выстрела, причем это изменение — линейное (рис. 8.1). Остаточное сопротивление образца, измеряемое после каждого выстрела через 3 мин, линейно возрастает с увеличением выстрелов.

Аномальный рост проводимости Ge при прохождении УВ авторы [9] объясняют не только сужением его запрещенной зоны при одноосном сжатии и последующей фоновной генерации электронно-дырочных пар, а и иони-

зацией глубоководных примесных центров (ловушек). «Остаточные» эффекты, обнаруженные в эксперименте, интерпретируются следующим образом. Рекомбинация носителей тока после первых нескольких импульсов происходит на ловушках, имевшихся в материале в исходном состоянии. Затем, как видно из рис. 8.1, время жизни начинает заметно уменьшаться, что свидетельствует о росте концентрации дефектов, порождаемых УВ. Одновременно наблюдается рост сопротивления образца.

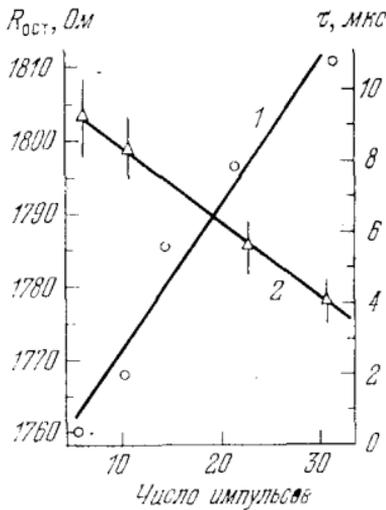


Рис. 8.1. Изменение остаточного сопротивления $R_{ост}$ (1) и времени релаксации τ (2) при многократном обстреле образца толщиной 1,36 мм лазерными импульсами со средней плотностью потока энергии $6,5 \cdot 10^7$ Вт/см². Давление в УВ при каждом выстреле 2,1 кбар [8].

В работе [10] было показано, что для облучения полупроводников моноимпульсами лазера характерны четыре качественно различных диапазона интенсивностей. В первом диапазоне наблюдаются только кратковременные фотоэлектрические изменения, во втором — необратимо изменяется остаточное сопротивление, которое полностью восстанавливается только при нагреве до 400°C, в третьем — наступают значительные, частично необратимые изменения и, наконец, в четвертом диапазоне образец разрушается.

Границы между диапазонами носят довольно хорошо выраженный пороговый характер, причем многократный обстрел с допороговой энергией также приводит к переходу в следующий диапазон, что, очевидно, имело место в приведенном выше случае.

Для толстых образцов, которые выдерживали значительно большую дозу поглощенной лазерной энергии после линейного роста остаточного сопротивления, наблюдается переход $R_{ост}$ через максимум с последующим убыванием (рис. 8.2). Это состояние образца, наблюдавшееся и в [11], можно объяснить перекомпенсацией и образованием участка с дырочной проводимостью в зоне воздействия облучения.

Ввиду различия вольт-амперных характеристик образовавшихся $p-n$ -переходов образец начинает проявлять выпрямляющие свойства. Этот этап обстрела предшествует разрушению образца. Величину и характер наблюдавшихся эффектов в большой степени определяет толщина образца. Размерный эффект может проявиться по двум причинам. Во-первых, малая длительность лазерного импульса приводит к тому, что толщина сжатого слоя (между фронтом волны и волной разгрузки), примерно равная произведению длительности лазерного импульса на скорость звука в образце, может оказаться меньше толщины образца. Во-вторых, в толстых образцах сказываются эффекты затухания УВ и шунтирующее действие невозмущенной части образца.

Рассмотренные эффекты, возникающие при действии импульсного излучения, характеризуют процессы, вызывающие деградацию полупроводниковых приборов, и при длительном изучении влияния УВ на характеристики полупроводниковых приборов возможна разработка методики усовершенствованных испытаний.

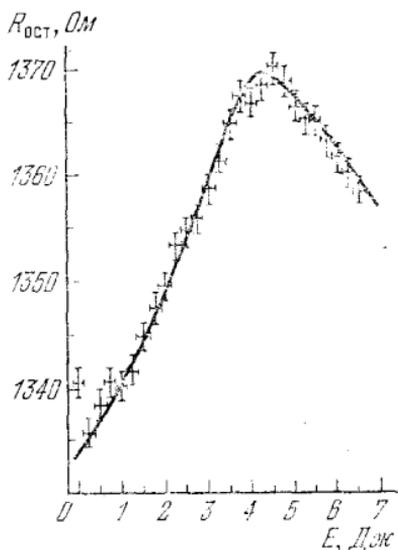


Рис. 8.2. Зависимость остаточного сопротивления n -Ge от суммарной поглощенной энергии лазерного излучения [81].

Разработка методики усовершенствованных испытаний.

§ 3. Микромеханизмы естественного старения полупроводниковых материалов и приборов

Естественное старение материалов и приборов электронной техники и их деградация в активных средах (в полях радиации, гравитации, при повышенных температурах) представляют большой практический интерес.

Важнейшая задача заключается в выявлении истинных микроскопических механизмов, которые в естественных условиях приводят к непрерывному отклонению параметров материалов и приборов от первоначальных.

При проведении исследований на срок службы приборов часто применяют методики ускоренных испытаний, которые имитируют процессы, не соответствующие реально протекающим в ходе естественного старения [12]. Сравнение радиационного и естественного старения кремниевых транзисторов [13, 14] показывает, что, начиная с некоторого времени (~ 3 года), заметно существенное различие в кинетике естественного и радиационного изменений коэффициента усиления.

В ряде работ интенсивность отказов λ связывается с температурой законом Аррениуса:

$$\lambda(T) = \exp [C_0 - U_{\text{акт}}/kT], \quad (8.3.1)$$

где $U_{\text{акт}}$ — энергия активации процесса деградации, C_0 — постоянная, обратно пропорциональная уровню надежности.

Величина $U_{\text{акт}}$ является усредненной характеристикой множества активационных процессов и не дает возможности выделить основные из них.

Исследование температурной кинетики показывает, что форсированный режим старения, обусловленный повышенными температурами, не воспроизводит процессы естественного старения.

Таким образом, ясно, что радиационные и температурные воздействия не вызывают «ускоренного действия» истинных механизмов естественного старения.

Задача заключается в нахождении таких сформированных режимов, при которых реализуются истинные микромеханизмы старения. Их можно разделить на три группы.

- 1) непрерывно протекающие в нормально функционирующем приборе;
- 2) обусловленные специфическими условиями эксплуатации прибора;
- 3) связанные с резкими флуктуациями внешних условий.

Нормальное функционирование твердотельных электронных приборов обеспечивается протеканием физических процессов, имеющих достаточно общую природу. В процессе эксплуатации приборов периодически изменяется пространственное распределение зарядов и полей, происходит перезарядка центров, непрерывная генерация и

релаксация электронных возбуждений. В результате безызлучательных переходов энергии ЭВ на кристаллическую решетку видоизменяются дефектные атомные конфигурации, примесные профили, структура всевозможных комплексов.

В основе этих процессов лежат микромеханизмы «электронное возбуждение \rightarrow смещение атома» ($\text{ЭВ} \rightarrow \text{СА}$) [15—17]. Конкретная реализация механизмов $\text{ЭВ} \rightarrow \text{СА}$ в процессе старения определяется функциональными особенностями прибора. Возникновение ЭВ обусловлено непрерывным действием различных возбуждающих факторов (ударная ионизация, оже-ионизация, фотовозбуждение, внутренние электростатические и упругие поля и т. д.). Указанные изменения в электронной подсистеме приводят к деформации потенциального рельефа для атомных смещений и, в определенных условиях, к уменьшению и снятию барьера для атомных переходов [20—22].

Для второй группы механизмов старения характерно протекание процессов, обусловленных специфическими внешними воздействиями (облучение, вибрация, псевдогравитационные поля и другие процессы). Так, при воздействии на кристаллическую решетку знакопеременного давления может ускоряться междоузельная диффузия примесей [18]. Известен целый ряд данных по влиянию ионизирующих излучений на процессы миграции примесей в полупроводниках и приборах на их основе (гл. 6).

При моделировании естественного старения $n-p-n$ транзистора предполагается определенная трансформация уровней, определяемая процессами $\text{ЭВ} \rightarrow \text{СА}$ либо тепловой флуктуацией. Например, в окрестности атомов фосфора или бора, используемых в качестве легирующих примесей, образуются центры типа $(P_S + V)$ или $(B_I + V)$. Вследствие перезарядки центры могут распадаться. В определенном интервале температур они могут быть «генераторами» дефектов [45].

Задаваясь некоторыми перестройками комплексов, мы рассмотрели систему кинетических уровней

$$\begin{aligned} dP_S/dt &= -\alpha_1 P_S + \alpha_2 P_E - \alpha_3 P_S V + \alpha_4 P_E I, \\ dP_E/dt &= \alpha_1 P_S - \alpha_2 P_E + \alpha_3 P_S V - \alpha_4 P_E I, \\ dI/dt &= \alpha_1 P_S - \alpha_4 P_E I, \\ dV/dt &= \alpha_2 P_E - \alpha_3 P_S V, \end{aligned} \quad (8.3.2)$$

где P_S и P_E — соответственно концентрации узельного Р и E -центров, V и I — вакансии и междоузельных атомов, α_i ($i = 1, 2, 3, 4$) — вероятности: 1 — смещение вакансии около узельного Р (образования E -центра), 2 — диссоциации E -центра, 3 — встречи V с узельным Р, 4 — встречи междоузельного атома с E -центром.

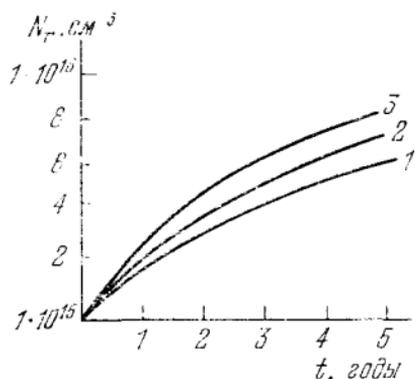


Рис. 8.3. Кинетика накопления рекомбинационных центров N_r при различных соотношениях барьеров в системе (8.3.2): 1) $\alpha_1 = \alpha_4 = 0,1$ эВ, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0,5$ эВ; 2) $\alpha_1 = \alpha_4 = 0,05$ эВ, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0,4$ эВ; 3) $\alpha_1 = \alpha_4 = 0,01$ эВ, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0,3$ эВ.

Таблица 8.1

Энергии E_r^i и E_m^i для разных компонентов комплекса [22]

Комплекс	E_m^i , эВ	E_r^i , эВ
P_S		1,5
P_E		0,97
V	0,33	
I	0,11	

Энергия активации в коэффициентах α_i варьировалась в следующих пределах: $\alpha_1 = 0,01 - 0,1$ эВ, $\alpha_2 = 0,3 - 0,5$ эВ, $\alpha_3 = 0,3 - 0,5$ эВ, $\alpha_4 = 0,01 - 0,1$ эВ.

Исследования рассмотренных кинетических уравнений привели к выводу о возможности резкого перераспределения уровней рекомбинации при нормальном функционировании прибора в течение длительного времени (рис. 8.3).

Константы реакции $K \equiv \alpha_i$ ($i = 1 - 4$) выбирались в случае линейных членов в виде

$$K_i = K_{0i} \exp(E_r^i/kT),$$

где E_r^i — энергия активации перестройки соответствующего комплекса в решетке; $K_{0i} = \nu S$; ν — частота возбуждения связей; S — геометрический фактор, т. е. число возможных вариантов перелокализации примесей или распада комплексов. В табл. 8.1 приведены значения энергии связи для рассматриваемых компонентов, которые использовались при оценке величины K_i .

Для нелинейных членов согласно [22] принимаем

$$K_i = a^3 \nu_k \exp(-E_m^i/kT),$$

где a — постоянная решетки, ν_k — частота колебаний атомов, E_m^i — энергия миграции подвижного компонента комплекса.

§ 4. Низкотемпературная стимулированная адгезия

В [23] описан эффект низкотемпературной адгезии металлических пленок на поверхности полупроводника под действием ионизирующей радиации (рентгеновское излучение, электроны с энергией 10—30 кэВ, интенсивный свет). Исследовались системы Al—Si и Al+Mo—Si.

На пластины Si n -типа после тщательной механической и химической обработки поверхности напылялись круглые алюминиевые площадки диаметром 1,9 мм.

Для того чтобы оценить эффект адгезии под действием низкоэнергетической радиации, были проведены опыты по механическому отрыву металлических площадок от поверхностей полупроводника. Металлические стержни с гладко отполированными торцами приклеивались к напыленным площадкам эпоксидной смолой. Установка позволяла равномерно наращивать усилие отрыва стержня от пластины, оттягивая стержень в строго вертикальном направлении. Таким путем было установлено увеличение сил адгезии в результате облучения (от 600—1000 до 3000 г на одну площадку).

Напыление металла производилось на слой окисла, всегда присутствующий на поверхности кремния. Поэтому результат нанесения контакта определялся характером и качеством обработки поверхности, толщиной и структурой окисной пленки. При термообработке указанных контактных систем активировалась реакция «раскисления» окисного слоя, диффузия металла через этот слой и образование химической связи между металлом и полупроводником.

Для более детального изучения свойств контакта металл — полупроводник были проведены исследования с специальными тестовыми образцами. Изучались контактные системы Al+Si и Al+Mo—Si.

На полированные химико-механическим способом пластины Si (КДБ 0,03—0,06, толщина 250 мкм) в вакууме ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст., температура подложки 250 °С) напыляли слой Al и Mo. Далее, на металлизированных кремниевых пластинах фотолитографическим способом формировались тестовые элементы. Каждый исследуемый образец содержал несколько десятков таких элементов. Измерялось переходное сопротивление ρ_k .

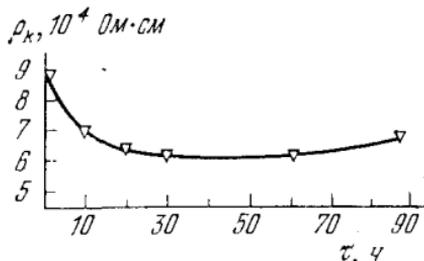


Рис. 8.4 Зависимость удельного контактного сопротивления ρ_k системы от времени облучения электронами [23].

Для измерения использовалась модификация четырехзондового метода [23]. Погрешность измерений при доверительной вероятности 0,95 была не более 4%.

Тестовые образцы подвергались электронному облучению при комнатной температуре (энергия 40 кэВ). Результаты представлены на рис. 8.4. Они получены при термообработке аналогичных образцов в диапазоне 460—540 °С в течение 5 мин в атмосфере аргона.

Сделан вывод о возможности низкотемпературной активации диффузионно-контролируемых реакций на поверхности полупроводника, обычно требующей термообработки.

В опытах с электронным облучением тестовых образцов наблюдалось при больших интегральных потоках возрастание ρ_k (см. рис. 8.4). Эти результаты объясняются проникновением Al в объем образцов и образованием поверхностных $n-p$ - и p^+-p -переходов.

Выбранные условия радиационного воздействия исключали дефектообразование. Таким образом, описанные результаты по радиационно-стимулированной адгезии и диффузионной перестройке атомов в структуре металл — окисел — полупроводник не связаны с появлением дополнительных радиационных нарушений, а объясняются активацией химических реакций в твердой фазе в результате безызлучательного перехода энергии возбуждения ЭП кристалла на решетку.

Стимулированные поверхностные реакции в полупроводниках, в том числе адгезия, и улучшение свойств

контактных систем представляют значительный интерес. Эти эффекты важны для обеспечения омичности контактов и прочности защитных покрытий, оптимизации диффузионных процессов (задания плоского фронта диффузионного потока), в решении многих других проблем.

§ 5. Вопросы радиационной стойкости при воздействии низкоэнергетических излучений

Результаты экспериментов по обнаружению допорогового дефектообразования в кремнии приводят к выводу о доминирующей роли электронов с энергией порядка 6 кэВ в создании структурных дефектов. Для электронов таких энергий максимальна вероятность ионизации К-оболочки кремния. В соответствии с расчетами для кристаллов кремния эффективен механизм допорогового удара. Возникающие конфигурации структурных дефектов при переданных энергиях, как было отмечено в гл. 2—4, могут иметь характерные особенности, зависеть от температуры облучения и отличаться от обычных разделенных пар Френкеля.

Следует еще раз отметить, что сопоставление экспериментальных результатов при изучении допороговых радиационных эффектов требует особой тщательности при анализе условий, имевших место в разных работах. В этом плане должны быть разграничены работы, в которых обнаруживается радиационная десорбция [24], работы по изучению катодопроводимости, включающие работу Норриса [25], и работы по собственно допороговому дефектообразованию в объеме кристалла.

Допороговые радиационные эффекты в алмазоподобных полупроводниках при электронном облучении первоначально наблюдались авторами [26, 27]. Результаты, полученные в этом направлении разными авторами, освещены в обзорах [20, 28, 29] и др.

Допороговое дефектообразование исследовалось путем непосредственного наблюдения структурных дефектов в сульфиде кадмия (см. гл. 4). Кристаллы CdS подвергались воздействию γ - и рентгеновских лучей, электронов с энергией до 100 кэВ и реакторного излучения. При указанных радиационных воздействиях происходит порча поверхности кристаллов, причем одинаковый эффект до-

стигается при воздействии жесткого излучения и низкоэнергетического допорогового излучения. В кристаллах с преобладанием ионного характера химической связи условия для допорогового удара неблагоприятны [37].

Реальным для кристаллов CdS является механизм потенциального смещения, предложенный Винецким [30]. В кристаллах с широкой запрещенной зоной дефектообразование происходит за счет энергии, выделяющейся при локализации носителей тока или экситона. Для реализации элементарного акта необходимо, чтобы одновременно с локализацией носителя произошла небольшая тепловая флуктуация, которая добавила бы необходимую для дефектообразования энергию.

Приципиальное значение имеют результаты, полученные при изучении допороговых радиационных дефектов в InSb [31]. Кристаллы InSb относятся к узкозонным полупроводникам, и оптические возбуждения не могут обеспечить энергетические условия, необходимые для дефектообразования. Поэтому в InSb наиболее вероятна реализация допорогового удара.

В этих экспериментах строго доказано, что радиационные эффекты не обусловлены процессами перезарядки в объеме или на поверхности. Образование ТД приводит к дезактивации ранее существовавших доноров и акцепторов (уменьшение N_d и N_a). Одновременно, но с меньшей скоростью вводятся дефекты с акцепторным уровнем $E_v + 17$ мэВ.

С точки зрения радиационной стойкости материалов при допороговых энергиях весьма интересны работы по фотохимическим реакциям (ФХР) в кристаллах CdS [16, 17]. Установлены следующие особенности ФХР [32]:

1. Протекание ФХР требует термической активации.
2. Концентрация образующихся центров в области 150—250 К при длительном освещении не зависит от температуры.
3. Образование новых центров происходит не в идеальной решетке.
4. Протекание ФХР требует присутствия одного из свободных носителей.

Здесь имеются в виду ФХР, приводящие к возникновению очувствляющих γ -центров рекомбинации и образованию новых центров прилипания.

При интерпретации этих результатов предполагается, что в исходном состоянии Γ -центр и мелкий донор объединены в донорно-акцепторную пару. В результате захвата свободной дырки происходит нейтрализация Γ -центра и исчезает кулоновское притяжение между этим центром и мелким донором (предположительно междоузельным атомом Cd). Далее, в процессе низкотемпературной миграции эти компоненты разделяются.

В диэлектриках время локализации и релаксации неравновесного заряда может достигать намного больших значений, чем в полупроводниках и металлах ($\tau = \epsilon/j$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость, j — проводимость). В этом случае должны быть ярче выражены допороговые механизмы дефектообразования.

Оценим возможность возникновения вдоль трека быстрой частицы положительно заряженных областей аксиальной симметрии, которые можно наблюдать при помощи электронного микроскопа [33]. Положительно заряженные области создают фокусирующие поля, искривляющие траекторию электронов:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \sqrt{\frac{V_2 + \varphi}{V_1 + \varphi}},$$

где α — угол падения электронного луча на границу, разделяющую области с потенциалами V_1 и V_2 ; β — угол преломления, $e\varphi$ — первоначальная кинетическая энергия электрона. Считая $V_1 \approx 0$, $V_2 \approx 2\mu \ln r$ ($r \approx 100 \text{ \AA}$ [34], $\mu = \sigma_i N_0$, $\sigma \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$), имеем $\alpha - \beta \approx 2''$, что соответствует линейным смещениям в несколько мкм и объясняет возможность получения изображения трека быстрой частицы в диэлектрике при помощи электронного микроскопа.

Важные результаты по наблюдению кулоновского взрыва в треках получены Гегузиным и др. [35]. Детальное изучение формирования и залечивания треков в неметаллических кристаллах показало, что эти процессы взаимно связаны и зависят от многих условий. В частности, отличаются своеобразием поверхностные треки (S -треки). Они бывают двух типов в зависимости от угла, под которым заряженная частица проникает в кристалл (под малым углом — S_i -треки, под прямым углом — S_n -треки).

В геометрии S_1 -трека наблюдаются три участка. Возникновение первого участка объясняется на основе предположения об ионном взрыве [33]. Второй (выпуклый) участок возникает при условии, что заряженная частица находится на глубине, не превосходящей ~ 30 А. Третий участок объясняется повышенной степенью дефектности в конце трека. Механизм ионного взрыва приводит к «двухзонной» структуре дефектной области, при помощи которой удается истолковать результаты по анизотропии скорости залечивания треков в слюдах.

Ударное дефектообразование, приводящее к хрупкому разрушению кристаллов, возможно при больших плотностях электронных возбуждений. При интерпретации экспериментальных результатов [36] важно отыскать первичный механизм возникновения напряженных областей, обеспечивающий условия трещинообразования.

Установлено, что в ЩГК маловероятными являются ударные ДМ, поэтому в таких системах неэффективны ионизационные механизмы дефектообразования. Однако ударные ДМ могут проявиться на поверхности ЩГК [37], что, по-видимому, наблюдалось в [38]. Методом дифракции медленных электронов изучалась чистая поверхность кристаллов. Специальные меры были приняты для предотвращения накопления поверхностного заряда. Значение коэффициента вторичной электронной эмиссии $\delta < 1$ наблюдалось при диссоциации кристаллов NaCl, вызванной облучением. В процессе электронного облучения на поверхности появлялся металлический Na.

Работами [39—42] показано, что ионизация подвалентных оболочек ЩГК не приводит к дефектообразованию. Имеется большой комплекс результатов, подтверждающих, что радиационные дефекты в ЩГК создаются за счет электронных возбуждений в оптической области.

Микроскопические механизмы дефектообразования находятся в стадии изучения. Есть, однако, целый ряд представлений, которые являются вполне достоверными [42]. К этим представлениям относится сам факт «распада оптических электронных возбуждений на дефекты структуры». В качестве первичных дефектов возникают F - и H -центры, которые (и это существенно) создаются по всей экситонной полосе. Указанные дефекты возникают и при рекомбинации электронов с V_A -центрами,

В [43] показано, что после появления в кристалле экситонов дефектообразование начинается с временем запаздывания $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ с и связано с преодолением барьера $\sim 1-2$ мэВ.

Энергетический анализ [42] привел к выводу, что безызлучательная аннигиляция экситона с образованием дефектов имеет место из таких возбужденных состояний, для которых адиабатический потенциал находится между энергиями нерелаксированного экситона и пары F - и H -центров. В [42] показано, что релаксация механизма $\text{ЭВ} \rightarrow \text{СА}$ требует участия электронных возбуждений, обеспечивающих в седловой точке D_{2n} -конфигурацию ядер.

Из всех описанных результатов следует, что для осуществления элементарного акта $\text{ЭВ} \rightarrow \text{СА}$ необходимо, чтобы время локализации электронного возбуждения $\tau_{\text{л}}$ превышало некоторую критическую величину. Оно должно быть достаточным для накопления определенного импульса при допороговом ударе и для адиабатического выхода атома в междоузлие в случае потенциального смещения.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что в ШГК $\tau_{\text{л}}$ подвалентных оболочек слишком мало, чтобы обеспечить ударное смещение в объеме, и достаточно для реализации допорогового удара на поверхности. В оптической области $\tau_{\text{л}} > T^*$, что определяет возможность потенциального смещения.

В полупроводниках величина $\tau_{\text{л}}$ для внутренних электронных оболочек обеспечивает допороговый удар. В случае оптических возбуждений $\tau_{\text{л}}$ слишком мало для реализации какого-либо из ДМ; $\tau_{\text{л}}$ электронных возбуждений становится достаточным для смещения атомов при их локализации на примесях и дефектах.

Для металлов можно говорить лишь об ударном варианте дефектообразования при ионизации внутренних оболочек с последующей оже-перезарядкой. Такой процесс в виде ЭИЭ наблюдался, по-видимому, в [38].

В [44] исследовались радиационные дефекты в поверхностных слоях Si при облучении нейтронами, протонами, электронами, рентгеновскими лучами, ионами В^+ и Р^+ МОП структур. Было установлено, что уровни дефектов вблизи поверхности одни и те же при воздействии жестких и допороговых излучений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования радиационных эффектов в полупроводниках позволили глубже заглянуть в микропроцессы образования и миграции дефектов кристаллической решетки. Многие выявившиеся закономерности носят достаточно общий характер, хотя в наиболее отчетливом виде проявились они при изучении радиационных процессов. Перестройки атомных конфигураций инициируются электронными возбуждениями в подавляющем большинстве случаев. Процессы ЭВ \rightarrow СА отличаются большой универсальностью.

Как было отмечено, упругие передачи энергии атомам в припороговой области приводят к возбужденным состояниям химических связей, обусловленным искажением геометрии кристалла и изменением характера гибридизации электронных состояний. Релаксация возбужденных состояний такого типа создает особые условия для образования и миграции дефектов.

Установлено, что при воздействии высокоэнергетических излучений на полупроводники всегда велик вклад низкоэнергетической компоненты, возникающей в результате последовательного размена энергии быстрой частицы в кристалле. Поэтому особый интерес представляет изучение непосредственного воздействия низкоэнергетических излучений на полупроводники. Это направление, связанное с различного типа допороговыми эффектами, получило широкое развитие. По-видимому, не исключается возможность того, что создание только допороговых дефектов приводит к специфической картине структурных нарушений, отражающей некое метастабильное состояние — промежуточный этап перед возникновением обычных точечных дефектов.

Несмотря на большой экспериментальный материал, описанный в литературе и, вероятно, в большой степени представленный в настоящей книге, многие результаты требуют дальнейшего уточнения, развития и проверки. Дальнейшие исследования допороговых эффектов безусловно необходимы для углубления наших представлений о процессах возникновения и эволюции простейших структурных нарушений в полупроводниках.

Новые сведения о механизмах атомных перестроек в алмазоподобных кристаллах могут быть получены путем квантовохимического моделирования динамики атомов. Квантовохимическое моделирование, обладая ограниченной точностью, позволяет получать важную качественную информацию о характере атомных перестроек и временной эволюции примесно-дефектных комплексов. Сочетание полуэмпирических методов квантовой химии с машинным моделированием динамики атомов повысило степень достоверности расчетных данных о параметрах точечных дефектов в алмазоподобных кристаллах. Получили объяснение различные экспериментальные результаты по низкотемпературной перестройке атомных конфигураций в полупроводниках. Но много еще предстоит выяснить. И этому будут способствовать новые теоретические и экспериментальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

К ПРЕДИСЛОВИЮ

1. *Вавилов В. С., Ухин Н. А.* Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах.— М.: Атомиздат, 1969.
2. *Динс Дж., Виньярд Дж.* Радиационные эффекты в твердых телах.— М.: ИЛ, 1960.
3. *Billington D. S., Crawford J. H.* Radiation Damage in Solids.— Princeton: Princeton Univ. Press, 1961.
4. *Конобеевский С. Т.* Действие облучения на материалы.— М.: Атомиздат, 1967.
5. *Varley J. H. O.*— J. Nucl. Energy, 1954, v. 1, p. 130; Nature, 1954, v. 174, p. 886.
6. *Лущик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А.*— УФН, 1977, т. 122, с. 223.
7. Радиационно-активируемые процессы в кремнии/Под ред. Ш. А. Вахидова.— Ташкент: Фан, 1977.
8. *Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.*— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, p. 11.
9. Физические процессы в облученных полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1977.
Вопросы радиационной технологии полупроводников/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1980.
10. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Радиационная физика полупроводников.— Киев: Наукова думка, 1979.
11. Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.— М.: Мир, 1975.

К ГЛАВЕ 1

1. *Френкель Я. И.* Введение в теорию металлов.— М.: Физматгиз, 1958.
2. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках.— Киев: Наукова думка, 1969.
3. *Винецкий В. Л., Чайка Г. Е.*— В кн.: Тез. докл. IX совещ. по теории полупроводников.— Тбилиси: Изд-во ТГУ, 1978, с. 84.
4. *Ясковец И. И.* Автореф. канд. дисс.— Киев, 1978.
5. *Каллуэй Дж.* Теория энергетической зонной структуры.— М.: Мир, 1969.

6. *Siman J. M.*—J. Phys. C: Sol. State Phys., 1971, v. 26, p. 3.
Займан Дж. Принципы теории твердого тела.— М.: Мир, 1974.
7. *Гурский Б. А., Гурский З. А.* Препринт ИТФ-75-58Р, ИТФ-75-120Р.— Киев, 1975.
8. *Pointer G. S., Ellis D. E., Lubinsky A. R.*—Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 3610.
9. *Roothaan C. C.*—Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69.
10. *Pople J. A., Nesbet R. K.*—J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 571.
11. *Wahl A. C., Das G.*—Adv. Quantum Chem., 1970, v. 5, p. 261.
12. *Segall B., Ham F. S.*—Math. in Comput. Phys., 1968, v. 8, p. 251.
13. *Collins T. S.* Int. J. Quant. Chem., 1971, № 5, p. 451.
14. *Abate E.*—Nuovo Cim., 1960, v. 16, p. 190.
Abbott J. A., Bolton H. C.—J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 762.
15. *Larkins F. P.*—J. Phys. and Chem. Solids, 1971, v. 32, p. 965.
16. *Хабердиццл В.* Строение материи и химическая связь.— М.: Мир, 1974.
17. *Boys S. F.*—Proc. Roy. Soc., 1950, v. A200, p. 542.
Жоголев Д. А.—В кн.: Физика молекул.— Киев: Наукова думка, 1975, с. 150.
18. *Эварестов Р. А., Петрашень М. И., Ледовская Е. М.*—В кн.: Физика молекул.— Киев: Наукова думка, 1975, с. 116.
19. *Redei L. B.*—Proc. Roy. Soc., 1962, v. A270, p. 383.
Король Э. Н., Толпыго К. Б.—ФТТ, 1963, т. 5, с. 2193.
20. *Толпыго К. Б.*—ФТТ, 1975, т. 17, с. 1769.
21. *Толпыго К. Б., Шаталов В. М.*—УФЖ, 1975, т. 20, с. 1476.
22. *Винецкий В. Л., Янчук В. А.*—В кн.: Тез. Криворожского семинара по вопросам применения ЭВМ в расчетах микродефектов в кристаллах.— Кривой Рог, 1975, с. 5.
23. *Кристофель Н. Н.* Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах.— М.: Наука, 1974.
24. *Coulson C. A., Kearsley M. J.*—Proc. Roy. Soc., 1957, v. A241, p. 433.
25. *Yamaguchi T. J.*—J. Phys. Jap., 1962, v. 17, p. 1359; 1963, v. 18, p. 368.
26. *Левин А. А.*—ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 1168.
Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.—ФТП, 1967, т. 1, с. 687.
Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела.— М.: Химия, 1975.
27. *Bassani F., Yoshimine M.*—Phys. Rev., 1963, v. 130, p. 20.
28. *Keown R.*—Phys. Rev., 1966, v. 150, p. 568.
29. *Herman F., Kotrum R. L.* Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State.— N. Y.—L.: Acad. Press, 1966.
30. *Herman F., Kotrum R. L.*—J. Phys. Soc. Jap., 1966, v. 21, p. 118.
31. *Euwena R. N., Collins T. C.*—Phys. Rev., 1967, v. 162, p. 710.
32. *Saslow W., Bergstresser T. K., Cohen M. L.*—Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 350.
33. *Jarlborg T., Arbman G.*—J. Phys. (France): Met. Phys., 1976, v. 6, p. 189.
34. *Зароченцев Е. В., Файн Е. Я.*—В кн.: Химическая связь в кристаллах и их физические свойства.— Минск: Наука и техника, т. II, 1976, с. 64.
35. *Ройцын А. Б.*—ФТП, 1974, т. 8, с. 116.

36. *Phillips J. C., Kleinman L.*—Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 287.
37. *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов.— М.: Мир, 1968.
38. *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала.— М.: Мир, 1973.
39. *Абаренков И. В., Heine V.*—Phil. Mag., 1964, v. 9, p. 451; 1965, v. 12, p. 529.
40. *Gourary B. S., Adrian F. L.*—Phys. Rev., 1957, v. 105, p. 1180.
Gourary B. S., Fein A. E.—J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 331.
Абаренков И. В.—В кн.: Физика примесных центров в кристаллах.— Таллин, 1972, с. 37.
41. *Kubler J. K., Friauf R. H.*—Phys. Rev., 1965, v. 140, p. 1742.
42. *Gloleann A.*—Rev. Roum. Phys., 1965, v. 10, pp. 371, 433, 741.
43. *Ning T. H., Sah C. T.*—Phys. Lett. A, 1971, v. 35, p. 238; Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 3482.
44. *Jaros M., Kostecky P.*—J. Phys. and Chem. Solids, 1969, v. 30, p. 497.
Jaros M.—Phys. Stat. Sol. (0), 1969, v. 36, p. 181.
45. *Soma T., Marita A.*—J. Phys. Soc. Jap., 1972, v. 32, p. 357.
Soma T., Sacki M., Morita A.—J. Phys. Soc. Jap., 1972, v. 35, p. 146.
Soma T.—J. Phys. C: Sol. State Phys., 1975, v. 8, p. 923.
46. *Bullet D. W.*—J. Phys. C: Sol. State Phys., 1975, v. 8, p. 3108.
47. *Slater J. C.*—Adv. Quantum Chem., 1972, v. 6, p. 35.
Johnson K. H.—Adv. Quantum Chem., 1973, v. 7, p. 143; J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3085.
Slater J. C., Jonson K. H.—Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 844.
48. *Messmer R. P.*—In: Proc. Int. Conf. on Defects in Semicond.—Friburg, 1974.
49. *Callaway J., Hughes A. J.*—Phys. Rev., 1967, v. 156, p. 860.
Singhal S. P.—Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 2497; 1972, v. 5, p. 4203.
Fock H.—Phys. Stat. Sol. (b), 1970, v. 47, p. 1573.
50. *Зейф А. И.*—В кн.: Элементарные физические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников.— Новосибирск: Наука, СО, 1975, с. 6.
51. *Дячкина М. Е.* Основы теории молекулярных орбиталей.— М.: Наука, 1975.
52. *Берсукер И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1976.
53. *Hoffman R.*—J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1397; 1964, v. 40, p. 2474.
54. *Mulliken R. S.*—J. Chem. Phys., 1949, v. 46, p. 497.
Ruedenberg R. J.—J. Chem. Phys., 1951, v. 49, p. 1433.
Berthier G., Lemaire H., Rassat A. et al.—Theor. Chim. Acta, 1965, v. 3, p. 213.
55. *Messmer R. P., Watkins G. D.*—Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 656.
56. *Messmer R. P., Watkins G. D.*—Phys. Rev. B, 1973, v. 7, p. 2568.
57. *Watkins G. D., Messmer R. P.*—In: Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids/Eds F. Herman, A. D. McLean, R. K. Nesbet.—N. Y.: Plenum Press, 1973, p. 133.

57. *Watkins G. D., Messmer R. P.*—Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 1244.
58. *Watkins G. D., Messmer R. P., Weigel C. et al.*—Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1573.
59. Proc. Santa Fe Conf. on Rad. Eff. in Semicond./Ed. L. Vook.—N. Y.: Plenum Press, 1968.
60. *Fan N. Y.*—In: Proc. of Rad. Eff. in Semicond./Eds J. W. Corbett, G. D. Watkins.—N. Y.: Gordon and Breach, 1971.
61. *Stoneham A. M.*—In: Rad. Dam. and Def. in Semicond./Ed. J. E. Whitthouse.—London Inst. of Phys., 1972.
62. *Davison S. D., Levine J. D.*—J. Phys. C: Sol. State Phys., 1970, v. 25, p. 67.
63. *Пека Г. П.* Физика поверхности полупроводников.—Киев: Изд-во КГУ, 1967.
64. *Черкашин А. Е.* Автореф. канд. дисс.—Новосибирск, 1971.
65. *Орлов А. Н.*—В кн.: Тез. Криворожского семинара по вопросам применения ЭВМ в расчетах микродефектов в кристаллах.—Кривой Рог, 1975, с. 7.
66. *Taloni A., Haneman D.*—Surf. Sci., 1968, v. 10, p. 115.
67. *Fletcher N. H., Adamson P. L.*—Phil. Mag., 1966, v. 14, № 7, p. 214.
68. *Johnson R. A.*—Phys. Rev. A, 1964, v. 34, p. 1329.
69. *Винъярд Дж.*—В кн.: Физика кристаллов с дефектами: Материалы школы по теории дефектов в кристаллах и радиационных нарушений.—Тбилиси, 1966, т. III.
70. *Beeler J. R.*—Adv. Mat. Res., 1970, v. 4, p. 295.
71. *Книжников Ю. Н.* Препринт ИАЭ-2353, 1974.
72. *Эрджинсой К.*—В кн.: Современная квантовая химия.—М.: Мир, 1968.
73. *Martin R. M.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 1, p. 4005.
74. *Girifalco L. A., Weiser V. G.*—Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 687.
75. *Torrens I. V.* Interatomic Potentials.—N. Y.—L.: Acad. Press, 1972.
76. *Свэлин Р.*—В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.—М.: Мир, 1975, гл. 2.
77. *Swalin R. A.*—J. Phys. and Chem. Solids, 1961, v. 18, p. 290.
78. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических решеток.—М.: ИЛ, 1958.
79. *Борн М., Генперт-Майер М.* Теория твердого тела.—М.—Л.: ОНТИ, 1938.
80. *Lowdin P. O.* A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals Thesis.—Uppsala, 1948.
81. *Milstein F.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 2, p. 155.
82. *Swalin R. A.*—Acta metal., 1959, v. 7, p. 736.
83. *Иенсен Л.*—В кн.: Современная квантовая химия.—М.: Мир, 1968.
84. *Lincoln R. C., Koliwad K. M., Ghate P. B.*—Phys. Rev., 1967, v. 157, p. 463.
85. *Искандерова З. А., Кис А. Е.*—ФТТ, 1973, т. 15, с. 2532.

К ГЛАВЕ 2

1. *Shewton P. G.* Diffusion in Solids.— N. Y., 1963.
2. *Меннинг Дж.* Диффузионная кинетика атомов в кристаллах.— М.: Мир, 1971.
3. *Болтакс Б. И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.— Л.: Наука, 1972.
4. *Инденбом В. Л., Орлов А. Н.*— Термически активированные процессы в кристаллах.— М.: Мир, 1973, с. 5.
5. *Vineyard G.*— J. Phys. and Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 121.
6. *Лифшиц И. М., Каганов М. И., Танаров Л. И.*— Атомная энергия, 1959, т. 6, с. 391.
7. *Динс Дж., Виньярд Дж.* Радиационные эффекты в твердых телах.— М.: ИЛ, 1960.
8. *Klontz E. E.*— Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 763; 1952, v. 86, p. 643.
9. *Loferski J. J., Rappoport P.*— Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 1861; 1955, v. 100, p. 1261.
10. *Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.*— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, p. 11.
11. *Коноплева Р. Ф., Литвинов В. Л., Ухин Н. А.* Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий.— М.: Атомиздат, 1971.
12. *Kohn W.*— Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 1409.
13. *Sosin A.*— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1698.
14. *Книжников Ю. Н.* Радиационная физика неметаллических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1971, с. 112.
15. *Кив А. Е., Соловьев В. Н.*— ФТП, 1977, т. 11, с. 1657.
16. *Кив А. Е., Умарова Ф. Т., Искандерова З. А.*— ФТП, 1970, т. 4, с. 1798.
17. *Watkins G. D.*— J. Phys. Soc Jap., 1963, v. 18, suppl. II, p. 22.
18. *Кив А. Е., Умарова Ф. Т.*— Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1964, № 4, с. 75.
19. *Смирнов Л. С.*— ФТТ, 1960, т. 3, с. 1669.
20. *Баранов А. И., Панов В. И., Смирнов Л. С., Соколов С. А.*— ФТП, 1972, т. 6, с. 2276.
21. *Corbett J. W., Bourgoin J. C., Weigel C.* Preprint № 12222, Albany.— N. Y., 1972.
22. *Белоус В. М.* Автореф. докт. дисс.— Тарту, 1971.
23. *Луцик Ч. Б., Витол П. К., Эланго М. А.*— УФН, 1977, т. 122, с. 223.
24. *Platzman R. L.*— In: Symposium on Radiobiology/Ed. J. J. Nickson.— N. Y., 1952, Ch. 7.
25. *Кив А. Е.*— В кн.: Подпороговые ударные механизмы: Материалы III зимней школы ЛФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе.— Л.: Наука, 1971.
26. *Weizer K.*— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1427.
27. *Кив А. Е., Умарова Ф. Т.*— ФТТ, 1967, т. 9, с. 2225.
28. *Кив А. Е., Стародубцев С. В.*— Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1963, № 5, с. 37.
29. *Кив А. Е., Малкин А. А., Янчук В. Я.*— ФТП, 1974, т. 8, с. 1194.
30. *Ватбунек W.*— Rev. Mod. Phys., 1972, v. 44, p. 716.

31. Кув А. Е., Соловьев В. И.— В кн.: Методические материалы по машинному моделированию дефектов в кристаллах.— Кривой Рог, 1978, с. 59.
32. Кув А. Е., Стыс Л. Е.— В кн.: Тез. Постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах.— Кривой Рог, 1977, с. 36.
33. Chadderton L. T., Morgan D. V., Torrains I.— Phys. Lett., 1966, v. 20, p. 329.
34. Varley J. H. O.— J. Nucl. Energy, 1954, v. 1, № 2, p. 130.
35. Кув А. Е., Малкин А. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1474.
36. Кув А. Е., Пскандерова З. А., Соловьев В. И.— ФТП, 1977, т. 11, с. 199.
37. Zener C. Imperfections in Nearly Perfect Crystals/Eds W. Shockley, J. H. Hollomon, R. Maurer, F. Seitz.— N. Y.: Wiley, 1952.
38. Girifalko L. A., Streetman J. R.— J. Phys. and Chem. Solids, 1958, v. 4, p. 182.
39. Kramers H.— Physica, 1940, v. 7, p. 284.
40. Wynblatt P.— Acta metal., 1967, v. 15, p. 1453.
41. Swalin R. A.— Acta metal., 1959, v. 7, p. 736.
42. Seeger A., Scholz A.— Phys. Stat. Sol., 1963, v. 3, p. 1480.
43. Schmidt G., Chik K. P., Seeger A.— In: Proc. Santa Fe Conf. on Rad. Eff. in Semicond./Ed. L. Vook.— N. Y.: Plenum Press, 1968, p. 60.
44. Bennmann K. H.— Phys. Rev. A, 1965, v. 137, p. 1497.
45. Bennemann K. H.— Phys. Rev. A, 1964, v. 133, p. 1045.
46. Swalin R. A.— J. Phys. and Chem. Solids, 1961, v. 18, p. 290.
47. Ху С.— В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.— М.: Мир, 1975, гл. 5.
48. Свэлин Р.— В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.— М.: Мир, 1975, гл. 2.
49. Mott N. F., Littleton M. J.— Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, p. 485.
50. Ленченко В. И.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 799.
Lang D. V., Kimerling L. C.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 248.
51. Оксенгендлер Б. Л.— В кн.: Прикладная ядерная физика: Материалы конференции молодых ученых, апрель 1971 г.— Ташкент: Фан, 1973, с. 221.
Оксенгендлер Б. Л., Юнусов М. С.— Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1974, № 1, с. 37.
Оксенгендлер Б. Л.— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 1215.
52. Спайс Дж. Химическая связь и строение.— М.: Мир, 1966.
Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников.— М.: Высшая школа, 1973.
53. Solt G., Kollar J.— Sol. State Commun., 1975, v. 16, p. 453.
54. Bellmonte L., Pryce M. H.— Proc. Phys. Soc. London, 1966, v. 89, p. 967.
55. Millea M. F.— J. Phys. and Chem. Solids, 1966, v. 27, p. 315.
56. Оксенгендлер Б. Л.— В кн.: Методы радиационных воздействий в исследовании твердых тел.— Ташкент: Фан, 1971, с. 16.
57. Guccione R., Tosi M. P., Asdente M. J.— J. Phys. and Chem. Solids, 1959, v. 10, p. 162.
58. Ребане Т. К. Вопросы квантовой теории атомов.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1970, с. 22.

59. *Никигин Е. Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах.— М.: Химия, 1970.
60. *Бальмаков М. Д.*— В кн.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников.— Новосибирск: Наука, СО, 1975, с. 46.
61. *Rice S. A.*— *Phys. Rev.*, 1958, v. 112, p. 804.
62. *Manley O. P.*— *J. Phys. and Chem. Solids*, 1960, v. 13, p. 314.
63. *Glyde H. R.*— *Rev. Mod. Phys.*, 1967, v. 39, p. 373.
64. *Franklin W.*— *J. Phys. and Chem. Solids*, 1967, v. 28, p. 829.
65. *Gosar P.*— *Nuovo Cim.*, 1964, v. 4, p. 781.
66. *Frank F. C., Turnbull D.*— *Phys. Rev.*, 1956, v. 104, p. 617.
67. *Millea H. F.*— *J. Phys. and Chem. Solids*, 1966, v. 27, p. 315.
68. *Messmer R. P., Watkins G. D.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 25, p. 656.
69. *Messmer R. P., Watkins G. D.*— *Phys. Rev. B*, 1973, v. 7, p. 2568.
70. *Watkins G. D., Messmer R. P.*— In: *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids*/Eds L. Herman, A. D. McLean, R. K. Nesbet.— N. Y., Plenum Press, 1973, p. 133.
71. *Watkins G. D., Messmer R. P.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 1244.
72. *Watkins G. D., Messmer R. P., Weigel C. et al.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 27, p. 1573.
73. *Абдуллаев А., Витовский Н. А., Машовец Т. В.*— ФТП, 1974, т. 8, с. 2203.
74. *Машовец Т. В.* Автореф. докт. дис.— Л., 1975.
75. *Cheng L. J., Corbett J. W.* Preprint № 12222, Albany.— N. Y., 1972.
76. *Андреев А. Ф., Луфшиц И. М.*— ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 2057.
77. *Григорьев В. Н., Ехельсон Б. Н., Михеев В. А.*— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 608.
78. *Андреев А. Ф., Мейрович А. Э.*— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 1559.
79. *Андреев А. Ф.*— УФН, 1976, т. 118, с. 251.
80. *Каган Ю. С., Клингер М. И.*— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 256.
81. *Klinger M. I.*— *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, 1973, v. 8, p. 2343.
82. *Кив А. Е., Умарова Ф. Т.*— В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1967, с. 32.
Кив А. Е.— В кн.: Тез. Всесоюз. совещ. по радиационной физике.— Минск, 1968, с. 16.
Кив А. Е., Умарова Ф. Т.— В кн.: Тез. докл. на II Всесоюз. симп. по процессам роста и синтеза кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука, СО, 1969, с. 130.
83. *Gibbons R.*— *J. Appl. Phys.*, 1973, v. 43, p. 3468.
84. *Фикс В. Б.* Ионная проводимость в металлах и полупроводниках.— М.: Наука, 1969.
85. *Адирович Э. И.*— ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 245.
86. *Trexell J. R., Chatterjee A. P., Watkins G. D., Kimerling L. C.*— *Phys. Rev.*, 1979, v. 19, p. 5336.
87. *Винецкий В. Л., Енгинзон И. Р., Холодарь Г. А.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 912.
88. *Hemment P. L. F., Stevens P. R. C.*— *J. Appl. Phys.*, 1969, v. 40, p. 4893.

К ГЛАВЕ 3

1. *Messmer R. P., Watkins G. D.*—Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 656; Rad. Eff., 1971, v. 9, p. 9.
2. *Roothaan C. C. J.*—Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69.
3. *Corbett J. W., Bourgoin J. C., Weigel C.* Preprint № 12222, Albany.—N. Y., 1972.
4. *Pearson R. G.*—J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, pp. 1252, 4947.
5. *Itoh N., Stoneham A. M., Harker A. H.*—J. Phys. Chem., 1977, v. 10, p. 4197.
6. *Оксенгендлер Б. Л., Юнусов М. С.*—Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1974, № 1, с. 37.
7. *Johnson K. H.*—Adv. Quantum Chem., 1973, v. 7, p. 143.
8. *Ellis D. E., Painter G. S.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 2, p. 2887.
9. *Гуцев Г. Л., Левин А. А.*—В кн.: Тез. Постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах.—Кривой Рог, 1977, с. 23.
10. *Sambe H., Felton R. H.*—J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1122.
11. *Кив А. Е., Стыс Л. А.*—В кн.: Тез. Постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах.—Кривой Рог, 1977, с. 36.
12. *Gartling B. G.*—J. Phys. C: Sol. State Phys., 1975, v. 8, p. 3171.
13. *Тележкин В. А., Толыго К. Б.*—В кн.: Тез. Постоянного семинара по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах.—Кривой Рог, 1977, с. 19.
14. *Толыго К. Б.*—В кн.: Тез. докл. семинара по моделированию дефектов в кристаллах.—Рига, 1980, с. 8.
15. *Искандерова З. А., Кив А. Е., Малкин А. А., Янчук В. А.*—ФТП, 1973, т. 7, с. 1755.
16. *Кив А. Е., Соловьев В. Н.*—ФТП, 1977, т. 11, с. 1657.
17. *Kiv A. E., Soloviev V. N., Stys L. E.*—In: Ion Beam Modification of Materials Int. Conf. abstract, N. Y., 1980, E29.
18. Физические процессы в облученных полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова.—Новосибирск: Наука, СО, 1977.
19. *Кив А. Е., Искандерова З. А.*—ФТП, 1975, т. 9, с. 325.
20. *Watkins G. D. et al.*—В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.—Киев: Наукова думка, 1979.
21. *Ху С.*—В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.—М.: Мир, 1975, с. 248.
22. *Cherki M., Kalma A. H.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 1, p. 647.
23. *Netange B., Cherki M., Baruch P.*—Appl. Phys. Lett., 1972, v. 20, p. 349.
24. *McDonald R. E., McNab T. K.*—Phys. Rev. B, 1976, v. 1, p. 647.
25. *Вавилов В. С., Глазман В. Б., Исаев Н. У. и др.*—ФТП, 1974, т. 8, с. 471.
26. *Мукашев Б. Н., Колодин Л. Г., Нусупов К. Х.*—ФТП, 1978, т. 12, с. 1174.
27. *Hofker W. K., Werner H. W. et al.*—In: Ion Implant. in Semicond. and Other Materials/Ed. B. L. Crowder.—N. Y.: Plenum Publ. Corp., 1974, p. 95.
28. *Wittmaak K., Maul J., Schulz F.*—Ibid., p. 104.

29. Crowder B. L., Ziegler J. F., Movehead F. F., Cole G. W.— Ibid., p. 15.
30. Tan S. J., Berry B. S., Frank W.— In: Ion Implant. in Semicond. and Other Materials.— N. Y.— L., 1973, p. 19.
31. Kimerling L. C., DeAngelis H. M., Diebold J. W.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1974, v. 19, p. 210.
32. Watkins G. D.— Phys. Rev. B, 1975, v. 12, p. 5824.
33. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов.— М.: Физматгиз, 1958.
34. Lomer W. M.— AERE Report, 1954, v. 10, p. 1540.
35. Gibbons J. F.— J. Appl. Phys., 1973, v. 43, p. 3468.
36. Damask A. C., Dienes G. J. Point Defects in Metals.— N. Y.— L., 1963.
37. Наси И. А., Марткоплишвили Г. Ф., Витинг И., Майсурадзе Н. А.— В кн.: Сообщения АН ГССР, 1973, т. 71, с. 329.
38. Kimerling L. C.— IEEE Trans. Nucl. Sci., 1976, v. NS-23, p. 6.
39. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В., Шейнман М. К.— ФТП, 1979, т. 13, с. 335.
40. Вахидов Ш. А., Ибрагимова М. Э., Каимов П. и др. Радиационные явления в некоторых лазерных кристаллах.— Ташкент: Фан, 1977.
41. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В., Шейнман М. К.— УФЖ, 1977, т. 22, с. 363.
42. Кошкин В. М.— ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 1323.
43. Лифшиц И. М., Каганов М. И., Танатаров А. П.— Атомная энергия, 1959, т. 6, с. 392.
44. Кие А. Е., Умарова Ф. Т.— ФТТ, 1967, т. 9, с. 2225.
45. Dettmann K., Leifried G., Schroeder K.— Phys. Stat. Sol., 1967, v. 22, p. 423.
46. Urban K., Seeger A.— Phil. Mag., 1974, v. 31, p. 1395.
47. Кошкин В. М.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 2857.
48. Френкель Я. И., Конторова Т. А.— ЖЭТФ, 1938, т. 8, с. 1340.
49. Инденбом В. Л.— Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, с. 489.
50. Жетбаева Н. П., Инденбом В. Л., Курсанов В. В., Чернои В. П.— Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, с. 1157.
51. Кие А. Е., Искандерова З. А.— ФТП, 1976, т. 10, с. 1984.
52. Оксенгендлер Б. Л.— В кн.: Прикладная ядерная физика: Материалы конференции молодых ученых, апрель 1971 г.— Ташкент: Фан, 1973, с. 221.
53. Bourgoin J. C., Corbett J.— Phys. Lett. A, 1972, v. 38, с. 135.
54. Weizer K.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1427.
55. Андреев А. Ф.— УФН, 1976, т. 118, с. 251.
56. Каган Ю., Клингер М. И.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 256.
57. Клингер М. И., Машовец Т. В.— В кн.: Материалы VIII зимней школы по физике полупроводников.— Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1977.
58. Оксенгендлер Б. Л.— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 1215.
59. Кие А. Е., Соловьев В. Н.— В кн.: Методические материалы по машинному моделированию дефектов в кристаллах.— Кривой Рог, 1978, с. 59.
60. Ленченко В. И.— ФТТ, 1969, т. 11, с. 799.

61. *Винецкий В. Л., Ерицян Г. Н., Конозенко П. Д., Старчик М. И.*—ФТП, 1968, т. 2, с. 1236.
62. *Уваров Е. Ф.* Автореф. канд. дисс.—М., 1974.
63. *Мукашев Б. Н.* Автореф. канд. дисс.—Алма-Ата, 1972.
64. *Винецкий В. Л., Данковский Ю. Ф., Конопляный В. В., Холодарь Г. А.*—ФТП, 1976, т. 10, с. 1712.
65. *Кив А. Е., Искандерова З. А., Соловьев В. Н.*—ФТП, 1977, т. 11, с. 199.
66. *Кив А. Е., Умарова Ф. Т., Искандерова З. А.*—ФТП, 1970, т. 4, с. 1798.
67. *Кив А. Е., Соловьев В. Н.*—ФТТ, 1980, т. 22, с. 2575.
68. *Ангонов-Романовский В. В.* Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров.—М.: Наука, 1966.
69. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Радиационная физика полупроводников.—Киев: Наукова думка, 1980.

К ГЛАВЕ 4

1. *Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, p. 11.
2. *Loferski J. J., Rappoport P.*—Phys. Rev., 1958, v. 111, p. 432.
3. *Loferski J. J., Giriat W., Kasai I., Flicker H.*—J. Electron., 1967, v. 1, № A19.
4. *McKay J. W., Klontz E. E., Gobeli G. W.*—Phys. Rev. Lett., 1959, v. 2, p. 146.
McKay J. W., Klontz E. E.—J. Appl. Phys., 1959, v. 3, p. 1269.
5. *Стародубцев С. В., Кив А. Е.*—ДАН АН УзССР, 1964, т. 8, с. 701.
Искандерова З. А., Кив А. Е.—ФТП, 1973, т. 7, с. 1755.
6. *Brown W. L., Augustyniak W. M.*—J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1300.
7. *Naber J. A., James H. M.*—Bull. Amer. Phys. Soc., 1961, v. 6, p. 303.
8. *Owens F. J.*—Rad. Eff., 1974, v. 21, p. 53.
9. *Dearnaley G.*—Appl. Phys. Lett., 1975, v. 26, p. 499.
10. *Naber J. A., James H. M.*—Bull. Amer. Phys. Soc., 1958, v. 3, p. 142.
11. *Chen Y., McKay J. W.*—Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 745.
12. *Hora V. N.*—Z. angew. Physik, 1962, v. 14, p. 9.
13. *Кривов М. А., Малахов С. В.*—В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.—Киев: Наукова думка, 1967, с. 150.
14. *Kreutz E. W.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 34, p. 489.
15. *Pinckley S., Hora V. N., Kelley J. C.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1979, v. 51, p. 419.
16. *Вологдин Э. Н., Жукова Г. А., Мордкович В. П.*—ФТП, 1972, т. 6, с. 1306; 1973, т. 7, с. 835.
17. *Климкова О. А., Ниязова О. Р., Умарова Ф. Т.*—В кн.: Докл. II Всесоюз. совещ. по диффузии в полупроводниках.—Горький, 1966, с. 29.
18. *Климкова О. А., Ниязова О. Р.*—В кн.: Физика электронно-дырочных переходов в полупроводниках.—Л.: Наука, 1969, с. 286.
19. *Тохиров К. Р.* Автореф. канд. дисс.—Ташкент, 1977.
20. *Гринштейн П. М., Петровский В. И., Фистуль В. И., Шумский М. Г.*—ФТП, 1974, т. 8, с. 2261.

20. *Машовец Т. В.* Автореф. докт. дисс.—Л., 1975.
21. *Зайковская М. А., Кив А. Е., Ниязова О. Р., Стародубцев С. В.*—ФТП, 1967, т. 1, с. 1131.
22. *Zaikovskaya M. A., Kiv A. E., Niyazova O. R.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1970, v. 3, p. 99.
23. *Zaikovskaya M. A., Kiv A. E., Niyazova O. R.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1971, v. 8, p. K133.
24. *Зайковская М. А., Кив А. Е., Ниязова О. Р.*—В кн.: Методы радиационных воздействий в исследовании твердых тел.—Ташкент: Фан, 1971, с. 32.
25. *Зайковская М. А.* Автореф. канд. дисс.—Алма-Ата, 1972.
26. *Зайковская М. А., Оксенгендлер Б. Л., Тохиров К. Р., Юнусов М. С.*—ФТП, 1976, т. 10, с. 37; Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 35, p. K145.
27. *Вавилов В. С., Зайковская М. А., Тохиров К. Р., Юнусов М. С.*—ФТП, 1976, т. 10, с. 214.
28. Радиационно-активируемые процессы в кремнии/Под ред. Ш. А. Вахидова.—Ташкент: Фан, 1977, с. 119.
29. *Канеев М. А., Койфман А. И., Ниязова О. Р.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1973, v. 18, p. K49.
30. *Шакиров У. А., Юнусов М. С.*—ФТП, 1977, т. 11, с. 1225.
31. *Мордкович В. И., Темпер Э. М.*—ФТП, 1969, т. 3, с. 440.
32. *Вавилов В. С., Ухин Н. А.* Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах.—М.: Атомиздат, 1969.
33. *Козозенко И. Д., Семенюк А. К., Хиерич В. И.* Радиационные эффекты в кремнии.—Киев: Наукова думка, 1974.
34. Физические процессы в облученных полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова.—Новосибирск: Наука, СО, 1977, с. 5.
35. *Cheng L. Z., Lori J.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 1, p. 1558.
36. *Кополева Р. Ф., Новиков С. Р., Рубинова Э. Э.*—ФТТ, 1966, т. 8, с. 321.
37. *Spear W. E.*—Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 362.
38. *Овсяк В. Н., Смирнов Л. С.*—ФТТ, 1964, т. 6, с. 3031.
Смирнов Л. С. Автореф. канд. дисс.—М., 1961.
39. *Аброян И. А., Цехновичер Л. А.*—ФТП, 1968, т. 2, с. 1221.
40. *Аброян И. А.*—УФН, 1971, т. 100, с. 15.
41. *Norris C. B.*—J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 4060.
Norris C. B., Brower K. L., Vook F. L.—Rad. Eff., 1973, v. 18, p. 65.
42. *Norris C. B., EerNisse E. P.*—J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 3876.
Norris C. B.—J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 3223.
43. *Joyce B. A., Neave J. H.*—Surf. Sci., 1973, v. 34, p. 401.
44. *Вавилов В. С., Вилтовкин С. И., Лютович А. И. и др.*—ФТТ, 1965, т. 7, с. 502.
45. *Боровский И. Б.* Физические основы рентгеноспектральных исследований.—М.: Изд-во МГУ, 1956.
46. *Pooley D.*—Proc. Phys. Soc., 1966, v. 87, p. 245.
47. *Alvarees Rivas J. A.*—J. Phys. C: Sol. State Phys., 1970, v. 3, p. 1442.
48. *Stein H. J.*—J. Appl. Phys., 1966, v. 77, p. 3382.
49. *Макаревич А. И., Райнес А. Ю., Курилович Н. Ф.*—В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.—Киев: Наукова думка, 1967, с. 122.

50. *Ниязова О. Р., Койфман А. И.* Обзор № 2050: ЦНИИ информации.— М., 1979.
51. *Ниязова О. Р.*— В кн.: Препринт КИЯИ-76-24.— Киев, 1976, с. 52.
52. *Ниязова О. Р., Климкова О. А.*— ФТТ, 1966, т. 8, с. 375.
Ниязова О. Р. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1960.
53. *Кив А. Е., Соловьев В. И.*— В кн.: Методические материалы по машинному моделированию дефектов в кристаллах.— Кривой Рог, 1978, с. 59.
54. *Кив А. Е., Мельник И. Г., Скорняков С. П., Якименко Г. Ф.*— ФТП, 1973, т. 7, с. 617.
55. *Папов В. Н., Смирнов Л. С.*— ФТП, 1973, т. 7, с. 212.
56. *Стародубцев С. В., Романов А. М.* Прохождение заряженных частиц через вещество.— Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1962.
57. *Varley J. H. O.*— Nature, 1954, v. 174, p. 886.
58. *Витовский Н. А., Машовец Т. В. и др.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 925.
59. *Вавилов В. С., Ок А. М., Чукичев М. В.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 645.

К ГЛАВЕ 5

1. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Кив А. Е.* Радиационные эффекты в сульфиде кадмия.— Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1963.
2. Действие излучения на полупроводники и изоляторы/Отв. ред. С. М. Рывкин.— М.: ИЛ, 1954.
3. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р.*— Изв. АН УзССР: Сер. физмат., 1959, № 3, с. 72; 1960, № 4, с. 92; ДАН УзССР, 1960, т. 8, с. 17.
4. *Ниязова О. Р.* Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1960.
5. *Кив А. Е.*— В кн.: Некоторые вопросы прикладной физики.— Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1960, с. 89.
6. *Kulr B. A., Kelley R. H.*— J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1057.
7. *Kulr B. A.*— Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 1865.
8. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А.*— ФТТ, 1967, т. 9, с. 872.
9. *Канеев М. А.* Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1969.
10. *Майнанова Х. Х.* Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1972.
11. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А., Койфман А. И.*— В кн.: Радиационные эффекты в твердых телах и жидкостях.— Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1967, сс. 43, 57.
12. *Канеев М. А., Ниязова О. Р., Стародубцев С. В.*— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 86.
13. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А.*— ФТТ, 1963, т. 5, с. 2731; В кн.: Радиационные эффекты в твердых телах.— Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1963, с. 141.
14. *Канеев М. А., Ниязова О. Р., Ниязов Х. Р.*— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 63.
Канеев М. А., Ниязова О. Р.— В кн.: Тез. докл. на II Всесоюз. симп. по процессам роста и синтеза кристаллов и пленок.— Новосибирск: Наука, СО, 1969, с. 122.
Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А.— В кн.: Тез. докл. на I Всесоюз. совещ. по диффузии в полупроводниках.— Л., 1964, с. 23.

15. Маннанова Х. Х., Ниязов Х. Р., Ниязова О. Р.— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 41.
16. Маннанова Х. Х., Ниязов Х. Р., Ниязова О. Р.— В кн.: Радиационные эффекты в полупроводниках.— Минск: Изд-во БГУ, 1972, с. 189; ФТП, 1971, т. 5, с. 275.
17. Маннанова Х. Х., Ниязов Х. Р.— В кн.: Методы радиационных воздействий в исследовании твердых тел.— Ташкент: Фан, 1974, с. 72.
18. Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, p. 11.
19. Woodbury H. H.— Phys. Rev. 2A, 1964, v. 134, p. 492.
20. Varley J. H. O.— Nature, 1954, v. 174, p. 886; J. Nucl. Energy, 1954, v. 1, p. 60.
21. Ниязов Х. Р.— В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.— Минск: Наука и техника, 1970, с. 181.
Ниязов Х. Р., Коломазов Р. У., Коршунова Г. Д.— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 113.
22. Канеев М. А., Мащенко В. Е., Ниязова О. Р.— ФТП, 1969, т. 3, с. 760.
23. Гросс Е. Ф., Крейнгольд Ф. Л., Мащенко В. Е. и др.— В кн.: Тез. докл. IV Координац. совещ. по радиационной физике неметаллических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1969, с. 25.
24. Басов Н. Г., Богданкевич О. В., Девягков А. Г.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 1588.
25. Вавилов В. С., Нолле Э. Л.— ДАН СССР, т. 165, с. 1.
26. Курбатов Л. Н., Кабанов А. П., Сигрянский В. В. и др.— ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 303.
27. Guillaume C. B., Debever J. M.— C. R. Acad. Sci., 1965, v. 261, p. 5428.
28. Fischer T., Bille J.— J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 3937.
29. Курбатов Л. Н., Гросс Е. Ф., Мащенко В. Е. и др.— ФТП, 1968, т. 2, с. 281.
30. Курбатов Л. Н., Мащенко В. Е., Мочалкин и др.— В кн.: Труды IX Межд. конф. по физике полупроводников.— М.: Наука, 1969, т. 1, с. 621.
31. Курбатов Л. Н., Мащенко В. Е., Мочалкин Н. Н.— Опт. и спектр. 1967, т. 22, с. 232.
32. Мащенко В. Е. Автореф. канд. дис.— М., 1969.
33. Канеев М. А., Мащенко В. Е., Ниязова О. Р.— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: 1969, с. 81.
34. Лейзеганг З. Электронная микроскопия.— М.: ИЛ, 1960.
35. König H., Helwig G.— Z. Physik, 1951, v. 129, p. 491.
36. Стоянова И. Г., Анашкин И. Ф. Физические основы методов просвечивающей электронной микроскопии.— М.: Наука, 1972.
37. Канеев М. А., Ниязова О. Р.— В кн.: Диффузионные процессы в полупроводниках.— Горький: Изд-во ГГУ, 1969, с. 122.
38. Канеев М. А., Ниязова О. Р., Салахитдинов А. Н.— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 96.

39. Прямые методы исследования дефектов в кристаллах.— М.: Мир, 1965.
40. *D'Aragona F. S., Delavignette P., Amelincka S.*— *Phys. Stat. Sol.*, 1966, v. 14, p. K115.
41. *Машовец Т. В.* Автореф. докт. дисс.— Л., 1975.
42. *Eisen F. H., Bicker P. W.*— *Phys. Rev.*, 1959, v. 115, p. 345.
43. *Eisen F. H.*— In: *Rad. Dam. in Semicond.*— Paris: Dunod, 1965, p. 163.
44. *Eisen F. H.*— In: *Rad. Eff. in Semicond./Eds. J. W. Corbett, G. D. Watkins.*— N. Y.: Gordon and Breach, 1971, p. 273.
45. *Arnold G. W., Vook F. L.*— *Phys. Rev. A*, 1965, v. 137, p. 1839.
46. *Kreutz E. W., Pagnia H., Waidelich W.*— *Phys. Stat. Sol.*, 1968, v. 27, p. K111.
47. *Kreutz E. W.*— *Z. angew. Physik*, 1969, v. 27, p. 244.
48. *Витовский Н. А., Вихлий Г. А., Галаванов В. В. и др.*— ФТП, 1969, т. 3, с. 132.
49. *Абдуллаев А. А., Витовский Н. А., Машовец Т. В., Морозов Ю. Г.*— ФТП, 1975, т. 9, с. 68.
Абдуллаев А. А. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1975.
50. *Витовский Н. А., Вихлий Г. А., Пелева В. С., Машовец Т. В.*— ФТП, 1971, т. 5, с. 1943.
Вихлий Г. А. Автореф. канд. дисс.— Киев, 1973.
51. *Абдуллаев А. А., Ланч М. Г., Машовец Т. В., Витовский Н. А.*— In: *Proc. Int. Conf. Lat. Def. in Semicond.*— London—Bristol, 1975, p. 346.
52. *Василов В. С., Ок А. М., Чукичев М. В.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 645.
53. *Кив А. Е., Малкин А. А., Янчук В. А.*— ФТП, 1974, т. 8, с. 1194.
54. *Белоусов В. М.*— Изв. вузов: Сер. физ., 1969, № 12, с. 7.
Белоусов В. М. Автореф. канд. дисс.— Одесса, 1972.
55. *Кузнецов А. С., Кильк А. В.*— ФТТ, 1975, т. 9, с. 607.
56. *Joshi N. W., Ballestero R.*— *Phys. Lett. A*, 1973, v. 43, p. 307.
57. *Ермолович И. Б., Корсунская Н. Е., Шейнкман М. К.*— ФТТ, 1967, т. 9, с. 2893; 1969, т. 11, с. 22.
58. *Маркевич И. В., Шейнкман М. К.*— ФТТ, 1970, т. 12, с. 3130; 1971, т. 13, сс. 1978, 1904.
59. *Бродин М. С., Давыдов Н. А., Шаблий И. Ю.*— ФТП, 1976, т. 10, с. 625.
60. *Романенко И. Л., Степаненко Э. С., Шаблий И. Ю.*— УФЖ, 1976, т. 21, с. 1381.
61. *Pabst H. J., Palmer D. W.*— In: *Proc. of the 5th Int. Conf. on Atom. Collis. in Sol.*— Gatlinburg: Plenum Pssess, 1973, p. 115.
62. *Pabst H. J., Palmer D. W.*— *Rad. Eff.*, 1974, v. 21, p. 135; 1975, v. 25, p. 279.
63. *Зырянов Г. К., Мацевич В. Г.*— Вестн. ЛГУ, 1973, вып. 10, с. 760.
64. *Зырянов Г. К., Арбузов С. Н.*— ФТП, 1975, т. 9, с. 2183.
Титов Л. А., Зырянов Г. К., Бурханов А. Г.— ФТП, 1978, т. 12, с. 2067.
65. *Ambridge T., Carter G.*— *Thin Sol. Films*, 1972, v. 10, p. 255.
66. *Beezhold W.*— *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1974, v. NS-21, p. 62; *Appl. Phys. Lett.*, 1974, v. 24, p. 540.
67. *Gvosdover R. S., Efremenkova V. M., Shelyakin L. B., Yurasova V. E.*— *Rad. Eff.*, 1976, v. 27, p. 237.
68. *Ефременкова В. Н.* Автореф. канд. дисс.— М., 1978.

69. *Komolova L. F., Efremenkova V. N., Saparin G. V.*— Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 35, p. K5.
70. *Еловигов С. С.* Автореф. канд. дисс.— М., 1974.
71. *Бабаев В. Г.* Автореф. канд. дисс.— М., 1977.
72. *Карлслюй Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел.— М.: Наука, 1964, с. 227.
73. *Oen O. S.*— In: Rad. Eff. in Semicond./Ed. F. L. Vook.— N. Y.: Plenum Press, 1968, p. 264.
74. *Витовский Н. А., Клиггер М. И., Машовец Т. В. и др.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 925.
75. *Ок А. М.* Автореф. канд. дисс.— М., 1979.

К ГЛАВЕ 6

1. *Динс Дж., Дамаск А.* Точечные дефекты в твердых телах.— М.: Мир, 1972.
2. *Копобеевский С. Т.* Действие облучения на материалы.— М.: Атомиздат, 1967.
3. *Болтакс Б. И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.— Л.: Наука, 1972.
Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.— М.: Мир, 1975.
4. *Быстров Л. Н.* Автореф. докт. дисс.— Киев, 1972.
5. *Шалаев А. М.* Радиационно-стимулированная диффузия в металлах.— М.: Мир, 1972.
6. *Данилин А. Б.*— Зарубежная электронная техника, 1974, т. 8, с. 31.
7. Дефекты структуры в полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1973, с. 201, 208.
8. Физические процессы в облученных полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1977.
Вопросы радиационной технологии полупроводников/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1980.
9. *Карманов В. Т.*— ФТП, 1977, т. 11, с. 1871.
Павлов П. В., Пашков В. И., Тетельбаум Д. И., Успенская Г. И.— В кн.: Материалы II Европейского конгресса.— Кестхей, Венгрия, 1974, с. 92.
Успенская Г. И. Автореф. канд. дисс.— Горький, 1976.
10. *Peterson N. L., Ogilvie R. E.*— Trans. Met. Soc. AIME, 1959, v. 215, p. 873.
11. *Baruch P., Constantin C., Pfister J. C., Saintesprit M. R.*— Disc. Faraday Soc., 1961, v. 31, p. 76.
Pfister J. C., Baruch P.— J. Phys. Soc. Jap., 1963, v. 18, p. 251; In: Proc. Rad. Damage in Semicond., Paris, 1963, p. 3, 43.
12. *Baruch P., Bouvatier M., Picard C. et al.*— J. Phys. (France) C5, 1973, v. 34, p. 161.
Baruch P., Monnier J., Blanchard B., Castaing C.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 26, p. 77; In: Ion Implant. in Semicond., Sci. and Tech./Ed. S. Namba.— N. Y.—L.: Plenum Press, 1975, p. 189; In: Lattice Defects in Semicond., Conf. Ser. № 23, Inst. of Phys., London — Bristol, 1975, p. 453.
13. *Miner R. L., Nelson D. G., Gibbons J. F.*— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 3468.

- Gibbons J. F.*—Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 49; J. Appl. Phys., 1973, v. 8, p. 3468.
- Beezhold W.*—Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 540.
14. *Kleinfelder W. J., Johnson W. S., Gibbons J. F.*—Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 597.
15. *Strack H.*—J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 2405; Research on the Influence of Surface Conditions of Diffusion in Si.—Contract № DA-04-200-ORD-1166 (X), 1964, p. 1.
16. *Nelson D. G., Gibbons J. F., Johnson W. S.*—Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, p. 246.
17. *Brelot A.*—In: Proc. Santa Fe Conf on Rad. Eff. in Semicond./Ed. F. L. Vook.—N. Y.: Plenum Press, 1968, p. 460.
Brelot A., Newman R. C.—In: Proc. Int. Conf. of Rad. Dam. and Def. in Semicond.—N. Y.: Plenum Press, 1972, p. 170.
18. *Saint Yves.*—J. Microsc. and Spectrosc. Electrons, 1977, v. 2, p. 89.
19. *Стась В. Ф., Смирнов Л. С.*—ФТП, 1979, т. 13, с. 456.
20. *Ohmura Y., Mimura S., Kanazawa M. et al.*—Rad. Eff., 1972, v. 15, p. 167.
21. *Болтакс Б. И., Савин Э. П.*—ФТП, 1970, т. 4, с. 567; 1971, т. 5, с. 1331.
22. *Hackler W. A., Kikuchi Ch.*—Nucl. Sci. and Engin., 1968, v. 31, p. 175.
23. *Вишневский Н. Н., Давыдов А. В.*—ФТТ, 1970, т. 12, с. 2476.
24. *Gamo K., Masuda K., Namba S. et al.*—Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 391; Jap. J. Appl. Phys., 1970, v. 9, p. 333; 1971, v. 10, p. 523.
25. *Doi A., Masuda K., Namba S. et al.*—Rad. Eff., 1970, v. 6, p. 115; Appl. Phys. Lett., 1970, v. 17, p. 391.
26. *Itoh T., Ohomari J.*—J. Appl. Phys., 1969, v. 41, p. 434.
27. *Igras E., Warminski T.*—Phys. Stat. Sol., 1967, v. 20, p. K5; 1968, v. 27, p. 67.
28. *Igras E., Przyborski W., Warminski T.*—Phys. Stat. Sol., 1969, v. 35, p. K107.
29. *Аракелян В. С., Спицын В. И.*—ДАН СССР, 1966, т. 170, с. 1352.
Спицын В. И., Громов В. В., Аракелян В. С., Лысенко Н. Г.—ДАН СССР, 1968, т. 182, с. 390.
Аракелян В. С.—Атомная техника за рубежом, 1969, с. 29.
Аракелян В. С., Спицын В. И.—ДАН СССР, 1973, т. 214, с. 1055.
30. *Дудко Г. В., Колгасев М. А., Пантелеев В. А.*—ФТТ, 1969, т. 11, с. 1356.
31. *Дудко Г. В., Марунина Н. Н., Сухов Г. В., Чередниченко Д. П.*—ФТТ, 1970, т. 12, с. 1292.
32. *Пантелеев В. А.*—ФТТ, 1965, т. 7, с. 922.
Пантелеев В. А., Барышев Р. С.—ФТТ, 1974, т. 16, с. 2670.
Пантелеев В. А.—В кн.: Диффузия в металлах и сплавах.—Тула, 1968, с. 99.
Пантелеев В. А., Стергов В. А.—В кн.: Диффузионные процессы в полупроводниках.—Горький, 1969, с. 115.
33. *Клоцман С. М.*—Автореф. докт. дисс.—Свердловск, 1969.

34. *McKay J. W., Klontz E. E., Gobeli G. W.*—Phys. Rev. Lett., 1959, v. 2, p. 146.
McKay J. W., Klontz E. E.—J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1269.
Jacobson R. L., Wehner G. K.—J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 2674.
35. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р.*—Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1959, № 3, с. 72; В кн.: Труды Ташкентской конф. по мирному использованию атомной энергии, 1961, т. 1, с. 155; Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1960, № 1, с. 40; 1960, № 4, с. 92; ДАН УзССР, 1960, № 8, с. 17.
36. *Ниязова О. Р.*—Автореф. канд. дисс.—Ташкент, 1960.
37. *Стародубцев С. В.* Полное собрание научных трудов.—Ташкент: Фан, 1971, т. IV.
38. *Kulr V. A., Kelley R. H.*—J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 1057; 1961, v. 32, p. 1290.
39. *Kulr V. A.*—Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 1865.
40. *Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А.*—ФТТ, 1963, т. 5, с. 2731; В кн.: Радиационные эффекты в твердых телах.—Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1963, с. 141; В кн.: Тез. докл. на I Всесоюз. совещ. по диффузии в полупроводниках.—Л., 1964, с. 22.
Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А.—ФТТ, 1967, т. 9, с. 872.
Стародубцев С. В., Ниязова О. Р., Канеев М. А., Койфман А. И.—В кн.: Радиационные эффекты в твердых телах и жидкостях.—Ташкент: Фан, 1967, с. 43, 57.
41. *Канеев М. А.*—ФТТ, 1968, т. 10, с. 922.
42. *Канеев М. А.* Автореф. канд. дисс.—Ташкент, 1969.
43. *Канеев М. А., Ниязова О. Р., Ниязов Х. Р.*—В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.—Ташкент: Фан, 1969, с. 63.
Канеев М. А., Ниязова О. Р.—В кн.: Диффузионные процессы в полупроводниках.—Горький, 1969, с. 122.
44. *Chen Y., Abraham M. M.*—Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, № 26, p. 1757.
Chen Y., Abraham M. M., Templeton L. C.—J. Amer. Ceramic Soc., 1977, v. 60, p. 101.
45. *Извозчиков В. А.*—Изв. вузов: Сер. физ., 1976, № 2, с. 146.
Извозчиков В. А., Лаптев В. В.—ФТТ, 1976, т. 18, с. 3726.
46. *Заитов Ф. А., Алексеев П. В., Поповян Г. Э.*—Неорганические материалы, 1971, т. 7, с. 145.
47. *Готлиб В. И., Кристансон Я. Ж., Шварц К. К., Эжманис Ю. А.*—В кн.: Радиационная физика.—Рига: Зинатне, 1973, с. 143.
Готлиб В. И. Автореф. канд. дисс.—Рига, 1972.
48. *Андроникашвили Э. Л., Цеццладзе Т. В., Емельянов К. А.*—В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.—Киев: Наукова думка, 1979, с. 68.
49. *Ниязова О. Р., Канеев М. А.*—В кн.: Тез. докл. на II Всесоюз. симп. по процессам роста и синтеза кристаллов и пленок.—Новосибирск: Наука, СО, 1969, с. 122.

- Канеев М. А., Ниязова О. Р., Салахитдинов А. Н.*— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 96.
- Канеев М. А., Ниязова О. Р., Салахитдинов А. Н., Стародубцев С. В.*— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 89.
50. *Койфман А. П., Ниязова О. Р.*— В кн.: Методы радиационных воздействий в исследовании твердых тел.— Ташкент: Фан, 1971, с. 52; В кн.: Радиационные эффекты в полупроводниках.— Минск: Изд-во БГУ, 1972, с. 62.
51. *Boisser-Chermette M.*— In: Thesis Universite de Lyon, 1974. *Adda Y., Beyeler M., Brebec G.*— Thin Sol. Films, 1975, v. 25, p. 107.
52. *Нистирюк И. В., Серегин П. П.*— ФТП, 1976, т. 8, с. 1170.
53. *Schmidt P. F.*— Appl. Phys. Lett., 1966, v. 8, p. 264. *Schmidt P. F., McCaughan D. V., Kushner R. A.*— Proc. IEEE, 1974, v. 9, p. 1220.
54. *Beniere F., Agrawal V. K.*— J. Phys. Lett., 1978, v. 39, p. 257.
55. *Oldham W. G.*— Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, p. 505.
56. Радиационно-активационные процессы в кремнии/Отв. ред. М. С. Юнусов.— Ташкент: Фан, 1977.
57. *Белоусов В. М.*— Изв. вузов: Сер. физ., 1969, № 4, с. 158; 1969, № 1, с. 7; 1969, № 5, с. 128. *Белоусов В. М.* Автореф. канд. дисс.— Одесса, 1972.
58. *Nemoto K.*— Denki Kagaku Oyohi Butsuri Kagaku, 1972, v. 40, p. 376.
59. *Ермагов С. Е., Цхай В. А., Токжигитов К.*— В кн.: Воздействие понижающего излучения на гетерогенные системы.— М.: Наука, 1976, с. 70.
60. *Garland J. K., Schroeder J. W.*— J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 2277.
61. *Куриц М. И., Мальцев Г. И., Кошелев Ф. П. и др.*— Изв. вузов: Сер. физ., 1977, т. 13, с. 122.
62. *Багданова Е. А., Колбановский Ю. А., Надыкто Б. Т.*— В кн.: Воздействие понижающего излучения на гетерогенные системы.— М.: Наука, 1976, с. 17.
63. *Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Ефременкова В. М., Сапарин Г. В.*— Изв. АН СССР: Сер. физ., 1977, т. 41, с. 933. *Ефременкова В. М.* Автореф. канд. дисс.— М., 1977.
64. *Григорьев А. Н., Дикий Н. П., Матяш П. П. и др.*— ФТП, 1975, т. 9, с. 1147.
65. *Armitage S. A.*— J. Phys. D: Appl. Phys., 1975, v. 8, p. 2034. *Eldrige G., Chernow F., Ruse G.*— J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 3858.
66. *Engel P. F., Chernow F.*— In: Ion Implant. in Semicond. Sci. and Tech./Ed. S. Namba.— N. Y.— L.: Plenum Press, 1975, p. 267.
67. *Paurat J. L., Bensahel D., Katircioglu B. et al.*— Rad. Eff., 1976, v. 30, p. 107.
68. *Nishi H., Sakurai T., Akamatsu T., Furuya T.*— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, № 6, p. 337.
69. *Wagh A. G., Sarma N., Sood D. K.*— In: Proc. Nucl. Phys. and Sol. State Phys., 1973, v. 15B, p. 521.

70. Hart R. R., Dunlap H. L., Marsh O. J.—J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 5, p. 1947.
71. Itoh T., Inada T., Kanekawa K.—Appl. Phys. Lett., 1968, v. 12, p. 244.
72. Bower R. W., Baron R., Mayer J. W., Marsh O. J.—Appl. Phys. Lett., 1966, v. 9, p. 203.
73. Maby E. W.—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 830; Jap. J. Appl. Phys., 1979, v. 18, p. 647.
74. Васильев М. А., Ковалев Г. Г., Косячков А. А. и др.—В кн.: Вторичная ионная и ионно-фотонная эмиссия.— Харьков, 1980, с. 37.
Луалиш С., Баруш П., Лукас К. и др.—В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.— Киев: Наукова думка, 1979, с. 12.
75. McCaughan D. V., Kushner R. A., Murphy V. T. et al.—IEEE Trans. Nucl. Sci., 1972, NS-19, p. 249; Phys. Rev. Lett., 1973, v. 30, p. 614; Appl. Phys. Lett., 1979, v. 35, p. 403.
Beezhold W.—Appl. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 540; IEEE Trans. Nucl. Sci., 1974, v. NS-21, p. 62.
76. Meyer O., Mayer J. W.—J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 4166.
Мустафин Т. Н., Попов В. П., Серяпин В. Г.—В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.— Киев: Наукова думка, 1979, с. 55.
77. Williams R.—J. Vac. Sci. and Tech., 1974, v. 11, p. 1025.
Williams R., Woods M. H.—J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 695.
Topich J. A.—J. Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 968.
78. Sigmon T. W., Chu W. K., Müller H. M., Mayer J. W.—In: Ion Implant. in Semicond. Sci. and Tech. Ed. S. Namba.— N. Y.—L.: Plenum Press, 1975, p. 633.
79. Chu W. K., Müller H. M., Mayer J. W.—Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 297.
80. Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.—Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, p. 11.
Schmidt P. F., McCaughan D. V., Kushner R. A.—Proc. IEEE, 1974, v. 62, p. 1220.
Cheng Li-Jen, Corbett J. W.—Proc. IEEE, 1974, v. 62, p. 1208.
81. Babaev V. G., Bykov J. V., Guseva M. B.—Thin Sol. Films, 1977, v. 38, p. 1.
Бабаев В. Г. Автореф. канд. дисс.— М., 1977.
82. Jacobson R. L., Wehner G. K.—J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 2674.
83. Маннанова Х. Х., Ниязов Х. Р., Ниязова О. Р.—В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 41; ФТП, 1971, т. 5, с. 275.
Канеев М. А., Маннанова Х. Х., Ниязов Х. Р., Ниязова О. Р.—В кн.: Радиационные эффекты в полупроводниках.— Минск: Изд-во БГУ, 1972, с. 181.
84. Маннанова Х. Х. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1972.
85. Блаунштейн И. М., Ленченко В. М.—В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 47.

86. Стародубцев С. В., Михаэлян В. И.— В кн.: Радиационные эффекты в твердых телах.— Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1963, с. 32.
87. Жиц М. М., Климкова О. А., Ниязова О. Р., Попов Н. В.— В кн.: Методы радиационных воздействий в исследовании твердых тел.— Ташкент: Фан, 1971, с. 117.
Zhits M. M., Klimkova O. A., Niyazova O. R., Popov N. V.— Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 10, p. K23.
88. Акурнеков Н., Районов Ю. А., Лютович А. С. и др.— Изв. АН КазССР: Сер. Физ.-мат., 1975, № 2, сс. 17, 21.
89. Fowkes F. M., Witherall F. E.— IEEE Trans. Nucl. Sci., 1974, v. NS-21, p. 67.
90. Repace J. L.— IEEE Trans. Electron. Devic., 1978, v. ED-25, p. 492.
91. Emmett P. H., Livingston P., Zeldes H., Kokes R. J.— J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 921.
Brandt W. W.— J. Nucl. Mater., 1975, v. 57, p. 212.
92. Туликс Ю. Е., Лея Г. В., Гоголиб В. И. и др.— Ученые записки Латв. ГУ, 1972, с. 5.
93. Серяпин В. Г., Серяпина Н. В., Смирнов Л. С. и др.— ФТП, 1973, т. 7, с. 183.
94. Biersack J. P., Fink D.— In: Ion Implant. in Semicond. Sci. and Tech./Ed. S. Namba.— N. Y.—L.: Plenum Press, 1975, p. 211.
95. Saidon D., Hoshi A., Itoh T.— J. Phys. Soc. Jap., 1975, v. 39, p. 49.
96. Kobayakawa M., Tanemura S., Niwa H., Saitoh K.— J. Appl. Phys., 1976, v. 15, p. 2233.
Lodding A.— J. Microsc. et Spectrosc. Electron., 1977, v. 2, p. 91.
97. Igras E.— Bull. Wojsk. Akad. Tech., 1975, v. 24, p. 47; Thin Sol. Films, 1976, v. 34, p. 124.
98. Choudhury A., Palmer D. W., Amsel G. et al.— Sol. State Commun., 1965, v. 3, p. 119.
Palmer D. W.— Nucle. Instr. and Methods, 1965, v. 38, p. 187.
99. Sosin A.— In: Proc. of the 27-th Annual Symposium of frequency control.— New Jersey, 1973, p. 136.
100. Маннанова Х. Х., Ниязов Х. Р.— В кн.: Методы радиационных воздействий в исследовании твердых тел.— Ташкент: Фан, 1971, с. 72.
101. Витовский Н. А., Вихлий Г. А., Машовец Т. В.— ФТП, 1972, т. 6, с. 1995.
102. Абдуллаев А. А., Витовский Н. А., Машовец Т. В. и др.— ФТП, 1974, т. 8, с. 1049; 1975, т. 9, с. 68.
Абдуллаев А. А. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1975.
103. Климкова О. А., Ниязова О. Р.— Phys. Stat. Sol. (a), 1970, v. 3, p. K93; Климкова О. А., Ниязова О. Р.— ФТТ, 1970, т. 12, с. 2199.
104. Климкова О. А., Ниязова О. Р.— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 28.
Климкова О. А., Койфман А. И., Ниязова О. Р.— В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1971, т. III, ч. 2, с. 185.

- Климкова О. А., Ниязова О. Р.*— В кн.: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по глубоким центрам в полупроводниках.— Одесса: Изд-во ОГУ, 1972.
- Зайковская М. А., Климкова О. А., Коифман А. И., Ниязова О. Р.*— В кн.: Дефекты структуры в полупроводниках.— Новосибирск: Наука, СО, 1973, с. 239.
105. *Анненков Ю. М., Галанов Ю. И., Франгульян Т. С.* Статья деп. в ВИНТИ— М., Рег. № 1424-75.
106. *Dubinina E. M., Elovikov S. S., Novojilov V. F.*— *Thin Sol. Films*, 1976, v. 37, p. 7.
Еловилов С. С. Автореф. канд. дисс.— М., 1974.
107. *Urban K., Seeger A.*— *Phil. Mag.*, 1975, v. 30, № 6, p. 1395.
108. *Канеев М. А., Мащенко В. Е., Ниязова О. Р.*— В кн.: Радиационно-стимулированные процессы в твердых телах.— Ташкент: Фан, 1969, с. 89; ФТП, 1969, т. 3, с. 760.
109. *Зырянов Г. К., Мацевич В. Г.*— Вестн. ЛГУ, 1973, т. 10, с. 66; ФТП, 1975, т. 9, с. 2183.
110. *Janssen A. P.*— *Surf. Sci.*, 1975, v. 52, p. 230.
111. *Vassamillet L. F., Caldwell V. E.*— *J. Appl. Phys.*, 1969, v. 40, p. 1637.
112. *McCaughan D. V., Kushner R. A.*— *Proc. IEEE*, 1974, v. 62, p. 63.
113. *Chou N. J., Osburn C. M., Meulen J. Y., Hammer R.*— *Appl. Phys. Lett.*, 1973, v. 22, p. 380.
Hughes H. L., Baxter R. D., Phillips B.— *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1972, v. NS-19, p. 256.
114. *Chen Y., McKay J. W.*— *Phys. Rev.*, 1968, v. 167, p. 745.
115. *Зайковская М. А., Климкова О. А., Ниязова О. Р.*— ФТП, 1971, т. 5, с. 911.
Канеев М. А., Коифман А. И., Ниязова О. Р.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1973, v. 18, p. K49.
116. *Наумова В. П., Черноус П. П.* Обзор: Зарубежная электронная техника, ЦНИИ Электроника.— М., 1974.
117. *Гинздер А. В., Яворский А. Д., Фридкин В. М.*— Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 22.
Биленко Д. И., Галишникова Ю. Н., Евелева Т. С.— В кн.: Физика полупроводников и полупроводниковая электроника.— Саратов, 1973, т. 1, с. 71.
118. *Басов Н. Г., Беленов Э. М. и др.*— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 22, с. 221.
Галкин А. Э., Петров Т. Т., Болдырева О. М.— Кристаллография, 1976, т. 21, с. 225.
119. *Азимов С. А., Муминов Р. А., Нигманов О.*— Гелиотехника, 1974, с. 33.
120. *Кастальский А. А., Шлимак П. С., Гаджиев А. Р.*— ФТП, 1973, т. 7, с. 1020.
Патент США, № 3, 498, класс 148-186, 1970.
Патент США, № 3, 542, 608, класс 148-186, 1970.
Болтакс В. И., Копорова Л. Ф., Малкович Р. Ш.— ФТП, 1975, т. 9, с. 1203.
121. *Загоруйко Ю. А., Тиман Б. Л., Файнер М. Ш.*— ФТП, 1978, т. 12, с. 669.
122. *Бродин М. С., Давыдов Н. А., Шаблей Ю. И.*— ФТП, 1976, т. 10, с. 625.

- Романенко И. Л., Степанченко Э. С., Шаблей Ю. И.*—УФЖ, 1976, т. 21, с. 1381.
123. *Watkins G. D.*—Phys. Rev. 1975, v. 12, p. 5824; 1976, v. 13, p. 2511.
124. *Matsuoka Y., Usami A.*—J. Nucl. Sci. and Techn., 1974, v. 11, p. 112.
White C. W., Narayan J., Appleton B. R., Wilson S. R.—J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 2967.
125. *Кив А. Е., Мельник Н. Г., Скорняков С. П., Якименко Г. Ф.*—ФТП, 1973, т. 7, с. 617.
126. *Jordan A. S., Ralston J. M.*—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 4518.
127. *Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф.*—ФТТ, 1966, с. 571.
Петров В. В., Крючин А. А.—ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 326.
Süptitz P., Titov J., Lebedev E. A., Willert I.—Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 31, p. 31.
128. *Yamamoto Y., Iton I., Hirose Y., Hirose H.*—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3603.
Yoshikawa A., Ochi O., Nagai H., Mizushima Y.—Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 677.
Kasai M., Hajimoto Y.—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3954.
129. *Андреев А. М., Ганин В. М., Коломиец В. Т. и др.*—Письма в ЖЭТФ, 1975, с. 578.
130. *Болгакс Б. И., Городецкий С. М., Джафаров Т. Д. и др.*—ФТТ, 1971, т. 13, с. 3420.
131. *Зюзь Л. Н., Кив А. Е., Ниязова О. Р., Умарова Ф. Т.*—Письма в ЖЭТФ, 1970, т. 12, с. 213; 1973, т. 17, с. 230.
132. *Афанасьев В. Н., Тугуров Ю. Ф., Филимончев П. И.*—Изв. АН СССР: Сер. неорган. материалы, 1974, т. 10, с. 1926.
133. *Korsunskaya N. E., Markevich I. V., Sheinkman M. K.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1966, v. 13, p. 25.
134. *Ермолович И. Б., Корсунская Н. Е., Шейнкман М. К.*—ФТТ, 1967, с. 2893.
Маркевич И. В., Шейнкман М. К.—ФТТ, 1970, т. 12, с. 3130; 1971, т. 17, с. 1978; ФТП, 1971, т. 5, с. 1904.
135. *Копоженко И. Д., Винецкий В. Л., Варенцов М. Д. и др.*—В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.—Минск: Наука и техника, 1970, с. 22.
136. *Gvosdover R. S., Efremenkova V. M., Shelyakin L. B., Yurasova V. E.*—Rad. Eff., 1976, v. 27, p. 237.
Komolova L. F., Efremenkova V. M., Saparin G. V.—Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 35, p. 1444.
137. *Малкович Р. Ш., Нистирюк И. В.*—Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 3; ФТТ, 1974, т. 16, с. 3192; 1975, т. 17, с. 2415.
Дидик В. А., Малкович Р. Ш.—ФТТ, 1977, т. 19, с. 1825.
138. *Cheng L. J., Suli M., Kowall J. P. et al.*—Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 38, p. 324.
139. *Masters B. J.*—In: Proc. Silicon Dev. Process/Ed. C. P. Marsden.—Washington—Paris, 1970, p. 132.
140. *Климкова О. А., Ниязова О. Р., Умарова Ф. Т.*—В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по диффузии в полупроводниках.—Горький, 1966, с. 29.

- Климкова О. А., Ниязова О. Р.*— В кн.: Физика электронно-дырочных переходов и полупроводниковых приборов.— Л.: Наука, 1969, с. 286.
141. *Maesawa S.*— J. Phys. Soc. Jap., 1962, v. 17, p. 1592.
142. *Койфман А. И., Ниязова О. Р.*— ФТП, 1972, т. 6, с. 757.
Koifman A. I., Niyazova O. R.— Phys. Stat. Sol. (a), 1972, v. 10, p. 59.
Койфман А. И. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1973.
143. *Тейлор Д.* Нейтронное излучение и активационный анализ.— М.: Атомиздат, 1965.
Кузнецов Р. А. Активационный анализ.— М.: Атомиздат, 1974.
144. *Юнусов М. С., Наркулов А. Н., Койфман А. И.*— В кн.: Структура и свойства облученных материалов.— Ташкент: Фан, 1975, с. 73.
Котов Б. А., Юнусов М. С., Шакиров У. А.— ФТП, 1976, т. 10, с. 2047.
Koifman A. I., Narkulov A. N., Yunusov M. S.— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 31, p. K172; 1976, v. 38, p. 439; 1976, v. 37, p. 681.
Шакиров У. А., Юнусов М. С.— ФТП, 1977, т. 7, с. 1225.
Шакиров У. А. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1978.
145. *Аброян И. А., Цехновичер Л. А.*— ФТП, 1968, т. 2, с. 1221.
Joyce V. A., Neave J. H.— Surf. Sci., 1973, v. 34, p. 401.
Kreutz E. W.— Phys. Stat. Sol. (a), 1976, v. 34, p. 489.
146. *Климкова О. А.* Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1972.
147. *Сирота Н. Н., Бржезинский В. А., Дюков В. Г. и др.*— Вестн. АН БССР: Сер. физ.-мат., 1966, с. 106.
148. *Вавилов В. С., Ухин Н. А.* Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах.— М.: Атомиздат, 1969.
149. *Козозенко И. Д., Семенюк А. К., Хирвич В. И.* Радиационные эффекты в кремнии.— Киев: Наукова думка, 1974.
150. *Болтакс Б. И., Боходырханов М. К., Городецкий С. М., Куликов Г. С.* Компенсированный кремний.— М.: Наука, 1972.
151. *Бологов В. В., Васильев А. В., Смирнов Л. С.*— ФТП, 1974, т. 9, с. 1275.
Дефекты структуры в полупроводниках.— Новосибирск: Наука, СО, 1973, с. 208.
152. *Motta N., Taniguchi H., Ura M., Ogawa T.*— J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sci. and Tech., 1978, v. 125, p. 963.
Seidel T. E., Meek R. L., Cullis G.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 600.
Cagnina S. F.— J. Electrochem. Soc., 1969, v. 166, p. 498.
Губенко А. Я., Шмелев Ю. И.— Изв. АН СССР: Сер. неорг. материалы, 1971, № 7, с. 731.
Brown M., Jones C. L., Willoughby A. F.— Sol. State Electron., 1975, v. 18, p. 763.
Chou S. L., Gibbons J. F.— J. Appl. Phys., 1975, v. 46, p. 1197.
Малкович Р. Ш., Покоева В. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 2606.
Wilcox W. R., Chapelle T. J.— J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 240.
Yoshida M., Saito K.— Jap. Appl. Phys., 1970, v. 9, p. 1217.
153. *Matsukawa T., Shimizu R., Harada K., Kato T.*— J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 733.

154. *Пиязова О. Р., Койфман А. И.* Обзор № 2050: ЦНИИ информации.— М., 1979.
155. *Болтакс Б. И., Дидик В. А., Малкович Р. Ш.*— В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.— Киев: Наукова думка, 1979, с. 53.
156. *Пиязова О. Р.*— В кн.: Физические процессы в кристаллах с дефектами.— Киев, 1972, с. 47; Тез. докл. на Объединенной выездной сессии научных советов.— Киев. Препринт КИЯИ-76-24, 1976, с. 52.
157. *Struthers J. D.*— *J. Appl. Phys.*, 1956, v. 27, p. 1560; 1957, v. 28, p. 516.
Madams C. J., Morgan D. V., Howes M. J.— *J. Appl. Phys.*, 1974, v. 45, p. 5038.
Nakashima K., Iwami M., Hiraki A.— *Thin Sol. Films*, 1975, v. 25, p. 423.
158. *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Миронов А. Г.* Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках.— М.: Наука, 1972.
159. *Музюкин Л. П., Мурыгин В. И., Сандаевская И. А., Стафеев В. И.*— ФТП, 1970, т. 4, с. 1801.
160. *Берковский Ф. М., Касымова Р. С.*— Радиотехн. и электрон., 1964, т. 9, с. 899.
Берковский Ф. М., Касымова Р. С., Рывкин С. М.— В кн.: Физика $p-n$ -переходов.— Рига: Зинатне, 1966, с. 41.
Касымова Р. С. Автореф. канд. дисс.— Л., 1967.
161. *Сопряков В. И., Юхневич А. В., Янченко А. М.*— В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1971, т. III, ч. 2, с. 193.
162. *Лагыйшев А. В., Стельмах В. Ф., Ткачев В. Д., Урепов В. И.*— ФТП, 1970, т. 4, с. 1529.
Булгаков Ю. В., Разумовский С. М.— В кн.: Радиационные дефекты в полупроводниках.— Минск: Изд-во БГУ, 1972, с. 211.
Николаевский И. Ф., Щуренков В. В.— ФТП, 1973, т. 7, с. 2265.
163. *Bourgoin J., Corbett J. W.*— *Phys. Lett. A*, 1972, v. 38, p. 135.
Kimerling L. C.— *Sol. State Electron.*, 1978, v. 21, p. 1391.
164. *Kokado H., Shimizu I., Inone E.*— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1976, v. 20, p. 131.
165. *Болтакс Б. И., Джафаров Т. Д., Кудоярова В. Х. и др.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 41.
166. *Biktimirova V. H., Boltaks B. I., Borisova Z. U. et al.*— In: *Int. Conf. Amorph. and Liquid Semicond./Ed. V. T. Kolomietz.*— Leningrad: Nauka, 1976, p. 269.
Физика тонких пленок.— М.: 1973, т. VI, с. 20.
Заможский В. Д., Лузин А. Н., Шмелев В.— Химия и жизнь, 1976, № 5, с. 15.
Юнг Л. Анодные окисные пленки.— Л.: Энергия, 1967.
167. *Крижорян Е.*— В кн.: Монокристаллические пленки.— М.: Мир, 1966, с. 145.
168. *Хруц Б. И., Агашкова Н. Н.*— Физ. и хим. обработки материалов, 1975, № 5, с. 67.

169. *Винецкий В. Л., Холодарь Г. А.* Радиационная физика проводников.— Киев: Наукова думка, 1979, гл. V.
170. *Suski J., Kruniski J., Rzewuski H. et al.*— Rad. Eff., 1976, v. 30, p. 125; 1978, v. 35, p. 13.
171. *Lang D. V., Kimerling L. C., Leung S. Y.*— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 3587.
172. *Lee D. H., Hart R. R., Kiewit D. A., March O. J.*— Phys. Stat. Sol. (a), 1973, v. 15, p. 645.
173. *Лабунюв В. А., Борисенко В. Е.*— ФТП. 1979, т. 13, с. 604.
174. *Nachring F. K.*— Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 44, p. K141.
175. *Fischer G., Carter G., Webb R.*— Rad. Eff., 1978, v. 38, p. 41.
176. *Лабунюв В. А., Борисенко В. Е., Ухов В. А.*— Электронная техника: Сер. 6, 1977, № 11, с. 72.
177. *Лабунюв В. А., Борисенко В. Е.*— В кн.: Тез. докл. Всесоюз. конф.— Ашхабад, 1977. с. 80.
178. *Gregory B. L.*— J. Appl. Phys., 1965, v. 35, p. 3765.
Watkins G. D.— J. Phys. Soc. Jap., 1963, v. 18, suppl., p. 25.
Stein H. J.— J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 3382; Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 801; IEEE Trans. Nucl. Sci., 1968, v. NS-15, p. 69; In: Proc. of Rad. Eff. in Semicond./Eds. J. W. Corbett., G. D. Watkins.— N. Y.: Gordon and Breach, 1971, p. 125.
McKay J. W., Klontz E. E.— In: Proc. Santa Fe Conf. on Rad. Eff. in Semicond./Ed. L. Vook.— N. Y.: Plenum Press, 1968, p. 175.
Vook F. V., Stein H. J.— Ibid, p. 99.
179. *Ворожейкина Л. Ф., Иштханишвили Д. Д., Политов Н. Г., Кварадзе В. Г.*— Изв. АН СССР: Сер. физ., 1965, т. 25, с. 75.
180. *Будылин Б. В., Воробьев А. А.* Действие излучений на ионные структуры.— М.: Госатомиздат, 1962.
181. *Вавилов В. С., Ок А. М., Чукичев М. В.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 645.
Ок А. М. Автореф. канд. дисс.— М., 1979.
182. *Гуро Г. М., Калюжная Г. А., Мамедов Т. С., Шелепин Л. А.*— Труды ФИАН СССР, 1980, т. 124, с. 127.

К ГЛАВЕ 7

1. Легирование полупроводников ионным внедрением/Под ред. В. С. Вавилова, В. М. Гусева.— М.: Мир, 1971.
2. Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972.
3. Ионная имплантация. Труды 2-го Советско-американского семинара (Пушино, июль 1979 г.).— Новосибирск: Наука, СО, 1980.
4. *Бредов М. М., Коноплева Р. Ф., Регель А. Р.*— ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 69.
5. *Shockley W.* Патент США № 2787 564, класс 148-1, 5, 1954.
6. *Майер Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж.* Ионное внедрение в полупроводники/Под ред. В. М. Гусева.— М.: Мир, 1973.
7. *Lindhard J., Scharff M., Schiott H.*— Mat. Fys. Med. Dansk. Vid. Selsk., 1963, v. 33, p. 14.
8. *Lindhard J., Nielsen V., Scharff M., Thomsen P.*— Mat. Fys. Med. Dansk. Vid. Selsk., 1963, v. 33, p. 10.
9. *Кумахов М. А., Каперов Ф. Ф.* Энергетические потери и пробеги ионов в твердых телах.— Минск: Изд-во БГУ, 1979.

10. *Johnson W., Gibbons J.* Projected Range Statistics in Semiconductors.— USA: Stanford University, 1969.
11. *Stark F.*— Z. Physik, 1912, v. 13, p. 585.
12. *Линдхард Н.*— УФН, 1969, т. 99, с. 249.
13. *Томсон М. У.*— УФН, 1969, т. 99, с. 297.
14. *Тулинов А. Ф.*— УФН, 1965, т. 87, с. 585.
15. *Аброян И. А.*— УФН, 1971, т. 100, с. 15.
16. *Болтакс Б. И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках.— Л.: Наука, 1972.
17. *Гусев В. М., Титов В. В. и др.*— ФТТ, 1965, т. 7, с. 2077.
18. *Piercy G., Brown F., Davies J. et al.*— Phys. Rev. Lett., 1963, v. 10, p. 399.
19. *Ryssel H., Ruge I.*— In: Ionenimplantation.— Stuttgart: Teubner, 1978, S. 104.
20. *Вавилов В. С.*— J. Electron., 1967, v. 2, p. 145.
21. *Кумахов М. А., Муралев В. А.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 63.
22. *Vook F.*— In: Ion Implant. in Semicond.— Jap. Sol. for Promot. of Science, 1972.
23. *Brower K.*— Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 1968.
24. *Stein H.*— Rad. Eff., 1970, v. 6, p. 19.
25. *Баранова Е. К.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький, 1972, с. 71.
26. *EerNisse E.*— Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 581.
27. *Crowder B., Tittle R.*— Rad. Eff., 1970, v. 6, p. 63.
28. *Stern F.*— Phys. Rev. B, 1971, v. 3, p. 2636.
29. *Brodsky M., Kaplan D., Ziegler J.*— In: Proc. 2nd Conf. on Semicond. Phys.— Warshaw: PWN, 1972, p. 529.
30. *Crowder B.*— Appl. Phys. Lett., 1970, v. 16, p. 205.
31. Физические процессы в облученных полупроводниках/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1977.
32. *Павлов П. В.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 100.
33. *Павлов П. В., Тетельбаум Д. И.*— ДАН СССР, 1967, т. 175, с. 823.
34. *Morehead F., Crowder B.*— Rad. Eff., 1970, v. 6, p. 27.
35. *Vook F., Stein H.*— Rad. Eff., 1969, v. 2, p. 23.
36. *Gisen F., Welch B.*— Rad. Eff., 1971, v. 7, p. 143.
37. *Crowder B.*— J. Electrochem. Soc., 1971, v. 110, p. 143.
38. *Гусева М. И., Александрия Б. В.*— ЖТФ, 1961, т. 31, с. 867.
39. *Городецкий А. Е. и др.*— ФТП, 1968, т. 2, с. 136.
40. *Strong H., Chrenko R.*— J. Phys. and Chem., 1971, v. 75, p. 1830.
41. *Parsons J.*— Phil. Mag., 1965, v. 12, p. 1159.
42. *Качурин Г. А., Нудаев Е. В., Конышев В. В.*— ФТП, 1978, т. 12, с. 2062.
43. *Городецкий А. Е., Качурин Г. А., Смирнов Л. С.*— ФТП, 1968, т. 2, № 7, с. 927.
44. *Лифшиц И. М.*— Атомная энергия, 1959, т. 6, с. 391.
45. *Bradley R.*— J. Colloid. Sci., 1960, v. 15, p. 525.
46. *Aizenberg S., Chabot R.*— J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 2953.
47. *Esaki L.*— In: Proc. 2nd Conf. on Semicond. Phys.— Warshaw: PWN, 1972, p. 431.

48. *Крузе Т. А.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький, 1972, с. 173.
49. *Павлов П. В.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 169.
50. *Akimchenko I. P., Kiseleva K. V., Krasnopevtsev V. V. et al.*— *Rad. Eff.*, 1977, v. 33, p. 75.
51. Вопросы радиационной технологии полупроводников/Под ред. Л. С. Смирнова.— Новосибирск: Наука, СО, 1980, гл. 5—8.
52. *Proc. 8th Int. Conf. Amorph. and Liquid Semicond.*— Amsterdam, 1980, v. 1.
53. *McCaldin J.*— *J. Phys. and Chem. Solids*, 1965, v. 26, p. 1119.
54. *Anderson W.*— *Sol. State Electron.*, 1968, v. 11, p. 481.
55. *Токума Т.*— In: *Proc. IBMM (abstract)*.— Albany.— N. Y., 1980.
56. *Павлов П. В., Тетенбаум Д. И., Зорин Е. И.*— ДАН СССР, 1965, т. 163, с. 1128.
57. *McCaldin J., Widmer A.*— *J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, p. 1985.
58. *Bertolotti M., Vitali G.*— In: *Proc. Int. Conf. on Rad. Eff.*— London, 1979, p. 454.
White C. W., Christie W. H., Pronko P. P. et al.— In: *Proc. 1st Conf. on Ion Beam Modif. of Materials.*— Budapest, 1979, с. 839.
59. *Вавилов В. С., Коорова Е. А.*— УФН, 1976, т. 118, с. 610.
60. *Custers J. F. H.*— *Physica*, 1959, v. 18, p. 489.
61. *Huggins C., Cannon P.*— *Nature*, 1962, v. 194, p. 829.
62. *Верещагин Л. Ф., Слесарев В. Н.*— ДАН СССР, 1970, т. 192, с. 1015.
63. *Chrenko R.*— *Nature*, 1971, v. 229, p. 165.
64. *Дерягин Б. В., Федосеев Д. В.*— *Природа*, 1970, № 9, с. 29.
65. *Антоненко А. Х.*— ФТП, 1976, т. 10, с. 139.
66. *Wentorf R., Darrow K.*— *Phys. Rev.*, 1965, v. 137, p. 1614.
67. *Marquardt R. J.*— *Rad. Eff.*, 1974, v. 23, p. 135.
68. *Вавилов В. С., Гукасян М. А. и др.*— ФТП, 1972, т. 6, с. 858.
69. *Заолокин Б. В., Кацауров Л. Н., Краснопевцев В. В. и др.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 47.
70. *Chernow F.*— *J. Appl. Phys. Lett.*, 1968, v. 12, p. 339.
71. *Chernow F.*— In: *Ion Implant. in Semicond.*— *Jap. Sol. for Promot. of Science*, 1972.
72. *Краснопевцев В. В., Вавилов В. С., Милютин Ю. В., Чан Ким Лой.*— В кн.: Краткие сообщения по физике.— М.: ФИАН, 1972, № 10, с. 54.
73. *Агринская Н. Б., Аркадьева Е. Н., Гусева М. И. и др.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 227.
74. *Георгобиани А. Н., Котляревский М. Б., Злобин В. Н. и др.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 231.
75. Оптические свойства соединений A_3B_5 /Под ред. Е. Ф. Гросса.— М.: Мир, 1970.
76. *Алферов Ж. И.*— УФН, 1972, т. 108, с. 596.
77. *Зелевинская Б. М., Качурин Г. А., Смирнов Л. С.*— В кн.: Физические основы ионно-лучевого легирования/Под ред. П. В. Павлова.— Горький: Изд-во ГГУ, 1972, с. 219.

78. *Foyt A.*— *J. Appl. Phys. Lett.*, 1969, v. 14, p. 372.
79. *Aukerman L.*— *J. Appl. Phys.*, 1963, v. 23, p. 3590.
80. *Gamo K., Aoki K. et al.*— *Jap. J. Appl. Phys.*, 1971, v. 10, p. 1118.
81. *Бредов М.М.*— *ЖТФ*, 1955, т. 25, с. 2104.
Балабанова Л. А., Бредов М. М.— *ЖТФ*, 1957, т. 27, с. 1401.
82. *Блинов Л. М., Вавилов В. С. и др.*— *ФТП*, 1967, т. 1, с. 1351.
83. *Хайбуллин И. Б., Качурин Г. А.*— В кн.: *Труды Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.*— Киев: Наукова думка, 1980.
84. *Бертолотти М.*— В кн.: *Труды Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.*— Киев: Наукова думка, 1980, с. 172.
85. *Ионная имплантация.* Труды 2-го Советско-американского семинара.— Новосибирск: Наука, СО, 1980.
86. *Искандерова З. А., Кив А. Е., Малкин А. А., Янчук В. А.*— *ФТП*, 1973, т. 7, с. 1755.
87. *Епифанов М. С., Галкин Г. Н. и др.*— *ЖФТП*, 1976, т. 10, с. 889.
88. *Bourgoin J. C., Corbett J. W.*— *Rad. Eff.*, 1978, v. 36, p. 15.
89. *Kimerling L.*— *Sol. State Electron.*, 1978, v. 21, p. 1391.
90. *Иванов Л. И., Никифоров Ю. П., Янушкевич В. А.*— *ЖЭТФ*, т. 67, 1974, с. 148.
91. *Ван Вехтен Дж.*— В кн.: *Труды Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.*— Киев: Наукова думка, 1980.
92. *Романов С. И. и др.*— В кн.: *Труды Межд. конф. по обработке материалов ионными пучками.*— Будапешт, 1979.
93. *Narayan J.*— *J. Appl. Phys.*, 1978, v. 49, № 7, p. 312.
94. *Bertolotti M., Vitali G.*— *J. Appl. Phys.*, 1979, v. 50, № 1, p. 259.
95. *Штырков Е. И. и др.*— В кн.: *Труды Межд. раб. совещ. по полному легированию полупроводников.*— Будапешт, 1975, с. 212, 246.
96. *Khaibullin J. B.*— *Rad. Eff.*, 1978, v. 36, p. 225.
97. *Schulz M.*— *Appl. Phys.*, 1974, v. 4, p. 91.
98. *Wittmaack K., Schulz M., Hietel B.*— In: *Ion Implant. in Semicond.*/Ed. S. Namba.— N. Y., 1975.
99. *Машкова Е. С., Молчанов В. А.* Рассеяние ионов средних энергий поверхностями твердых тел.— М.: Атомиздат, 1980.

К ГЛАВЕ 8

1. *Ниязова О. Р., Койфман А. И.* Обзор № 2050: ЦНИИ информации.— М., 1979.
2. *Труды Всесоюз. совещ. по исследованию GaAs.*— Томск, 1978.
3. *Птащенко А. А.*— В кн.: *Труды Всесоюз. совещ. по исследованию GaAs.*— Томск, 1978, с. 27.
4. *Вишняков А. С., Завадский В. П., Ковалев И. К.*— В кн.: *Труды Всесоюз. совещ. по исследованию GaAs.*— Томск, 1978, с. 34.
5. *Янушкевич В. А.*— *Физ. и хим. обработки материалов*, 1979, № 2, с. 47.
6. *Золотухин А. Л., Иванов Л. И., Милевский Л. С. и др.*— *Квант. электрон.*, 1975, т. 2, с. 417.
7. *Дегтяр И. Я., Иванов Л. И., Карлов Н. В. и др.*— *Квант. электрон.*, 1976, т. 3, с. 844.

8. Kochler J. S.— Rad. Eff., 1976, v. 30, p. 186.
9. Иванов Л. П., Никифоров Ю. П., Янушкевич В. А.— ЖЭТФ, 1974, т. 67, с. 417.
10. Полянинов А. В., Гуров К. П., Янушкевич В. А.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 617.
11. Мезох Э. П., Иванов Л. П., Янушкевич В. А., Добычина Л. Д.— Физ. и хим. обработки материалов, 1973, т. 5, № 10, с. 1012.
12. Рейнольдс Ф. Х.— ТИИЭР, 1974, т. 62, с. 105.
13. Frank R., McTigue L., Provence R.— In: Proc. 26th Electron. Components Conf.— San Francisco, 1960, p. 263.
14. Brown R. R.— Preprint the Comp. Seattle.— Washington, 1967.
15. Койфман А. П. Автореф. канд. дисс.— Ташкент, 1974.
16. Шейнкман М. К. Автореф. докт. дисс.— Киев, 1968.
17. Корсунская Н. Е., Маркевич И. В., Торчинская Т. В., Шейнкман М. К.— Радиотехн. и электрон., 1979, т. 24, с. 830.
18. Грабчук В. П., Кулемин А. В.— Акуст. ж., 1976, т. 22, с. 838.
19. Gold R. D., Weisberg T. R.— Sol. State Electron., 1964, v. 7, p. 811.
Kimerling L. C.— IEEE Trans. Nucl. Sci., 1976, v. NS-23, p. 1497.
20. Vavilov V. S., Kiv A. E., Niyazova O. R.— Phys. Stat. Sol. (a), 1975, v. 32, p. 11.
21. Машовец Т. В., Емцев В. В. и др.— ФТП, 1974, т. 8, с. 96, 1162.
22. Ху С.— В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках/Под ред. Д. Шоу.— М.: Мир, 1975, с. 248.
23. Кив А. Е., Мельник И. Г. и др.— ФТП, т. 7, 1973.
24. Аброян И. А., Цехновичер Л. А.— ФТП, 1968, т. 2, с. 1221.
25. Norris C. B.— J. Appl. Phys., 1972, v. 43, p. 4060.
26. Naber J. A., James H. M.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1958, v. 3, p. 142; 1961, v. 6, p. 303.
27. Chen Y., McKay J. W.— Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 475.
28. Cheng L. J., Corbett J. W.— Preprint № 12222, Albany— N. Y., 1972.
29. Schmidt P.— Preprint № 12222, Albany— N. Y., 1972.
30. Винецкий В. Л.— ФТТ, 1968, т. 9, с. 515.
31. Машовец Т. В. Автореф. докт. дисс.— Л., 1975.
32. Шейнкман М. К. и др.— Изв. АН СССР, 1976, т. 40, с. 2296.
33. Кив А. Е., Стародубцев С. В.— Изв. АН УзССР: Сер. физ.-мат., 1963, № 3, с. 13.
34. Вяземский В. О., Ломоносов И. И. и др. Сцинтилляционный метод радиометрии.— М.: Госатомиздат, 1961.
35. Воробьева И. В., Гегузин Я. Е.— УФЖ, 1972, т. 17, с. 1369.
36. Вайсбурд Д. И.— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 64.
37. Кив А. Е., Малкин А. А.— ФТТ, 1976, т. 18, с. 1474.
38. Trillat J., Sella K.— C. R. Acad. Sci., 1967, v. 264, p. B741.
39. Луцкич Ч. Б.— В сб.: Труды ИФАН ЭССР, 1972, т. 39, с. 81.
40. Эланго М. А.— В сб.: Труды ИФАН ЭССР, 1974, т. 42, с. 175.
41. Эланго М. А.— В сб.: Труды ИФАН ЭССР, 1975, т. 43, с. 63.
42. Эланго М. А.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 2356.
43. Williams R. T., Faust W. L., Bradford J. N.— In: Proc. Int. Conf. of Color Centres in Ionic Crystals.— Sendai, 1974.
44. Мордкович В. Н., Темпер Е. М.— ФТП, 1969, т. 3, с. 440.
45. Кив А. Е., Соловьев В. Н.— ФТТ, 1980, т. 22, с. 2575.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

К настоящему времени накопилось много экспериментальных данных и выработались определенные представления об активационных процессах в поверхностных слоях неметаллических твердых тел, связанных с электронными переходами. Сюда относятся эмиссионные процессы [1, 2], фазовые превращения при имплантации ионов (гл. 7), радиационное дефектообразование в пограничных слоях [1], эпитаксиальное паразитивание, стимулированное облучением (гл. 6). Этот круг явлений особенно интересен с точки зрения технологии электронных приборов и их устойчивости относительно дестабилизирующих факторов.

Так, в [1] рассмотрены особенности образования радиационных дефектов у поверхности кремния, покрытой пленкой диэлектрика. Методом измерения $C - V$ -характеристик структур $Si-SiO_2$ в диапазоне температур 80—300 К изучались закономерности возникновения и свойства дефектов, образующихся у поверхности Si под действием различных видов излучения (рентгеновского, электронов, гамма-нейтронного и других). Оказалось, что эффекты у поверхности отличаются рядом особенностей.

1. Во всех случаях поверхностные слои более подвержены радиационным изменениям.

2. У поверхности возникают специфические дефекты, иногда отсутствующие в объеме.

3. Дефекты одинаковой природы менее стабильны, если они локализованы у поверхности.

Установлено также, что дефектообразование в поверхностном слое существенно зависит от механических напряжений в системе. Изменяя знак и величину напряжений, можно воздействовать на скорость генерации дефектов. С другой стороны, накопление дефектов у поверхности полупроводника приводит к уменьшению напряжений поверхностного слоя Si. Поля напряжений не менее чем на два порядка увеличивают длину пробега вакансий.

В ряде работ [2, 3] описаны экспериментальные результаты по эмиссии ионов в результате изменения электронных состояний поверхности. Сюда относятся электронно-ионная эмиссия (ЭИЭ), ионное распыление и другие процессы. В качестве примера можно привести данные по воздействию на ШГК электронов с энергией 500 эВ [4]. Коэффициент распыления достигает 100 и выше. Это необъяснимо с точки зрения упругих столкновений, так как максимальная энергия, передаваемая поверхностным атомам, не пре-

вышает 0,02 эВ. Оценки показывают, что тепловые эффекты также не объясняют высокий уровень распыления.

Высокие коэффициенты распыления (100 и выше) наблюдались и в других случаях [5]: He^+ (300 кэВ) \rightarrow KCl и H^+ (300 кэВ) \rightarrow KCl, что можно связать с перестройками в электронной подсистеме. Для объяснения полного распыления была предложена модель «кулоновского взрыва» [6].

В [7] обсуждена схема реализации допорогового удара на поверхности ШГК. Рассматривается поверхность ПГК, ограниченная плоскостью {100}. Ионизованный атом галогена (АГ) берется в следующих конфигурациях: 1) АГ в первом слое; 2) АГ во втором слое; 3) АГ, сорбированный в нулевом слое; 4) АГ в первом слое; на нем сорбирован атом металла (АМ), расположенный в нулевом слое. Рассчитывается модель, представляющая собой полусферу из 500 атомов.

При решении задачи в случаях 2) и 4) достаточно рассмотреть движение двух атомов: ионизованного АГ и АМ, лежащего (2) в первом слое либо (4) — в нулевом. В случаях 1) и 3) движется только АГ. Движение других атомов решетки практически не отражается на эмиссии внешнего атома. Однако суммирование при вычислении сил распространяется на все атомы кластера.

Потенциал i -го атома в случае невозбужденного состояния кристалла [8]:

$$V_i = \sum_{j=1}^N \left(\frac{\pm e^2}{r_{ij}} + \frac{\lambda}{r_{ij}^2} \right). \quad (\text{Д.1})$$

Для рассматриваемого атома 0:

$$V_0 = - \left(\frac{e^2 \alpha_0}{R_0} - \frac{\lambda A_{n0}}{R_0^n} \right), \quad (\text{Д.2})$$

$\alpha_0 = \sum_j (\pm P_{0j})$, P_{0j} — обратное расстояние между 0- и j -м атомами (в единицах R_0),

$$A_{n0} = \sum_j P_{0j}^n,$$

$$n = \left(1 - \frac{V_0 R_0}{e^2 \alpha_0} \right)^{-1}, \quad (\text{Д.3})$$

$$\lambda = \frac{\alpha_0 e^2 R_0^{n-1}}{n A_{n0}}. \quad (\text{Д.3}')$$

При L -кратной ионизации 0-го АГ формула (2) переписывается в виде

$$V_0^L = - \left(\frac{(1-L) e^2 \alpha_0}{R_0} - \frac{\lambda' A'_{n0}}{R_0^n} \right), \quad (\text{Д.4})$$

где λ' , n' и A'_{n0} — новые значения констант с учетом ионизации 0-го АГ.

Добавка к энергии соседнего i -го иона дается выражением

$$\Delta V_{0i} = \pm \frac{Le^2}{R_0} P_{0i} + \left(\frac{\lambda'}{R_0^{n'}} P_{0i}^{n'} - \frac{\lambda}{R_0^n} P_{0i}^n \right). \quad (Д.5)$$

Рассматриваются следующие этапы перезарядки:

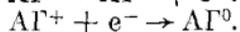
I. Ионизация подвалентной оболочки (нейтрализация АГ):



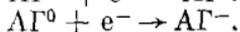
II. Оже-ионизация АГ⁰:



III. Релаксация АГ⁺:



IV. Окончательная релаксация:



Для разных этапов перезарядки в процессе расчета учитывались следующие потенциалы:

I этап. В предположении, что ионизация только снимает кулоновское взаимодействие, имеем

$$V_0^I = \frac{\lambda A_{n0}}{R_0^n}, \quad (Д.6)$$

$$\Delta V_{0i}^I = \pm \frac{e^2}{R} P_{0i}. \quad (Д.6')$$

II этап. Учитывая только электростатическое взаимодействие АГ с решеткой (второй член в (4) и (5) опускается, так как с уходом паружного электрона резко уменьшается ионный радиус), получаем:

$$V_0^{II} = \frac{e^2}{R_0} \alpha, \quad (Д.7)$$

$$\Delta V_{0i}^{II} = \pm \frac{2e^2}{R_0} P_{0i} - \frac{\lambda}{R_0^n} P_{0i}^n. \quad (Д.7')$$

В (7) и (7') допускается пренебрежение остовным отталкиванием и ван-дер-ваальсовским притяжением. Пренебрегая остовным отталкиванием, мы занижаем силы, действующие на ЭА, и этим ухудшаем условия эмиссии.

III этап. АГ снова в нейтральном состоянии. Если АН является ЭА и после первых двух этапов происходит его смещение, то остается оценить лишь ван-дер-ваальсовское притяжение:

$$V_0^{III} = \frac{C_\Gamma}{R_0^6} A_{06}^\Gamma + \frac{C_M}{R_0^6} A_{06}^M, \quad (Д.8)$$

$$A_{06}^\Gamma = \sum_i P_{0i}^{\prime 6}, \quad (Д.8')$$

$$A_{06}^M = \sum_i P_{0i}^6. \quad (Д.8'')$$

Суммирование в (8) ведется по АГ, в (8'') — по АМ, C_Γ , C_M — константы, которые вычисляются по формулам [9]

$$C_{\Gamma} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\Gamma} \alpha_0 I_{\Gamma} I_{\Gamma 0}}{I_{\Gamma} + I_{\Gamma 0}}, \quad (Д.9)$$

$$C_{\text{M}} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_{\text{M}} \alpha_0 I_{\text{M}} I_{\Gamma 0}}{I_{\text{M}} + I_{\Gamma 0}}, \quad (Д.9')$$

где α_{Γ} , α_{M} , α_0 — поляризуемости иона галогена, иона металла и нейтрального атома галогена, I_{M} , $I_{\Gamma 0}$ — потенциалы ионизации иона щелочного металла и атома галогена, I_{Γ} — энергия сродства к электрону иона галогена.

Добавка к энергии соседнего i -го иона имеет вид

$$\Delta V_{0i}^{\text{III}} = \pm \frac{e^2}{R_0} P_{0i} - \frac{\lambda}{R_0^n} P_{0i}^n. \quad (Д.10)$$

Если ЭЛ является АМ, снова оценивается основное отталкивание (6), (6').

IV этап. АГ возвращается в исходное состояние. Если до этого этапа не реализовались необходимые для эмиссии условия, то эмиссии не происходит. В расчете использовался алгоритм Випъярда [10].

Расчет показал, что может осуществляться ЭИЭ как катионо так и анионов. ЭИЭ носит ударный характер: уход атома с поверхности происходит за время, меньшее эффективного периода атомных колебаний T^* . ЭИЭ имеет место для всех перечисленных геометрических вариантов расположения незаряженного галогена в случае LiI, в других кристаллах реализуются отдельные из этих вариантов.

Таким образом, донороговый удар, не реализующийся в результате поизации подвалентных оболочек ЦГК, проявляется в виде ЭИЭ.

В результате ионного распыления, вызванного электронными процессами, существенно изменяется химический состав поверхности, что иллюстрируется табл. Д.1.

Интересно привести перечень галогенидов, которые не подвергаются распылению за счет электронных процессов [8, 11, 13]: CaF_2 , CoF_2 , CrF_3 , CrF_2 , CuCl , FeF_2 , MgF_2 , MnF_2 , SeF_3 , TiF_3 , VF_3 , ZnF_2 .

По оксидам получены следующие данные [17]. Электроны с энергией 0,01—0,1 кэВ переводят V_5O_5 в V_5O_3 . Оксиды MgO и SiO_2 устойчивы к воздействию электронов [10, 11].

В гл. 3 и 7 уже упоминался новый эффект перехода имплантированного слоя из аморфного в поликристаллическое состояние. В [22] подчеркивается, что температура материала при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии 1 Дж/см² имеет значение, лежащее ниже точки плавления, и рекристаллизация обусловлена главным образом атермическими процессами. В этой связи обратим внимание на приведенные в гл. 3 результаты квантово-химического моделирования, согласно которым сильное локальное разупорядочение (с искажением каждого отдельного тетраэдра) приводит к неустойчивому состоянию, из которого система безактивационно переходит в кристаллическую фазу [23]. Здесь, возможно, кроется объяснение перехода в поликристаллическое со-

Химический состав поверхности галогенидов после облучения [3]

Частица; энергия, кэВ	Мишень	Метод анализа поверх- ности	Состав са- мого верх- него слоя	Литера- тура
$h\nu$; ~ 1	CuF_2	ЭСХА	Металл	[11]
$h\nu$; ~ 1	$\text{CuCl}_2, \text{FeF}_3$	»	$\text{CuCl},$ FeF_2	[11]
e^- ; 0,54	$\text{LiF}, \text{RbCl},$ $\text{RbBr}, \text{RbI},$ $\text{CsBr}, \text{CsI},$ ZnBr_2	Определение dN/dE для атомов металла (тепловой процесс распыления)	Частично металл	[12]
e^- ; 0,54	$\text{AgBr}, \text{PbI}_2$	Отсутствие сигнала, обусловленного ато- мами металла *	Металл	[12]
e^- ; 0,1–1,5	$\text{LiF}, \text{NaF},$ NaCl, KCl	Парциальное давле- ние	Частично металл	[13]
e^- ; 1,5	LiF, KCl	ОЭС	»	[13]
e^- ; 1	KI	»	»	[14]
e^- ; 2	KCl	»	»	[15]
Ar^+ ; 2	$\text{CuF}_2,$ NiF_2^{**}	ЭСХА	Металл	[16]
Ar^+ ; 2	CuCl_2	»	»	[16]
«Воздух»; 4	ArBr	Электроннография на отражение	»	[21]
Xe^+ ; 6	$\text{CdI}_2, \text{RbCl},$ RbBr, RbI	Определение dN/dE для атомов металла (тепловой процесс распыления)	Частично металл	[17, 18]
Xe^+ ; 6	$\text{AgBr},$ PbI_2^{***}	Отсутствие сигнала, обусловленного ато- мами металла (теп- ловой процесс рас- пыления)	Металл	[17]
$\text{He}^+; \text{Ne}^+,$ $\text{Ar}^+; \text{Kr}^+,$ $\text{Xe}^+; 20$	NaI	Определение dN/dE для атомов металла (тепловой процесс распыления)	Частично металл	[19]

* Для PbI_2 проводился также анализ методом обратного рассеяния; сигнал атомов галогена был нестационарным как для AgBr , так и для PbI_2 [9].

** Соединение NiF_2 в конечном счете восстанавливалось до Ni , но для этого требовалась более высокая доза ионов, чем в случае CuF_2 [13]. Восстановление CoF_2 до Co , а FeF_2 до Fe происходило при столь высоких дозах [13], что можно считать эти галогениды устойчивыми.

*** В случае AgBr сигнал, обусловленный атомами металла при термическом распылении AgBr , отсутствовал, а в PbI_2 был очень малым [14]. Эти соединения служат примером полной металлизации поверхности галогенидов.

ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа; ОЭС — оже-электронная спектроскопия.

стояние при энергии лазерного импульса, близкой к пороговому значению.

Как показано в [24], лазерный импульс допороговой интенсивности вызывает образование точечных дефектов в Si, подобных тем, которые возникают при γ -облучении. Наблюдалось изменение величин и температурных зависимостей темновой концентрации и подвижности дырок в результате воздействия на *p*-Si одного или нескольких импульсов допороговой интенсивности (мощность $W = 20$ МВт, $\tau = 50$ нс) неодимового лазера. При этом возникают уровни $E_v + 0,21$ эВ. Скорость введения дефектов при лазерной вспышке примерно $10^{20} - 10^{21}$ см⁻³·с⁻¹.

Введение дополнительных дефектов в аморфизированный слой создает локальное «глубокое резупорядочение», вызывающее переход в кристаллическую фазу. При этом существенной является роль примесных центров кристаллизации и ориентирующей подложки [25].

Стимулирующее влияние ионизации и ТД на восстановление кристаллической структуры отмечено в работах [26 — 29]. В [30] исследовался отжиг ионно-имплантированных слоев в Si и GaAs при облучении импульсами электронов с энергиями выше порога упругого дефектообразования. Сделан вывод о существенной роли генерируемых пар Френкеля в перестройке дефектов в аморфных областях.

В [25] подчеркивается роль электронной подсистемы в процессах рекристаллизации ионно-имплантированных слоев. Рассматриваются факторы, усиливающие кристаллизационные эффекты в возбуждаемых понами областях кремния.

Наиболее проста ситуация с ориентационным фактором, так как хорошо известна стимулирующая роль подложки в кристаллизационных процессах.

Сложнее обстоит дело с зависимостью от плотности тока попов. Каким образом за время жизни в возбужденном состоянии $\sim 10^{-11} - 10^{-9}$ с пик смещений успевает почувствовать влияние попов, тормозящихся в мышце на расстоянии друг от друга? Оценки показывают, что скорость, с которой происходит торможение, составляет $\approx 4 \cdot 10^7$ см/с. Такие скорости недоступны фононной подсистеме (скорость звука в кремнии $\sim 7 \cdot 10^6$ см/с) и могут быть обеспечены только электронной подсистемой. Корреляционный эффект взаимодействия между возбуждаемыми понами областями осуществляется через электронную подсистему. Согласно оценкам электронной тормозной способности 50 кэВ-й поп P^+ теряет на возбуждение электронной подсистемы примерно 17 кэВ, т. е. когда наблюдается ионно-стимулированная кристаллизация, из $I = 5$ Вт/см² примерно 1,7 Вт/см² расходуется на генерацию неравновесных носителей заряда, взаимодействие которых с возбужденным пиком смещений стимулирует его кристаллизацию. Это взаимодействие следует связать с миграцией и последующей рекомбинацией неравновесных носителей заряда в области пика смещений. Выделяющаяся энергия поддерживает возбуждение, и, следовательно, увеличивается вероятность кристаллизации.

Поскольку с ростом концентрации фосфора изменяется структура электронной подсистемы как аморфной, так и кристаллической фаз, логично связать примесное влияние с усилением ее воз-

буждения. Здесь становится определяющей химическая природа примеси, стимулирующей трансформацию полупроводника. Внедрение легирующих примесей V группы приводит к кристаллизации АС: получены кристаллизованные слои не только в системе $\{P^+ \rightarrow \langle 111 \rangle Si\}$, но и $\{As^+ \rightarrow \langle 111 \rangle Si\}$, $\{P^+ \rightarrow \langle 111 \rangle Ge\}$, что подтверждает общность обнаруженного явления для ковалентных полупроводников, подвергнутых интенсивной ионной бомбардировке.

Вопросы, связанные с фазовыми переходами в ионно-имплантированных слоях, представляют принципиальный и практический интерес и требуют дальнейшего тщательного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жукова Г. А., Мордкович В. В.— В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.— Тбилиси: Изд-во ТГУ, 1981, с. 132.
2. Парилис Э. С. Эффект Оже.— Ташкент: ФАН, 1969.
3. Келли Р.— В кн.: Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы.— М.: Мир, 1980.
4. Al Jammal Y., Townsend P. D.— J. Phys. (France), C6, 1973, p. 247.
5. Biersack J. P., Santner E.— Nucl. Instr. Meth., 1976, v. 132, p. 229.
6. Parilis E. S.— In: Proc. IX Int. Conf. on Phenomena in Ionized Cases.— Bucharest, 1969, p. 94.
7. Кув А. Е., Малкин А. А.— ФТТ, 1976, с. 1474.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела.— М.: Гостехиздат, 1957.
9. Dhupar J. P. T.— J. Sci. and Ind. Res., 1974, v. 33, p. 61.
10. Вильярд Дж. Физика кристаллов с дефектами: Материалы школы по теории дефектов в кристаллах и радиационных нарушений.— Тбилиси, 1966, т. III.
11. Wallbank B., Johnson C. E., Main I. G.— J. Electron Spectrosc. a. Relat. Phenom., 1974, v. 4, p. 264.
12. Overeijnder H., Szimonski M., Haring A., de Vries A. E.— Rad. Eff., 1978, v. 36, p. 63.
13. Tokutaka H., Prutton M., Higginbotham I. G., Gallon T. E.— Surf. Sci., 1970, v. 21, p. 233.
14. Elliott D. J., Townsend P. D.— Phil. Mag., 1971, v. 23, p. 249.
15. Palmberg P. W., Rhodin T. N.— J. Phys. and Chem. Solids, 1968, v. 29, p. 1917.
16. Yin L., Tsang T., Adler I.— In: Proc. Lunar Sci. Conf., 1976, v. 7, p. 891.
17. Kelly R.— Rad. Eff., 1977, v. 32, p. 91.
18. Overeijnder H., Haring A., de Vries A. E.— Rad. Eff., 1978, v. 37, p. 205.
19. Husinsky W., Bruckmuller R., Blum P. et al.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4734.
20. Colpaert M. N., Clauws P., Fiermans L., Vennik J.— Surf. Sci., 1973, v. 36, p. 513.
21. Trillat J.-J., Terao N., Tertian L.— Compt Rend., 1956, v. 242, p. 1294.

22. *Фоти Дж.*— В кн.: Ионная имплантация в полупроводники и другие материалы.— М.: Мир, 1980.
23. *Кив А. Е., Соловьев В. Н.*— В кн.: Ion beam modification of materials.— II Int. Conf.— Albany, New York, USA, 1980, p. E29.
24. *Холодарь Г. А., Матвийчук А. С., Острожинский А. В.*— В кн.: Тез. докл. Межд. конф. по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.— Тбилиси: Изд-во ТГУ, 1981, с. 59.
25. *Романов С. И., Смирнов Л. С.* Ионная имплантация. Труды 2-го Советско-американского семинара.— Новосибирск: Наука, СО, 1979, с. 157.
26. *Корицунов Ф. П., Гатальский Г. В., Иванов Г. М.* Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах.— Минск: Наука и техника, 1978.
27. *Ланг Д.*— В кн.: Точечные дефекты в твердых телах/Под ред. Б. И. Болтакса, Т. В. Машовец, А. И. Орлова.— М.: Мир, 1979.
28. *Вовненко В. П., Глинчук К. Д., Лукат К., Прохорович А. В.*— ФТП, т. 13, 1979, с. 1829; 1980, т. 14, с. 1003.
29. *Глинчук К. Д., Проходович А. В., Вовненко В. П.*— ФТП, 1979, т. 13, с. 1156; Phys. Stat. Sol. (a), 1980, 57, p. 149.
30. *Дзуреченский А. В., Кашников Б. П., Смирнов Л. С.*— ФТП, 1980, т. 14, с. 1837.