



ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ПРИБОРОВ

В. С. ВАВИЛОВ

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ
НА ПОЛУПРОВОДНИКИ

ФИЗМАТГИЗ · 1963

В. С. ВАВИЛОВ

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ
НА ПОЛУПРОВОДНИКИ

ФИЗМАТГИЗ • 1963

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

В. С. ВАВИЛОВ

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ
НА
ПОЛУПРОВОДНИКИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1963

6П2.15
В 12
УДК 537.5:621.315.592

АННОТАЦИЯ

В книге изложены физические представления о действии электромагнитного и корпускулярных излучений на полупроводники. Рассмотрены процессы поглощения электромагнитного излучения, фотоионизация и ионизация при прохождении заряженных частиц высокой энергии, а также основные типы процессов рекомбинации, приводящей к возвращению возбужденного излучением кристалла в исходное равновесное состояние. В отдельной главе содержатся данные об излучательной рекомбинации в полупроводниках.

Приведены основы теории возникновения структурных дефектов в полупроводниках под действием жесткой радиации и экспериментальные данные об изменениях физических свойств полупроводников, обусловленных такими дефектами.

Книга предназначена для научных сотрудников, занимающихся физикой полупроводников и близкими к ней вопросами физики твердого тела, для читателей, работающих в области практического использования полупроводников в инфракрасной технике, энергетике и экспериментальной ядерной физике, а также для студентов старших курсов соответствующих специальностей.

Вавилов Виктор Сергеевич

«Действие излучений на полупроводники»

М. Физматгиз, 1963 г., 264 стр. с илл.

Редактор *В. Я. Дубнова*

Техн. редактор *С. Я. Шкляр*

Корректор *М. Ф. Алексеева*

Сдано в набор 1/VI 1963 г. Подписано к печати 29/X 1963 г. Бумага 84×108¹/₃₂.
Физ. печ. л. 8,25. Усл.-печ. л. 13,53. Уч.-изд. л. 13,94. Тираж 15 000 экз.
Т-13954. Цена 85 коп. Заказ № 1458.

Государственное издательство физико-математической литературы.
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой УЦБ и ПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Глава 1. Поглощение света полупроводниками	9
§ 1. Оптические константы полупроводников и методика их определения	9
§ 2. Полоса «собственного» оптического поглощения (основная полоса)	12
§ 3. Влияние температуры, давления, электрического и магнитного полей на оптическое поглощение в основной полосе	25
а) Влияние температуры и давления	25
б) Влияние электрического поля на край основной полосы оптического поглощения	27
в) Влияние магнитного поля на основную полосу поглощения	32
§ 4. Поглощение света, сопровождаемое образованием экситонов	34
§ 5. Поглощение света, связанное с фотоионизацией или возбуждением примесей и дефектов структуры	37
а) Центры с мелкими энергетическими уровнями	37
б) Инфракрасное поглощение, связанное с глубокими уровнями примесей и дефектов	45
§ 6. Инфракрасное поглощение носителями тока	45
а) Неселективное поглощение	45
б) Селективное поглощение	49
§ 7. Влияние электрически неактивных примесей на инфракрасное поглощение в полупроводниках	52
§ 8. Поглощение света при возбуждении колебаний кристаллической решетки	54
Глава 2. Фотоионизация и фотопроводимость в полупроводниках	57
§ 9. Основные величины и соотношения, характеризующие фотопроводимость	58
§ 10. Квантовый выход фотоионизации и его спектральная зависимость	63

а)	Понятие о квантовом выходе и его определение по фототокам в однородных кристаллах	63
б)	Определение квантового выхода фотоионизации в кристаллах полупроводников с $p-n$ -переходами	67
в)	Результаты исследования спектральной зависимости квантового выхода фотоионизации	73
г)	Обсуждение и интерпретация данных о спектральной зависимости квантового выхода фотоионизации	79
§ 11.	Ионизация при поглощении фотонов большой энергии (рентгеновское излучение и гамма-лучи)	82
§ 12.	Рекомбинация и захват электронов и дырок в полупроводниках	83
а)	Рекомбинационный захват носителей локальными центрами	87
б)	Статистика процессов рекомбинации для центров с одним уровнем	89
в)	Пример процесса рекомбинации на локальных центрах: химические примеси в кристаллах германия	94
г)	Рекомбинация неравновесных носителей в кремнии и в антимониде индия	96
д)	Процессы, связанные с захватом (прилипанием) носителей	97
е)	Рекомбинация и захват носителей центрами на поверхности полупроводников	102
§ 13.	Зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждения. Тушение фотопроводимости. Отрицательная фотопроводимость.	103
а)	Сенсибилизация (очувствление) фотополупроводника	108
б)	Сверхлинейность	110
в)	Тушение фотопроводимости	111
г)	Отрицательная фотопроводимость	112
Глава 3. Ионизация в полупроводниках при прохождении заряженных частиц высоких энергий		
§ 14.	Характер взаимодействия заряженных частиц большой энергии с веществом. Ионизационные потери энергии	115
§ 15.	Экспериментальное определение средней энергии образования пары неравновесных носителей в полупроводниках	121
а)	Германий	123
б)	Кремний	132
в)	Ионизация β -частицами в алмазе	134
§ 16.	Обсуждение экспериментальных данных и теоретическая интерпретация	135

Глава 4. Излучательная рекомбинация в полупроводниках; возможности усиления и генерации света с помощью полупроводников	141
§ 17. Теория рекомбинации электронов и дырок с испусканием фотона	142
§ 18. Экспериментальные методы возбуждения и исследования спектров рекомбинационного излучения	148
§ 19. Спектры рекомбинационного излучения германия	151
а) «Собственное» излучение	151
б) Примесное излучение германия	157
§ 20. Излучательная рекомбинация в кремнии	160
§ 21. Излучательная рекомбинация в полупроводниковых соединениях (InSb, GaSb, InP, PbS)	163
§ 22. Возможности осуществления инверсных распределений (отрицательных температур) в полупроводниках. Усиление и генерация когерентного излучения	166
а) Понятие «отрицательной температуры»	168
б) Возможности осуществления состояний с отрицательной температурой в полупроводниках	171
Глава 5. Изменение свойств полупроводников под действием быстрых электронов, гамма-лучей, нейтронов и тяжелых заряженных частиц	177
А. Теоретические представления о процессах возникновения радиационных дефектов	178
§ 23. Действие быстрых электронов и гамма-лучей	178
а) Исходные предположения	178
б) Угловое распределение атомов после рассеяния электронов и распределение по энергиям	180
в) Вероятность возникновения дефектов Френкеля	183
§ 24. Уточненная теория смещения атома из узла в междоузлии для кристаллической решетки типа алмаза (пример германия)	187
§ 25. Возникновение радиационных дефектов под действием гамма-лучей	191
§ 26. Действие быстрых нейтронов и тяжелых заряженных частиц	194
а) Энергия ядер отдачи	194
б) Образование вторичных дефектов структуры в результате каскадов упругих столкновений	196
в) Столкновения с перемещением дефектов	202
г) Тепловая теория возникновения групп радиационных дефектов	203
Б. Радиационные дефекты и последствия ядерных реакций в полупроводниках (данные экспериментов)	206

§ 27. Цели и методы изучения радиационных дефектов в полупроводниках	206
§ 28. Радиационные дефекты в монокристаллах кремния	210
а) Порог образования радиационных дефектов	211
б) Влияние радиационных дефектов на равновесную концентрацию носителей тока	215
в) Инфракрасное поглощение и фотопроводимость, связанные с радиационными дефектами в кремнии	223
г) Влияние радиационных дефектов на рекомбинацию неравновесных носителей в кремнии	227
§ 29. Радиационные дефекты в монокристаллах германия	234
а) Зависимость вероятности возникновения радиационных дефектов от энергии, передаваемой атомам при бомбардировке электронами	235
б) Энергетические уровни радиационных дефектов в германии и влияние дефектов на рекомбинацию неравновесных носителей	238
§ 30. Радиационные дефекты в полупроводниковых соединениях	242
§ 31. Отжиг радиационных дефектов в полупроводниках	246
§ 32. Последствия ядерных реакций в полупроводниках	253
Литература	257

ПРЕДИСЛОВИЕ

Действие электромагнитного излучения и частиц большой энергии на полупроводники можно разделить, в основном, на два процесса: а) возбуждение электронов (частным случаем является внутренняя ионизация, т. е. появление избыточных носителей тока) и б) нарушение периодической структуры кристалла, т. е. возникновение «радиационных структурных дефектов». Разумеется, исследование действия излучений на полупроводники нельзя считать обособленной областью. Так, например, вопрос о «радиационных» нарушениях структуры представляет собою часть общей проблемы дефектов кристаллических решеток и влияния дефектов на процессы в полупроводниках. Это же следует сказать про область фотоэлектрических и родственных им явлений, где действие радиации служит лишь началом сложной цепи неравновесных электронных процессов. Тем не менее, в особенности с точки зрения физика-экспериментатора, круг рассматриваемых вопросов объединен или общими характерными чертами (например, явления фотоионизации и ионизации при прохождении частиц), или тем, что действие радиации вызывает в полупроводнике процессы различного типа одновременно (ионизация и возникновение радиационных дефектов).

Автор ставил своей целью рассмотреть вопросы, представляющиеся наиболее типичными. По степени изученности они сильно отличаются друг от друга. Примером сравнительно изученного вопроса может служить поглощение инфракрасной радиации полупроводниками, где, по крайней мере для некоторых веществ имеется обширный экспериментальный материал и в

большинстве случаев развитая теоретическая интерпретация. Примером важного, но сравнительно мало изученного вопроса являются возникновение и физическая природа радиационных нарушений структуры в полупроводниках. Результаты исследований действия излучений на полупроводники имеют не только принципиальное значение, но и определяют успехи в решении практически важных задач, таких, как:

а) Прямое преобразование солнечной энергии и энергии ядерных излучений в электрическую энергию.

б) Регистрация слабых потоков инфракрасной радиации.

в) Создание источников электромагнитного излучения нового типа (квантовых генераторов) на основе полупроводников.

г) Счет, определение энергии и интегральных потоков быстрых частиц и квантов гамма-излучения.

д) Применение полупроводниковой электроники в ядерных энергетических установках.

Решение каждой из этих проблем представляет собою область, неизбежно затрагивающую вопросы, далекие от физики полупроводников. За последние годы в СССР опубликован ряд монографий и обзоров советских и зарубежных авторов, обобщающих достижения в области упомянутых проблем [1—9].

Содержание настоящей книги в значительной мере отражает интересы коллектива сотрудников, занятых исследованием действия излучений на полупроводники в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР. В ней использован также опыт чтения лекций на старших курсах физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Автор выражает глубокую благодарность чл. корр. АН СССР Б. М. Вулу за интерес к работе в области действия излучений на полупроводники и многочисленные ценные замечания. Автор искренне благодарен В. С. Виноградову, А. А. Гиппиусу, В. Д. Егорову и С. М. Рывкину за критику и замечания, относящиеся к рукописи.

ГЛАВА 1

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ПОЛУПРОВОДНИКАМИ

§ 1. Оптические константы полупроводников и методика их определения

Поглощение света *) кристаллами полупроводников и диэлектриков может сопровождаться фотоионизацией, т. е. возникновением избыточных над равновесными концентрациями электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне, а также переходами электронов в возбужденные состояния. Кроме этого, поглощение света может сопровождаться иными процессами (возбуждение колебаний решетки, внутризонные электронные переходы и т. д.). С точки зрения рассматриваемого далее круга вопросов особенно интересны процессы первого типа, в первую очередь, фотоионизация.

Электроны кристалла можно разделить на следующие группы, в зависимости от характера их взаимодействия с электромагнитным излучением:

- а) электроны в валентной зоне;
- б) носители тока (электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне);
- в) электроны, локализованные на уровнях дефектов или примесей;
- г) электроны внутренних оболочек атомов.

Оптические свойства материала определяются показателем преломления n и показателем поглощения κ , который называют также коэффициентом экстинкции. Ограничимся рассмотрением немагнитных изотропных

*) Понятие «света» в данном случае следует отождествлять с электромагнитной радиацией в широкой спектральной области.

сред, для которых диэлектрическая проницаемость ϵ и проводимость σ — скаляры. Значение ϵ определяется из выражения

$$\epsilon = n^2 - \chi^2 = 1 + 4\pi\chi. \quad (1.1)$$

Восприимчивость χ связана с поляризацией. Обычно

$$\epsilon \approx n^2, \text{ так как } n^2 \gg \chi^2. \quad (1.2)$$

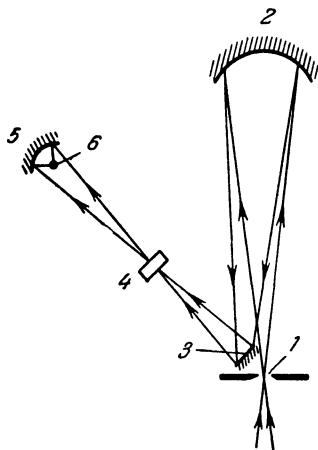


Рис. 1. Схема измерения оптического пропускания в образце с плоскими поверхностями.

1 — шель монохроматора, 2 — сферическое зеркало, 3 — плоское зеркало, 4 — образец, 5 — эллиптическое зеркало, 6 — приемник излучения.

Данные о значениях оптических констант n , α и χ получают, исследуя пропускание света исследуемым материалом или отражательную способность R . Простая схема оптических измерений на образцах кристаллов с полированными поверхностями приведена на рис. 1. Измеряемой величиной является пропускание $T = \frac{I}{I_0}$, т. е. отношение интенсивностей падающего I_0 и прошедшего I светового пучка. Для монохроматического излучения с длиной волны λ

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{e^{ad} + R^2 e^{-ad} - 2R \cos 2(\varphi + \psi)}, \quad (1.5)$$

*) Проводимость σ зависит от оптической частоты ν и, вообще говоря, не равна проводимости σ_0 при нулевой частоте или низких частотах.

Проводимость σ , определяющая поглощение энергии, выражается формулой

$$\sigma = n\chi\nu, \quad (1.3)$$

где ν — частота *).

Экспериментально определяемый коэффициент поглощения α связан с χ выражением

$$\alpha = 4\pi\chi \frac{\nu}{c} = 4\pi\chi\bar{\nu}, \quad (1.4)$$

где $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ — волновое число в обратных сантиметрах.

Данные о значениях оптических констант n , α и χ получают, исследуя пропускание света исследуемым материалом или отражательную способность R . Простая схема оптических измерений на образцах кристаллов с полированными поверхностями приведена на рис. 1. Измеряемой величиной является пропускание $T = \frac{I}{I_0}$, т. е. отношение интенсивностей падающего I_0 и прошедшего I светового пучка. Для монохроматического излучения с длиной волны λ

где d — толщина образца, и значения углов φ и ψ определяются по формулам:

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \quad \psi = \operatorname{arctg} \frac{2x}{n^2 + x^2 + 1}.$$

Член $2R \cos 2(\varphi + \psi)$ соответствует интерференции в пластинке. Формула (1.5) учитывает и многократное отражение от поверхностей. Если применять образцы достаточной толщины или достаточно широкую спектральную область $\Delta\lambda$, можно избежать интерференционных эффектов и использовать более простую формулу

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2}{e^{ad} - R^2 e^{-ad}}. \quad (1.6)$$

В этой формуле учитываются многократные внутренние отражения, что существенно при большой прозрачности и высоких отражательных способностях исследуемых кристаллов. Отражательная способность чистой поверхности R в случае нормального падения определяется формулой

$$R = \frac{(n-1)^2 + x^2}{(n+1)^2 + x^2}. \quad (1.7)$$

В реальных условиях отражательная способность может сильно зависеть от состояния поверхности, в частности, от наличия тонких оксидных пленок. Для определения значения α удобно исключить R , проводя измерения на образцах различной толщины с одинаково обработанной поверхностью. Значение n можно получить по данным измерений отражательной способности, а также интерференции в тонких пластинках [2].

В случае, если поглощение света кристаллами достаточно мало, значение коэффициента преломления, действительно характеризующее объемные свойства, определяют, изготовив из исследуемого материала призму и измеряя отклонение светового пучка, проходящего сквозь нее [3].

В табл. 1 даны значения величины n и ϵ для элементов IV группы системы Менделеева и некоторых из интерметаллических соединений типа A_3B_5 .

Таблица 1

Показатели преломления n и диэлектрическая проницаемость ϵ некоторых полупроводников

	n	ϵ		n	ϵ
Алмаз	2,417	5,9	InSb	3,988 *)	15,9
Si	3,446 *)	11,8	GaP	2,97 **)	8,4
Ge	4,006 *)	16,0	GaAs	3,348 *)	11,1
InP	3,37 **)	10,9	GaSb	3,748 *)	14,0
InAs	3,428 *)	11,7	AlSb	3,188 *)	10,1

*) — метод призмы.

***) — данные об отражении [4].

Из формулы (1.7) видно, что в отсутствие поглощения пропускание плоскопараллельной пластинки определяется значением n .

§ 2. Полоса «собственного» оптического поглощения (основная полоса)

Существование у всех полупроводников широкой спектральной области весьма интенсивного поглощения, ограниченной со стороны длинных волн резким краем, обусловлено тем, что поглощение фотонов достаточно большой энергии сопровождается электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости.

В случае гомеопольярных кристаллов или кристаллов со слабо выраженной ионной связью, свет с частотой $\nu < \frac{E_g}{h}$, где E_g — «термическая» ширина запрещенной полосы, проходит сквозь чистый, не содержащий примесей кристалл, не вызывая фотоионизации.

Легко обнаружимое возрастание коэффициента поглощения для фотонов с энергиями $h\nu$, превышающими E_g , позволяет оценить значение ширины запрещенной полосы.

Характер возрастания поглощения с энергией фотонов, т. е. форма края полосы поглощения, определяется зонной структурой полупроводника. Существование процессов поглощения, конкурирующих с собственным поглощением, и трудность в точном определении малых значений α (начиная с долей обратного сантиметра и меньше) обычно не позволяют получить очень точных значений E_g по данным о поглощении света кристаллом. С другой стороны, приближенное значение E_g , полученное этим методом, оказывается надежным, а сам метод, благодаря его простоте, особенно ценен при первоначальных экспериментах с новыми полупроводниковыми материалами. (Точный метод оптического определения E_g по тонкой структуре спектров рекомбинационного излучения будет описан ниже, в гл. 4.)

Известно, что в ионных кристаллах имеет место разница между термической и оптической шириной запрещенной полосы. Энергия оптического возбуждения в этом случае оказывается больше, чем для термического возбуждения [5]. Это обстоятельство можно качественно объяснить, применяя принцип Франка — Кондона, согласно которому избыток энергии системы, поглотившей фотон, переходит в энергию колебаний решетки за время, значительно превосходящее длительность первоначального акта поглощения.

Выражение для коэффициента поглощения, соответствующего электронному переходу из состояния i в валентной зоне в состояние f в зоне проводимости без участия фононов, имеет вид:

$$\alpha = \frac{c}{v} |P_{if}|^2 N(h\nu), \quad (1.8)$$

где c — постоянная, характеризующая среду, а $N(h\nu)$ — плотность распределения конечных состояний в единичном интервале энергии. Матричный элемент, определяющий переходы такого типа,

$$P_{if} = -i\hbar \int \psi_f^* \mathbf{e}_k \text{grad } \psi_i d\tau, \quad (1.9)$$

где \mathbf{e}_k — вектор поляризации излучения с волновым вектором \mathbf{k} ; $i = \sqrt{-1}$. Если записывать, согласно Блоху,

волновые функции электронов в следующей форме:

$$\psi_{kn} = e^{ikr} U_{kn}(r), \quad (1.10)$$

где U_{kn} — периодические функции с периодом решетки, то P_{if} обращается в нуль всюду, где не выполняется правило отбора

$$k_i + k = k_f. \quad (1.11)$$

Так как волновые векторы электрона в начальном и конечном состояниях много больше волнового вектора фотона, правило отбора можно выразить и как

$$k_i \approx k_f. \quad (1.12)$$

Таким образом, в соответствии с законом сохранения импульса, разрешены, т. е. могут осуществляться только «вертикальные» переходы без изменения волнового вектора.

Тщательное исследование края основной полосы оптического поглощения монокристаллов германия, проведенное с образцами, толщина которых в некоторых случаях доводилась до долей микрона, позволило обнаружить существование структуры, изображенной на рис. 2 [6]. Ко времени получения этих экспериментальных результатов методом циклотронного резонанса было показано, что в кристаллах германия дно зоны проводимости не соответствует волновому вектору электрона $k = 0$. Зонная структура германия была теоретически вычислена Германом, результаты которого схематически приведены на рис. 3 [7]. В соответствии с указанным выше правилом отбора и данными Германа, пороговой энергии для вертикальных переходов должна соответствовать частота

$$\nu' = \frac{1}{h} (E'_c - E_v),$$

которая существенно выше, чем

$$\nu = \frac{E_g}{h} = \frac{1}{h} (E_c - E_v).$$

Однако, как видно из экспериментальной кривой (рис. 2), поглощение чистого монокристалла германия

резко возрастает уже при $\nu \approx \frac{E_g}{h}$. Для объяснения этого факта Дж. Бардин, Ф. Блатт и Л. Холл [8] предположили, что в области энергий фотонов, не достаточных для вертикальных переходов, переходы электронов

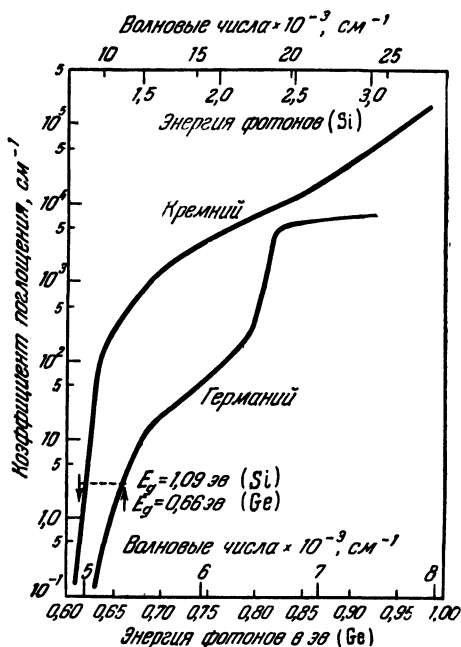


Рис. 2. Край основной полосы оптического поглощения монокристаллов германия и кремния при 300° К (данные [1]).

в зону проводимости все же осуществляются, благодаря тому, что правило отбора (1.12), которое должно строго соблюдаться в идеальном периодическом кристалле, снимается за счет взаимодействия электронов с фононами.

Возвращаясь к схеме рис. 3, согласно [7], следует считать, что электрон оптически возбуждается из состояния i в c' и переходит из c' в f с одновременным испусканием или поглощением фонона. В результате волновой вектор электрона значительно изменяется и весь процесс в целом можно рассматривать как

«невертикальный» переход из i в f с поглощением фотона $h\nu \approx E_g$.

Вследствие того, что каждый из процессов, схема которых изображена на рис. 3, может идти как с испусканием, так и с поглощением фонона, матричный

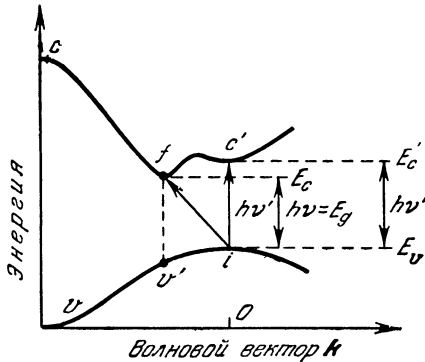


Рис. 3. Схема энергетических зон в кристалле германия.

v — валентная зона; c — зона проводимости. Сложная структура валентной зоны не показана.

элемент, определяющий вероятность перехода, выражается формулой

$$P_{if} = \sum_{m=1}^4 \frac{P_{im}P_{mc}}{E_m - E_{v'}}, \quad (1.13)$$

где m означает промежуточное «состояние» (c' или v'). Величины $P_{ic'}$ и $P_{v'f}$ определяются из (1.9). Для $P_{iv'}$ и $P_{c'f}$ имеет место правило отбора

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f + \mathbf{q},$$

где \mathbf{q} — волновой вектор фонона. В предположении о том, что фононные матричные элементы постоянны и $E_{v'} - E_i \approx E_{c'} - E_f$, авторы [8] показали, что спектральная зависимость коэффициента поглощения для невертикальных переходов должна иметь характер

$$\alpha_i \sim (h\nu - E_g \pm h\nu_q)^2 \quad (1.14)$$

в случае, если переходы при $\mathbf{k} = 0$ возможны. (Через

$h\nu_q$ здесь обозначена энергия фонона.) В области энергий фотонов, достаточных для прямых (вертикальных) переходов, начиная с граничной энергии E'_g , коэффициент поглощения α_d согласно теории возрастает как

$$\alpha_d \sim (h\nu - E'_g)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.15)$$

Существенное различие между последними двумя выражениями иногда удается использовать для анализа экспериментальных данных о форме края полосы собственного поглощения и выяснения характера электронных переходов.

До настоящего времени абсолютные величины поперечных сечений поглощения фотонов *) внутри основной полосы не поддаются точному расчету. Можно с достаточным основанием предполагать, что в случаях, когда коэффициент поглощения достигает значений, превышающих 10^4 см^{-1} , в кристалле полупроводника имеют место разрешенные междузонные переходы [1].

На рис. 4 приведены кривые зависимости коэффициентов поглощения германия и кремния от разностей $\zeta - \zeta_t$ (ζ — волновое число, а ζ_t — волновые числа, соответствующие ширине запрещенной полосы, т. е. $\zeta_t = \frac{E_g}{hc}$). Из этих кривых видно, что показатель степе-

ни n зависимости $\alpha \sim (\zeta - \zeta_t)^n$ в области не слишком больших α близок к 2,5 для германия и к 2,0 для кремния. Оба эти значения в несколько раз превышают показатель $n = 0,5$, которого следовало бы ожидать для вертикальных переходов. Зона проводимости кремния, так же как и в случае германия, имеет минимум, соответствующий $k \neq 0$ (рис. 2). Таким образом, экспериментальные данные для германия и кремния находятся в согласии с теорией невертикальных переходов.

Резкое возрастание коэффициента поглощения кристаллов германия вблизи 0,81 эв (рис. 2) объясняется тем, что эта энергия соответствует порогу для вертикальных переходов. Сопоставление этой величины

*) Имеется в виду отношение α/N , где N — число атомов кристалла в 1 см^3 .

с данными о зонной структуре Ge, полученными иными методами, упоминавшимися выше, позволяет считать, что минимум в зоне проводимости, соответствующий началу отсчета (0, 0, 0), расположен выше минимума, лежащего на оси [1, 1, 1]. Этот вывод о разнице в минимальных



Рис. 4. Зависимость логарифмов коэффициентов поглощения от логарифма разностей ($\zeta - \zeta_0$) (для германия и кремния).

энергиях, необходимых для неvertикальных и вертикальных переходов в германии, подтверждается также данными о спектре собственного рекомбинационного излучения Ge, полученными Дж. Хейнсом, которые будут обсуждаться в гл. 4.

Ранние данные о крае полосы поглощения кремния, полученные методом измерения коэффициентов отражения [9], заставляли предполагать, что пороговая энергия для вертикальных переходов близка к 1,8 эв. Однако прямое определение α , а также тщательное исследование спектров рекомбинационного излучения не подтвердили этого. Согласно измерениям В. Дэша и Р. Нью-

мена [6], вертикальное разделение зоны проводимости и валентной зоны при $k = 0$, по-видимому, составляет 2,5 эв. Анализ формы края основной полосы поглощения монокристаллов PbS, PbTe и PbSe, проведенный недавно В. Скэнлоном [10], также использовавшим приводившиеся выше формулы, позволил получить надежные данные о ширине запрещенных полос этих весьма

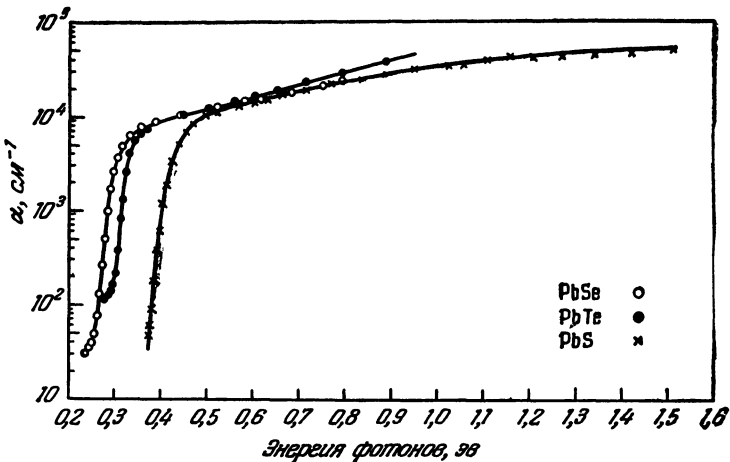


Рис. 5. Край основной полосы поглощения полупроводниковых соединений PbS, PbSe и PbTe [10].

интересных и важных для инфракрасной техники полупроводников. Как и в случае германия и кремния, в ранних работах при исследовании поглощения в PbS в области значений от 1 до 10^6 cm^{-1} применялись два различных метода: измерение пропускания при малых значениях α и измерение отражательной способности при больших α .

Результаты этих измерений расходились друг с другом. Для получения вполне надежных данных был применен следующий прием. Используя тенденцию кристаллов соединений типа PbS раскалываться по плоскости (100), удалось изготовить серии монокристаллических образцов толщиной от нескольких микрон до 1 мм с размерами более 600×50 μk и, усовершенствовав

фокусирующее устройство инфракрасного спектрографа, провести измерение пропускания во всей области края полосы поглощения соединений PbS, PbSe и PbTe (рис. 5).

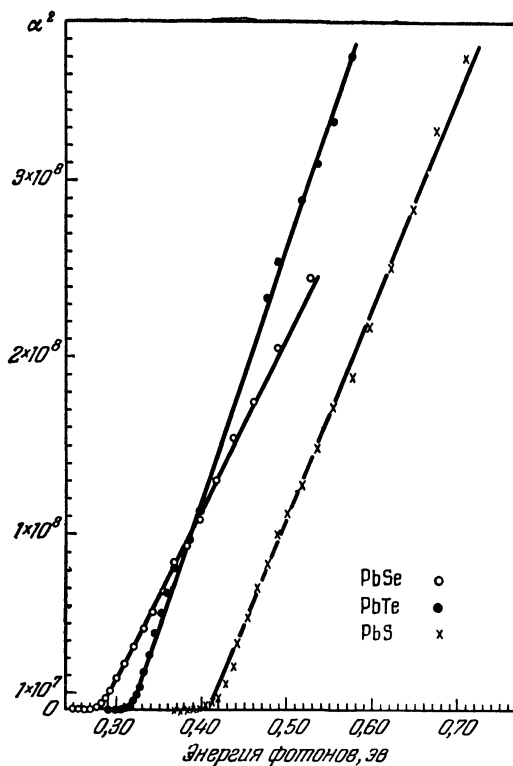


Рис. 6. Участок края основной полосы поглощения соединений PbS, PbSe и PbTe, соответствующий прямым переходам [10].

Для анализа формы края полосы использовались графики, изображенные на рис. 6. На кривых выделены хорошо выраженный линейный участок, соответствующий значениям $\alpha > 3000 \text{ см}^{-1}$, экстраполяция которого дает величину E_g для вертикальных (прямых) переходов (см. табл. 2).

Результаты Скэнлона можно считать более убедительными по сравнению с ранее опубликованными данными о значительно бóльших значениях E_g в PbS и родственных ему соединениях [11].

Таблица 2

«Оптическая» ширина запрещенной полосы по данным анализа края полосы поглощения

Вещество	E_g при 300° К в эв	
	Вертикальные переходы	Невертикальные переходы
PbS	0,41	0,37
PbSe	0,29	0,26
PbTe	0,32	0,29

Если отложить на графике зависимость $\alpha^{1/2}$ от $E = h\nu$, как это сделано на рис. 7, оказывается, что в области $\alpha < 3000 \text{ см}^{-1}$ существует приблизительно линейный участок, который можно связать с невертикальными электронными переходами. Экстраполированные к $\alpha = 0$ значения $h\nu = E_g$ для невертикальных переходов также приведены в таблице 2. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в соединениях типа PbS значения E_g для прямых и непрямых переходов, в отличие от случая Ge, близки друг к другу. Согласно опубликованным работам, температуры Дебая для этих соединений лежат в области 150°—200° К [12]. В связи с этим небольшую разницу в значениях E_g , наблюдаемую на опыте, можно объяснить участием колебаний решетки без дополнительного предположения о том, что минимум в зоне проводимости лежит не над максимумом в валентной зоне.

В течение довольно продолжительного времени точки зрения разных исследователей на то, как определить «оптическую» ширину запрещенной полосы E_{g0} , существенно расходились*). Согласно современным

*) См., например, монографию Т. Мосса «Оптические свойства полупроводников» [17].

представлениям, в случаях, когда форма края полосы известна, как например, для Ge или PbS, значение E_{g0} определяют, экстраполируя теоретическую зависимость $\alpha = f(h\nu)$ к нулевому значению α . Еще более точно значение E_{g0} можно определить в случаях, когда в тонкой

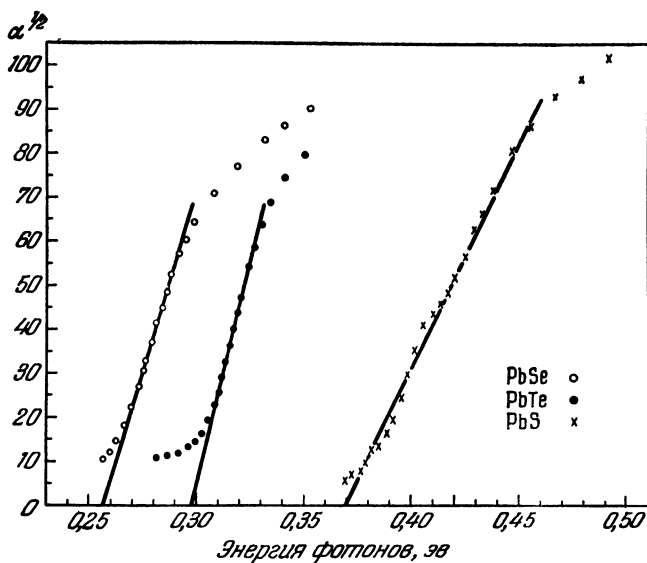


Рис. 7. Участок края основной полосы поглощения соединений PbS, PbSe и PbTe, соответствующий непрямым переходам [10].

структуре спектра поглощения или испускания удается надежно выделить участки, связанные в одном случае с испусканием, в другом — с поглощением фотона [18].

Однако, и для тех полупроводников, для которых прямое сопоставление с теорией пока не удается и значение E_{g0} определяется приближенно по положению участка края полосы поглощения, где α наиболее резко меняется с длиной волны, неточность в значении E_{g0} обычно не превышает 0,03 эВ для монокристаллических образцов. Данные об оптической ширине запрещенной полосы ряда полупроводников приведены в табл. 3.

Таблица 3

Ширина запрещенной полосы некоторых полупроводников, определенная оптическим методом [4]

Вещество	E_{g0} при 300° К, эв	E_{g0} при 0° К, эв	Вещество	E_{g0} при 300° К, эв	E_{g0} при 0° К, эв
Si	1,09	1,14	GaP	2,24	2,4
Ge	0,66	0,75	GaAs	1,45	1,53
InP	1,25	1,34	GaSb	0,70	0,80
InAs	0,35	0,45	AlSb	1,60	1,70
InSb	0,175	0,25			

Оптические измерения в области края запрещенной полосы могут дать важные результаты при изучении вырожденных полупроводников. Интересным примером служит антимонид индия InSb, поверхности равной энергии которого, по-видимому, близки к сферическим. В кристаллах InSb краю полосы поглощения соответствуют вертикальные электронные переходы. Ширина запрещенной полосы у образцов с собственной проводимостью при 300° К составляет 0,175 эв [13]. Было обнаружено, что в образцах InSb *n*-типа с большой концентрацией электронов край полосы собственного поглощения сильно смещается в коротковолновую сторону. Учитывая малую величину эффективной массы электронов ($0,015 m_e$), Э. Бурштейн предположил, что этот эффект связан с заполнением энергетических уровней вблизи дна зоны проводимости. Вследствие малой эффективной массы электронов, уже при концентрациях порядка 10^{18} см^{-3} нижняя часть зоны проводимости оказывается заполненной, и электроны из валентной зоны могут переходить только в состояния, достаточно удаленные от дна зоны проводимости. Согласно Бурштейну положение края основной полосы $E = E_g + \Delta E$ есть функция концентрации электронов в зоне проводимости n

$$\Delta E = \left(1 + \frac{m_n^*}{m_p^*} \right) (E_F - \gamma kT), \quad (1.16)$$

где m_n^* и m_p^* — эффективные массы электрона и дырки соответственно, E_F — энергия Ферми и γ — параметр, зависящий от населенности состояний вблизи минимума зоны проводимости. Согласно расчетам В. Кайзера и Х. Фэна [1]

$$\gamma = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha}, \quad (1.17)$$

где α_0 — коэффициент поглощения, соответствующий незаполненной зоне проводимости. Кривая на рис. 8

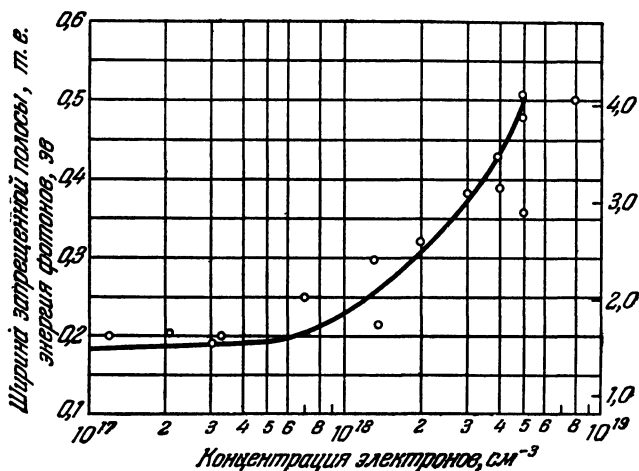


Рис. 8. Край основной полосы оптического поглощения InSb в зависимости от концентрации электронов в зоне проводимости.

Сплошная кривая — теоретический расчет.

построена согласно последним двум формулам. Для наилучшего совпадения с экспериментом оказывается необходимым использовать значение эффективной массы $m_n^* = 0,03 m_e$, а не $0,015 m_e$. В связи с этим было высказано предположение [4], что при уровне Ферми, лежащем выше края зоны проводимости, эффективная масса электрона возрастает.

§ 3. Влияние температуры, давления, электрического и магнитного полей на оптическое поглощение в основной полосе

а) Влияние температуры и давления

Данные экспериментов — как электрических, так и оптических измерений — указывают на то, что ширина запрещенной полосы полупроводников зависит от температуры. Эту зависимость, в некоторых пределах близкую к линейной, связывают, в первую очередь, с температурным изменением размеров элементарной ячейки [14]. Привлекая представление теории о возникновении зон разрешенной энергии из атомных уровней при сближении атомов, удастся качественно объяснить как сужение запрещенной полосы при возрастании температуры, характерное для германия и кремния и многих других полупроводников, так и обратный эффект, имеющий место, например, в кристаллах типа PbS. Теоретический анализ зависимости ширины запрещенной полосы от температуры и давления основан на том, что деформация решетки вызывает изменение потенциала ΔU [19]. Потенциал в кристалле изменяется и вследствие тепловых колебаний. В случае изменения ширины запрещенной полосы при сжатии кристалла под действием внешнего давления, эффект определяется только изменением постоянных решетки. Это можно отнести и к части края полосы поглощения, соответствующей вертикальным электронным переходам, происходящим без изменения волнового вектора k .

Однако, при изменении температуры меняются не только размеры элементарной ячейки, но и спектр тепловых колебаний, что может вызывать дополнительный эффект.

Это явление было рассмотрено Фэнном [1, 15], получившим удовлетворительное согласие с экспериментом для кристаллов германия и кремния. Наиболее подробные данные о зависимости края полосы поглощения от температуры получены для германия [16]. Данные Х. Фэна и других авторов приведены на рис. 9, данные В. Дэша и Р. Ньюэна [6] — на рис. 10. Из

результатов обеих работ видно, что, вообще говоря, кривые, соответствующие разной температуре, могут быть получены друг из друга смещением по горизонтальной и вертикальной осям. Поглощение в длинноволновой части.

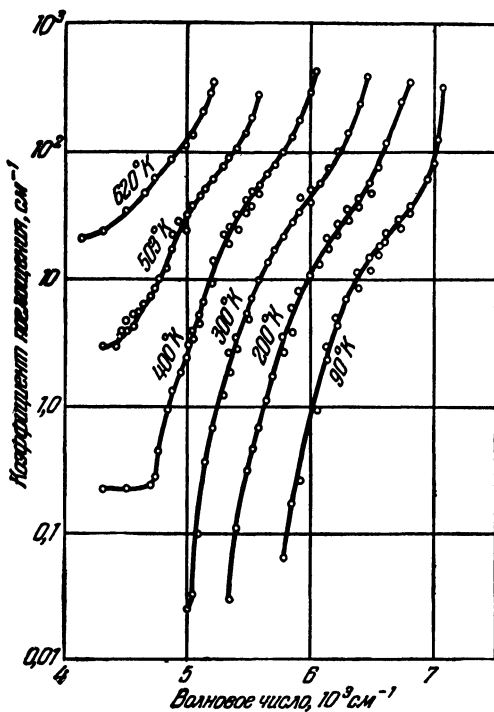


Рис. 9. Изменение положения и формы края основной полосы поглощения германия с температурой [16].

резко возрастающее при высоких температурах, объясняется взаимодействием излучения с носителями тока, не связанным с междузонными электронными переходами.

Более точные данные о зависимости E_{g0} от T в области низких температур, где поглощение носителями, накладывающееся на основную полосу, сказывалось достаточно слабо, были приведены для германия в работе [20] (рис. 11). В области линейной зависимости E_g

от T , при температуре выше 150°K , для Ge значение $\frac{\partial E_{g0}}{\partial T}$ совпадает с определенным по изменению концентрации носителей. Как видно из кривой рис. 11, при

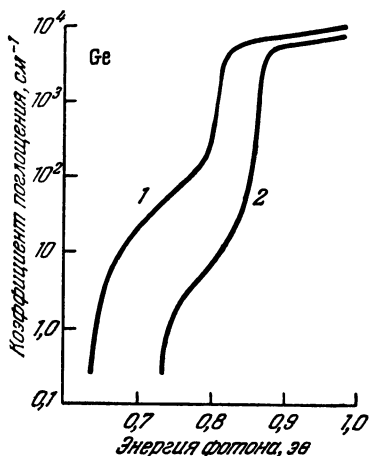


Рис. 10. Край полосы поглощения в германии при 300°K (1) и 77°K (2).

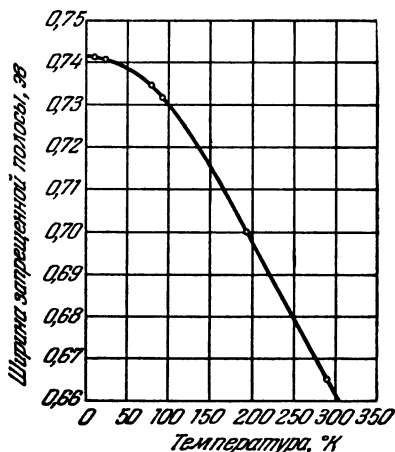


Рис. 11. Зависимость «оптической» ширины запрещенной полосы германия от температуры [20].

низких температурах для германия скорость изменения E_{g0} с температурой уменьшается.

Изменение ширины запрещенной полосы, связанное со сжатием кристалла, исследовалось для германия и кремния при постоянной температуре [21]. Экспериментальные значения $\left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T$, определенные по сдвигу края основной полосы поглощения, близки к $5 \times 10^{-12} \text{ эв} \cdot \text{см}^2/\text{г}$. Однако, для германия значение производной положительно, а для кремния отрицательно.

б) Влияние электрического поля на край основной полосы оптического поглощения

Область сильного «собственного» поглощения кристаллов имеет со стороны больших длин волн резкий порог, которому соответствует минимальное расстояние

между зонами. Кванты, частоты которых меньше $\nu_0 = \frac{E_{g0}}{h}$, не могут поглощаться, так как их энергия недостаточна для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Наложение внешнего электрического поля приводит к изменению вероятности поглощения вследствие размытия края основной полосы поглощения. Действительно, электрону с импульсом p во внешнем поле вообще нельзя приписать какую-либо определенную энергию, так как вероятность нахождения его в области кристалла протяженностью $L \approx \frac{E_g}{qE}$ одинакова и его потенциальная энергия может принимать разные значения. Наоборот, если строго фиксировать потенциальную энергию, т. е. локализовать электрон в определенной ячейке кристалла, то его импульс сможет принимать любое значение в пределах данной зоны и энергия опять окажется неопределенной.

Для того чтобы с максимальной точностью фиксировать дно зоны в окрестности данной точки пространства x , надо из волновых функций состояний, близких к краю этой зоны, образовать пакет шириной Δx , содержащий лишь те состояния, импульс которых не больше чем на Δp отличается от импульса, соответствующего дну зоны. Параметры же Δp и Δx следует определить таким образом, чтобы неопределенность энергии

$$\Delta E \sim \frac{(\Delta p)^2}{m^*} + q\mathcal{E} \Delta x \quad (1.18)$$

оказалась минимальной (m^* — эффективная масса электрона, q — заряд электрона, \mathcal{E} — напряженность поля). Из условия минимума этого выражения с учетом соотношения неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta x \gtrsim \hbar$ следует, что

$$\Delta E_{\min} \approx \sqrt[3]{(q\mathcal{E})^2 \frac{\hbar^2}{m^*}}. \quad (1.19)$$

Следовательно, в электрическом поле край зоны, а вместе с ним и край полосы поглощения, должен размываться на величину порядка ΔE_{\min} . В частности, стано-

вится возможным поглощение квантов, энергия которых меньше E_{g0} . С известными ограничениями это размытие можно интерпретировать как сдвиг «порога» поглощения в сторону более длинных волн.

Строгое рассмотрение вопроса о поглощении света кристаллом, помещенным в однородное электрическое поле, проведенное Л. В. Келдышем [22], подтверждает эти качественные соображения *) (см. также [24]). В полях порядка 10^5 в/см величина $\Delta E_{\text{мин}} = \hbar \Delta \nu_g$ может достигать 10^{-2} эв, что значительно превышает величину возможного эффекта Штарка, который, как было показано Ф. Ф. Волькенштейном, также приводит к сдвигу края области собственного поглощения [25].

В. С. Вавиловым и К. И. Брицыным [26] были проведены опыты, целью которых было обнаружить влияния сильного электрического поля на поглощение света в монокристаллах кремния. Использовать в опытах обычные монокристаллы Si, полученные вытягиванием из расплава или зонной плавкой, было невозможно из-за их недостаточно высоких удельных сопротивлений. В опытах был использован кремний, имевший при температуре опыта ($T = 100^\circ \text{K}$) удельное сопротивление около 10^{11} ом·см, что было достигнуто облучением в реакторе интегральным потоком быстрых нейтронов порядка 10^{18} см $^{-2}$. Из предыдущих исследований оптических свойств облученного подобным образом кремния было известно, что вблизи края полосы поглощения возникает новая полоса с максимумом вблизи 1,8 мк, связанная с дефектами, а также несколько уменьшается пропускание непосредственно вблизи края основной полосы [27, 28]. Однако указанное изменение оптических свойств обусловлено локальными нарушениями, а не изменением зонной структуры, и используя достаточно тонкие образцы, удалось произвести измерения в области длин волн, где доминирует поглощение, связанное с междузонными переходами.

Схема опыта изображена на рис. 12, а. Образец в виде прямоугольного бруска помещался между

*) Аналогичные результаты независимо получены также В. Францем [23].

металлическими электродами, один из которых имел температуру жидкого азота. Модулированный монохроматический свет проходил сквозь кристалл, торцы которого были отполированы, и попадал на охлажденное PbS-фотосопротивление. Переменное напряжение с фотосопротивления подавалось на узкополосный усилитель с выходом на стрелочный прибор.

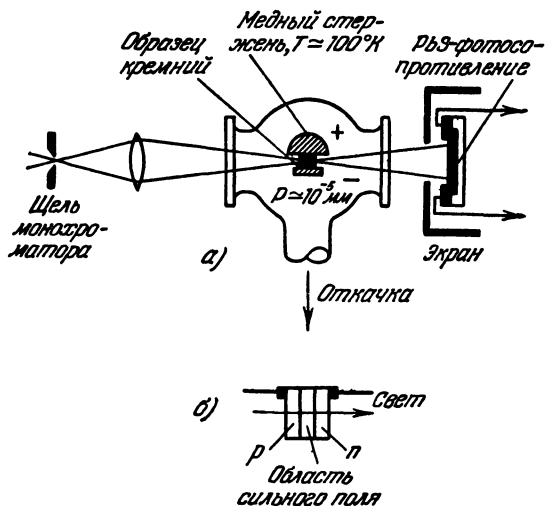


Рис. 12. Схема опыта по наблюдению электрооптического эффекта в однородном кристалле полупроводника (а) и в кристалле с $p-n$ переходом (б).

В спектральной области, соответствующей переходам валентная зона — зона проводимости, с участием фонона, было обнаружено значительное смещение края полосы поглощения (см. рис. 13). На рис. 13, б видно, что в области длин волн $0,8-0,9 \text{ мк}$ приложение поля вызывает резкое увеличение коэффициента поглощения. Величина наблюдавшегося сдвига $\Delta\lambda$ и его зависимость от напряженности поля в образце соответствовали предсказаниям теории. Величина эффекта и малое изменение проводимости за счет возбуждения неравновесных носителей позволяют утверждать, что обнаруженное

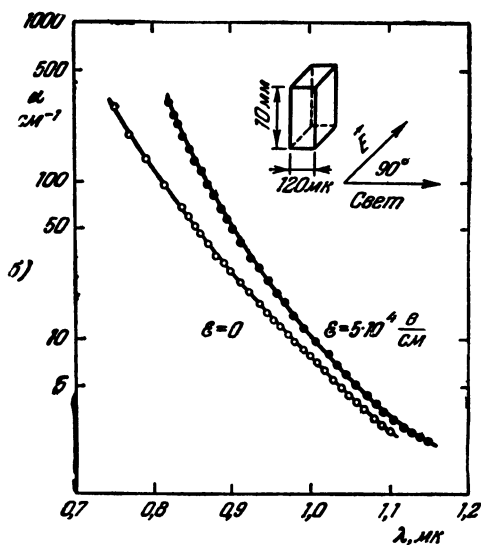
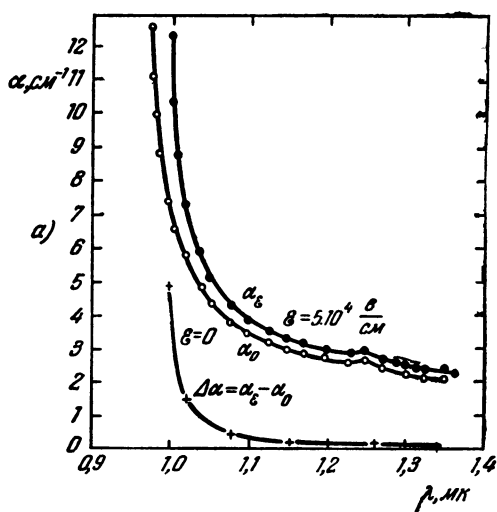


Рис. 13. Электрооптический эффект в кремнии [26].
Спектральное разрешение $\Delta\lambda$ около 0,005 мк.

явление представляет истинный эффект поля и не связано с поглощением носителями тока. Измерения проводились в стационарных условиях ($\mathcal{E} = \text{const}$), однако природа эффекта заставляет считать, что он должен быть малоинерционным, и, таким образом, с помощью простого устройства, подобного изображенному на рис. 12, возможна модуляция света с длиной волны в области 0,8—1 мк весьма высокими частотами. Недавно К. И. Брицыным [29] были проведены измерения оптического пропускания кристаллов кремния, к которым прикладывалось высокочастотное поле. Было показано, что запаздывание сигнала, соответствующего дополнительному поглощению, относительно напряженности поля \mathcal{E} в кристалле не превышает $2 \cdot 10^{-8}$ сек.

в) *Влияние магнитного поля на основную полосу поглощения*

Измерение поглощения в кристаллах германия, InSb и InAs, помещенных в сильное магнитное поле, показало, что внутри основной полосы, вблизи ее края, возникает отчетливо выраженная система периодически расположенных максимумов поглощения (рис. 14). Положение этих максимумов изменяется с напряженностью поля. Этот эффект был назван экспериментаторами, обнаружившими его в германии, «осциллирующей магнетоабсорбцией» [30].

Максимумы поглощения, возникающие при наложении магнитного поля, с точки зрения теории соответствуют электронным переходам между уровнями Ландау в валентной зоне и зоне проводимости. Эти дискретные уровни возникают вследствие «сгущения» континуума уровней около определенных положений в зонах, которое усиливается с напряженностью поля. Для простых параболических зон положение уровней Ландау E_L описывается выражением

$$E_L = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_c + \frac{h}{2\pi} \frac{k_z^2}{2m^*}, \quad (1.20)$$

$$\nu_c = \frac{q_B}{2\pi m^*}, \quad (1.21)$$

где n — квантовое число (номер уровня); ν_c — циклотронная частота и k_z — проекция волнового вектора в направлении, параллельном вектору магнитной индукции B [31]. Из предыдущего выражения следует, что

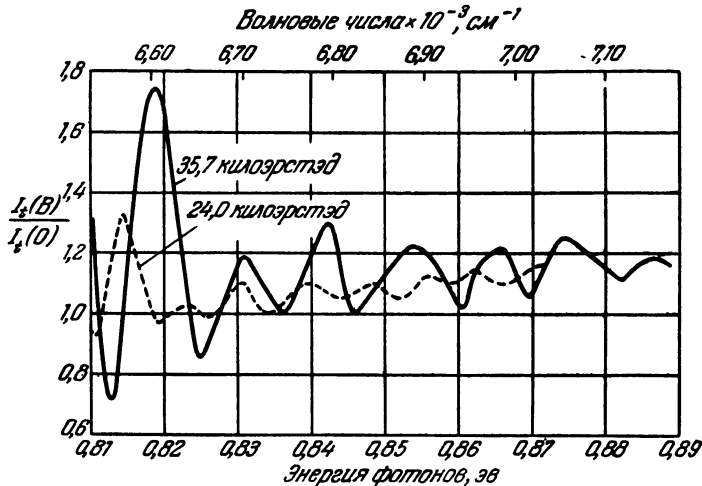


Рис. 14. Влияние магнитного поля на оптическое поглощение в основной полосе (уровни Ландау).

Величины $I_t(B)$ и $I_t(0)$ — относительные интенсивности прошедшего излучения в присутствии магнитного поля B и без него, соответственно.

изменение ширины запрещенной полосы в магнитном поле

$$\Delta E_{g0} = \frac{1}{2} h(\nu_{cn} + \nu_{cp}), \quad (1.22)$$

где ν_{cn} и ν_{cp} — циклотронные частоты соответственно для электронов и дырок.

Эксперименты по исследованию «осциллирующей магнетоабсорбции» могут служить для определения приведенной эффективной массы носителей. Другой интересной принципиальной возможностью представляется определение минимальной энергии фотона, необходимой для осуществления прямого (вертикального) перехода между зонами. Для этого необходимо экстраполировать к нулевому магнитному полю положения максимумов

магнетоабсорбционного эффекта. Подобная экстраполяция была проведена для германия С. Звердлингом и др. авторами [30] и дала значение, совпадающее с E_{g0} для вертикальных переходов, определенных другими методами (см., например, [6]).

Однако в дальнейших более точных измерениях с кристаллами германия были обнаружены дополнительные максимумы поглощения, связанные со сложной структурой зон и образованием экситонов, что затруднило интерпретацию экспериментов такого рода [4].

§ 4. Поглощение света, сопровождаемое образованием экситонов

Представление о возбужденных состояниях электронной системы кристалла, не связанных с локализованными центрами, было выдвинуто Я. И. Френкелем, предложившим для обозначения таких состояний термин «экситон». Одним из экспериментальных фактов, для объяснения которого было предложено использовать гипотезу об экситонах, явилось существование полос, примыкавших к краю основной полосы. Поглощение света в дополнительной полосе не сопровождалось возникновением фотопроводимости. Экситон можно представить себе как возбужденное состояние, распространяющееся от одной ячейки кристалла к другой, или как систему, состоящую из электрона и положительной дырки, напоминающую атом водорода. Из этих представлений следует, во-первых, что движение экситона в кристалле не создает электрического тока и, во-вторых, что для образования экситона необходима меньшая энергия, чем для генерации пары «свободных» носителей — электрона и дырки.

Экситон может окончить свое существование либо в результате теплового «довозбуждения», т. е. термической диссоциации, сопровождающейся возникновением электрона и дырки, либо отдавая свою энергию решетке. Возможно также и исчезновение экситона с испусканием фотона; этот процесс является своеобразным случаем излучательной рекомбинации неравновесных носителей, которая будет рассмотрена в главе 4.

Наиболее прямыми подтверждениями существования экситонов, возникающих при поглощении света в области за пределами основной полосы, являются эксперименты, в которых наблюдается миграция экситонов на расстояние, на много порядков превышающее постоянную решетки кристалла. Л. Апкер и Э. Тафт [32] показали, что в щелочногалогидных кристаллах с F -центрами экситоны мигрируют от места их возникновения не менее чем на 1000 постоянных решетки.

Другим аргументом, подтвердившим существование экситонов в закиси меди Cu_2O , а также в кристаллах CdS , явились работы Е. Ф. Гросса и сотрудников [33], обнаруживших в этих полупроводниках сгущающиеся серии спектральных линий, расположенные вблизи края основной полосы и похожие на спектральные серии водородного атома *). Значительная интенсивность линий поглощения позволяет считать, что последнее связано с основным веществом кристалла, а не с примесями. Частоты линий экситонного поглощения, например для так называемой «желтой» серии в Cu_2O , описываются формулой

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R_{\text{ex}}}{n^2}, \quad (1.23)$$

где квантовое число $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, \dots$, ν_∞ — частота, соответствующая границе серии, т. е. фото диссоциации экситона, и R_{ex} — постоянная Ридберга для экситона, связанная с постоянной Ридберга R для атома выражением

$$R_{\text{ex}} = \frac{R}{n_0^4} \frac{\mu^*}{m_n}, \quad (1.24)$$

где n_0 — показатель преломления, а приведенная эффективная масса экситона μ^* выражается через эффективные массы электрона и дырки в кристалле:

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}. \quad (1.25)$$

*) В настоящее время существование подобных спектров поглощения установлено также для CdSe , ZnS , HgJ_2 , PbJ_2 и ряда других полупроводников.

Используя выражение Ванье — Мотта для «диаметра» слабо связанного водородоподобного экситона:

$$d_{\text{ex}} = 2 \left(\frac{\hbar^2}{\mu^* q^2} \right) n_0^2 n^2, \quad (1.26)$$

Е. Ф. Гросс получил значения, во много раз превосходящие постоянные решетки:

$$\begin{aligned} \text{для } n = 2 & \quad d_{2\text{ex}} \simeq 100 \text{ \AA}, \\ \text{для } n = 10 & \quad d_{10\text{ex}} \simeq 2500 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Одним из следствий слабой связи электрона и дырки является наблюдавшееся явление диссоциации экситонов в сравнительно слабых электрических полях. Начиная с напряженности поля, близкой к 6 кВ/см, высшие члены спектральной серии постепенно исчезали, и в поле 30 кВ/см вся «желтая» экситонная серия в Si_2O пропадала. Возможная иная интерпретация этого интересного явления заключается в том, что в действительности основную роль здесь играл эффект размытия или сдвига края основной полосы поглощения при наложении электрического поля, предсказанный Л. В. Келдышем и В. Францем [22, 23].

Тщательное исследование края полосы поглощения в весьма чистых монокристаллах германия и кремния и анализ формы края основной полосы на основе теории вертикальных и неvertикальных электронных переходов позволили Дж. Макфарлейну и др. [20] выделить весьма слабо выраженную структуру спектра, связанную, по-видимому, с возникновением экситонов. Спектральных серий, аналогичных обнаруженным Гроссом, в этих кристаллах найдено не было, что объясняется, в первую очередь, очень малыми энергиями диссоциации экситонов, составляющими для Ge 0,0027 эв и для Si 0,012 эв. Можно предположить, что вблизи края полосы сильного поглощения, связанного с вертикальными переходами, существуют более глубокие экситонные состояния. Однако наличие достаточно интенсивного поглощения, обусловленного неvertикальными переходами с участием фононов, делает экспериментальное исследование глубоких экситонных состояний крайне трудной задачей.

§ 5. Поглощение света, связанное с фотоионизацией или возбуждением примесей и дефектов структуры

а) Центры с мелкими энергетическими уровнями

Из измерений температурной зависимости электропроводности и ЭДС Холла известно, что химические примеси образуют в полупроводниках с небольшой шириной запрещенной полосы и высокой диэлектрической проницаемостью «мелкие» энергетические уровни донорной или акцепторной природы. Типичными примерами являются фосфор (донор) и бор (акцептор) в кристаллах кремния. Сравнительно давно было показано, что целый ряд элементов 5-й группы образует в кремнии донорные центры с приблизительно одинаковой (0,045—0,05 эв) энергией термической ионизации; в кристаллах германия энергия ионизации аналогичных мелких донорных центров оказалась еще меньше — близкой к 0,01 эв.

Эти экспериментальные факты были качественно объяснены с помощью так называемой «водородоподобной» модели примесных центров, согласно которой атом примеси (например, 5 группы) уподобляется атому водорода в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . Из этой естественной аналогии, являющейся, как будет видно из последующего, грубым приближением, следует, что переходу электрона из основного состояния на донорном центре в зону проводимости должен соответствовать порог фотоионизации, а следовательно, и полоса инфракрасного поглощения и фотопроводимости. Кроме того, должно иметь место поглощение, соответствующее переходам из основного состояния в возбужденные состояния. Соответствующие уровни для донора должны лежать между основным уровнем и зоной проводимости, а полосы поглощения должны находиться с длинноволновой стороны от порога фотоионизации примеси.

Примесные атомы с малыми энергиями ионизации при комнатной температуре почти все ионизованы в результате теплового возбуждения. Поэтому явления,

связанные с переходами электронов с мелких примесных уровней в зону или из зоны на эти уровни, в частности — селективное поглощение и фотопроводимость, удается наблюдать лишь при достаточно низких температурах.

Подробные экспериментальные данные о поглощении на центрах с мелкими уровнями в настоящее время имеются для кристаллов кремния. В германии полосы поглощения, обусловленные мелкими уровнями, лежат в трудной для исследования спектральной области (длины волн более 100 мк). Тем не менее, ряд данных о поглощении в германии в этой области получен Х. Фэном и сотрудниками [34]. Рассмотрим несколько более подробно экспериментальные данные для кремния и их теоретическую интерпретацию.

Необходимость в измерениях при низкой температуре ($T < 20^\circ \text{K}$) обусловлена не только малой энергией термической ионизации центров, но и тем, что в результате взаимодействия электронов с колебаниями решетки полосы поглощения расширяются. Другим обстоятельством, которое важно учитывать при исследовании оптического поглощения, является взаимодействие атомов примеси друг с другом, также приводящее к расширению полос поглощения уже при концентрациях выше $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Согласно приближенной теории Фэна [1], поперечное сечение поглощения фотона примесными центрами σ' вблизи порога фотоионизации, характеризуемого частотой ν_i , при $\nu > \nu_i$, выражается формулой:

$$\sigma' = \frac{\alpha}{N} \approx \frac{5 \cdot 10^{-17}}{n} \frac{m}{m^*} \frac{E_H}{E_i} \left(\frac{\nu_i}{\nu} \right)^{3,5}, \quad (1.27)$$

где α — коэффициент поглощения, N — концентрация центров, m^* — эффективная масса носителя, $n \approx \sqrt{\epsilon}$ — показатель преломления, $E_H = 13,6 \text{ эв}$ — энергия ионизации атома водорода, $E_i = h\nu_i$ — энергия ионизации примеси. Это выражение дает точность, превышающую порядок величины.

Еще более грубую оценку, без учета значений эффективной массы, можно сделать, используя выражение

для коэффициента поглощения α_i

$$\alpha_{i_{\max}} = \frac{N}{\epsilon \left(\frac{E_i}{E_H} \right)} 10^{-17} \text{ см}^{-1}; \quad (1.28)$$

этой оценкой приходится пользоваться, например, при первоначальном изучении новых полупроводниковых

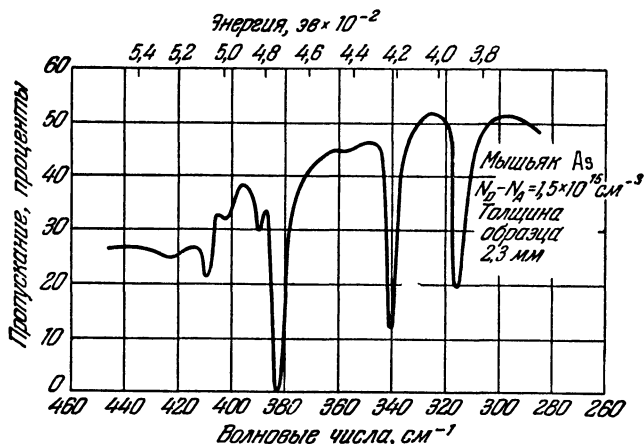


Рис. 15. Спектр поглощения, связанного с фотоионизацией и возбуждением донорных центров с мелкими уровнями (мышьяк в кремнии) [4]. $N_D - N_A$ — разность концентраций мягких доноров и акцепторов.

соединений, когда известна лишь концентрация преобладающей примеси, а также значения ϵ и E_i .

Типичный спектр поглощения мелкими донорами (атомы мышьяка) в кремнии изображен на рис. 15. Спектр снят при температуре кристалла около $4,2^\circ \text{ К}$. Одна из полос, лежащая вблизи 316 см^{-1} , обусловлена примесью сурьмы. Аналогичные спектры получены для висмута, фосфора и сурьмы. Наиболее важными экспериментальными фактами представляются:

а) наличие четко выраженной системы полос, соответствующих возбужденным состояниям;

б) подобие спектров (систем полос) для различных примесей;

в) различие в энергиях оптической ионизации для разных примесных центров (например, P, As, Sb) в одном и том же основном веществе (кремний).

Для акцепторных центров (элементы III группы в Ge и Si) имеет место качественно аналогичная картина. На рис. 16 показан характерный спектр поглощения, обусловленного примесью бора в кристалле кремния.

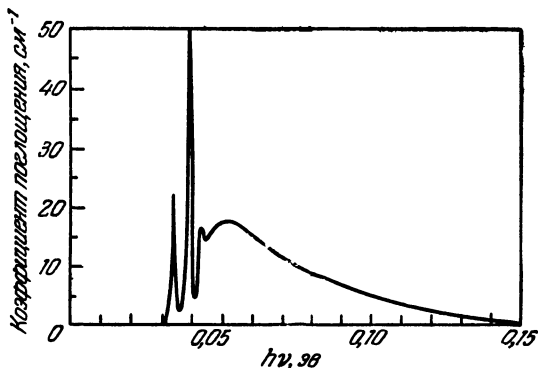


Рис. 16. Спектр поглощения, связанный с атомами бора в кремнии.

Из табл. 4 видно, что энергии переходов в возбужденное состояние и энергию фотоионизации для мелких донорных и акцепторных уровней удается определять по положению полос поглощения с высокой точностью, значительно превосходящей точность определения энергий термической ионизации.

Все мелкие донорные центры имеют единую систему полос поглощения, так же как и все мелкие акцепторы, однако между первой и второй системами полос поглощения нет прямого соответствия. Это обстоятельство указывает на несовершенство простой водородоподобной модели, согласно которой в обоих случаях должна иметь место одна и та же система уровней, с различием, определяемым только величиной эффективных масс:

$$E_n = \frac{1}{n^2} \frac{q^2}{2\hbar^2} \frac{m^*}{\epsilon^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.29)$$

Таблица 4

Экспериментальные данные об энергиях ионизации примесных центров с мелкими уровнями в кремнии [4]

(Значение энергий в тысячных электрон-вольта)

Переходы	Акцепторы			
	B	Al	Ca	In
1s — 2p ¹	30,16 ± 0,12	54,91	58,26	142,06
1s — 2p ²	34,52 ± 0,12	58,57	61,80	145,73
1s — 2p ³	38,40	64,08	67,15	149,75
1s — 2p ⁴	39,65	64,99	68,26	150,88
1s —	41,46	66,90	70,68	153,36
1s —	42,13	67,55	71,36 ± 0,15	153,96
1s —	42,74	68,51 ± 0,12	72,28 ± 0,15	155,41 ± 0,2
1s —	43,85			
Переходы	Доноры			
	P	As	Sb	Bi
1s — 2p, m = 0	34,5	42,27	31,8	59,50
1s — 2s		44,66		62,19
1s — 2p, m = ± 1	39,5	47,47	36,5	64,57
1s — 3p, m = 0		48,35		65,47
1s —		49,87		67,13
1s — 3p, m = ± 1	42,6	50,72	39,9	68,01
1s —	44,6	52,47 ± 0,3		69,12 ± 0,12

Более того, подбор значений эффективной массы ни для доноров, ни для акцепторов не дает согласия с экспериментом.

Использование водородоподобной модели для качественных соображений оправдывается тем обстоятельством, что для водородоподобного центра эффективный радиус боровской орбиты a^* прямо пропорционален ϵ :

$$a^* = \frac{\hbar^2}{q} \frac{\epsilon}{m^*}. \quad (1.30)$$

Для кремния, при $\epsilon \approx 12$ и $m^* \approx 0,3 m_e$, получаем $a^* \approx \approx 20 \text{ \AA}$. Постоянная решетки Si равна $5,42 \text{ \AA}$ и таким

образом электрон, связанный с примесным атомом, находится вблизи него лишь незначительную часть времени, а в течение остального времени «размазан» по многим ячейкам кристалла, и неизвестное распределение потенциала вблизи атома не слишком сильно сказывается на его движении. Эти соображения в еще большей степени справедливы для кристаллов германия, где энергии ионизации мелких доноров и акцепторов близки к $0,01 \text{ эв}$, а $\epsilon = 16$.

Главное допущение теории эффективных масс (развитой в основном Ч. Киттелем и А. Митчеллом [35], а также В. Коном и Дж. Латтинджером [36]), которую используют для описания системы мелких уровней примесных центров, состоит в постулировании того, что форма потенциальной ямы вблизи ядра примесного атома описывается уравнением:

$$U = -\frac{q^2}{\epsilon r}, \quad (1.31)$$

где r — расстояние от атома. Естественно, что чем меньше вероятность нахождения электрона в непосредственной близости от примесного атома, где истинное распределение потенциала неизвестно, тем лучшего совпадения с экспериментом можно ожидать. Помимо указанного основного допущения в теории учитывается зонная структура того кристалла, в котором находится атом примеси. Донорное состояние представляется волновым пакетом функций Блоха вблизи дна зоны проводимости. Таким образом, кинетическая энергия электрона определяется энергией минимума (или минимумов) зоны проводимости данного полупроводника. Вследствие этого, системы энергетических уровней доноров в разных веществах должны различаться, а спектр поглощения донорными центрами может существенно отличаться от спектра поглощения акцепторов в том же веществе.

Однако в теории эффективных масс не учитывают различия между разными донорными или акцепторными атомами в одном и том же кристалле, которое, как это видно из табл. 4, весьма значительно. Теория Киттеля и др., являющаяся обобщением представления

о водородоподобных центрах, предсказывает для мелких доноров в кремнии энергию ионизации E_{0i} , равную 0,029 эв, в то время как экспериментальные значения различаются от 0,039 эв (фосфор) до 0,069 эв (висмут). Эти расхождения в первую очередь следует объяснять отсутствием учета истинной формы потенциальной кривой вблизи центра и использованием среднего значения ϵ . Тем не менее, теория позволяет идентифицировать ряд спектральных полос поглощения, связанных с возбужденными состояниями, и вычислить разницу в энергии между этими состояниями. Для p -состояний вычисленные значения хорошо совпадают с экспериментом и, таким образом, удается вычислить и наиболее интересную величину — энергию оптической ионизации — с несколько большей точностью, чем по непосредственным измерениям, где границу соответствующей полосы обычно трудно определить.

Подробное изложение современного состояния теории примесных центров с мелкими уровнями дано в обзоре Кона [37].

б) Инфракрасное поглощение, связанное с глубокими уровнями примесей и дефектов

Глубокими уровнями обычно называют те уровни, вероятность термической ионизации которых при комнатной температуре мала.

Существование примесных центров или дефектов структуры с глубокими уровнями, как это будет показано в последующих главах, часто определяет такие основные физические характеристики полупроводника, как скорость рекомбинации неравновесных носителей тока, спектральную область фотопроводимости, а также спектр люминесценции.

Естественно ожидать, что за длинноволновым краем полосы собственного поглощения может наблюдаться поглощение, связанное с фотоионизацией или возбуждением глубоких уровней. Такое поглощение действительно наблюдается в полупроводниках с широкой запрещенной полосой (CdS, ZnS), а также в кристаллах кремния,

в которых путем облучения быстрыми электронами или нейтронами созданы структурные дефекты (см. гл. 5). Глубокие уровни часто соответствуют вторичной и т. д. ионизации примесного атома или дефекта. В наиболее изученных полупроводниках, которыми являются германий и кремний, энергию ионизации большинства глубоких примесных уровней, обусловленных атомами Au, Fe, Co и др. элементов, определили не по данным оптического поглощения, а путем электрических измерений или по спектральной зависимости примесной фотопроводимости. Трудности в исследовании поглощения вызваны тем обстоятельством, что примеси, входящие в решетку путем замещения атомов основного вещества (например, Au в Ge или в Si), не удается ввести в концентрациях выше чем $1-2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Излишек примеси, вводимой в расплав при выращивании кристалла, выпадает в виде коллоидных включений.

Поэтому интересный вопрос о существовании возбужденных состояний примесных центров с глубокими уровнями до настоящего времени не изучен даже для Ge и Si.

Последние результаты исследования инфракрасного поглощения в кремнии, содержащем радиационные структурные дефекты, указывают на существование таких возбужденных состояний [27, 28, 38]. Однако количественная интерпретация имеющихся данных затруднена тем, что теория центров с глубокими уровнями пока отсутствует. В таких центрах электрон сильно связан с примесным атомом (или, например, атомом в междузлии) и вследствие того, что пространственное распределение волновой функции резко меняется в пределах расстояния порядка постоянной решетки, использовать метод эффективной массы нельзя. Большую часть времени связанный электрон находится в области непосредственно вблизи центра, где потенциальная энергия неизвестна.

Данные об энергиях оптической ионизации многих примесей, образующих глубокие уровни в германии, приведены в работе Ньюмена и Тайлера [39] и обзоре Джебола в [4], в котором имеются также и данные для кремния.

§ 6. Инфракрасное поглощение носителями тока

а) Неселективное поглощение *)

За краем основной полосы поглощения при достаточно больших концентрациях носителей тока в полупроводниках наблюдается неселективное поглощение, плавно возрастающее с длиной волны вплоть до очень больших длин волн (более 100 мк). Коэффициент поглощения для данной длины волны оказывается в этом случае приблизительно пропорциональным концентрации носителей тока преобладающего типа, вплоть до больших концентраций примесных центров, после чего поглощение растет с концентрацией более быстро.

Неселективное поглощение носителями тока, отчетливо наблюдавшееся в широкой спектральной области в германии *n*-типа [1], кремнии [1, 40], антимониде индия и в других полупроводниках, обусловлено электронными переходами внутри одной зоны, например зоны проводимости. Довольно часто это поглощение не совсем точно называют «поглощением свободными носителями». В действительности, для носителей в совершенной периодической решетке, не возмущенной тепловым движением, в соответствии с законом сохранения импульса (правило отбора $k_i \approx k_f$) такие переходы являются запрещенными.

Однако тепловые колебания и структурные нарушения, с которыми могут взаимодействовать носители тока, обуславливают возможность переходов внутри зоны. Вопрос о поглощении света электронами проводимости, имеющими время релаксации θ , был рассмотрен теоретически Кронигом [41]. Считая формально «резонансную» частоту свободных электронов равной нулю и вводя ширину резонанса, определяемую «затуханием» (в качестве параметра, характеризующего затухание, использовалась величина θ), Крониг получил для коэффициента поглощения формулу, аналогичную классическому выражению Друде для электронного

*) Некоторые авторы (например, Мосс) называют этот тип поглощения «металлическим».

осциллятора:

$$\alpha = \frac{4\pi}{cn} \frac{n_e q^2}{m^*} \frac{\theta}{1 + \omega^2 \theta^2}, \quad (1.32)$$

где n_e — концентрация электронов в зоне проводимости, c — скорость света, n — показатель преломления, $\omega = 2\pi\nu$ — угловая частота. В полупроводниках с большой подвижностью обычно выполняется условие $\omega^2 \theta^2 \gg 1$. Время релаксации θ можно оценить, зная подвижность электронов μ ,

$$\theta = \frac{\mu m^*}{q}, \quad (1.33)$$

откуда следует, что коэффициент поглощения носителями тока

$$\alpha = \frac{n_e q^3}{nc\pi\mu m^*} \frac{1}{\nu^2}. \quad (1.34)$$

Таким образом, характерной чертой поглощения носителями тока должна являться зависимость типа

$$\alpha \sim \lambda^2. \quad (1.35)$$

Наблюдавшееся в германии n -типа при комнатной температуре поглощение было сравнено Кейном [42] с выражением (1.34). Оказалось, что наилучшее согласие с экспериментом получается, если средняя эффективная масса электрона m_e^* составляет 0,11—0,22, которую выражают как

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{e\parallel}^*} + \frac{2}{m_{e\perp}^*} \right), \quad (1.36)$$

где $m_{e\parallel}^*$ — «продольная» и $m_{e\perp}^*$ — «поперечная» эффективные массы массы свободного электрона m_0 . Средняя эффективная масса, определенная методом циклотронного резонанса, для Ge равна 0,12 m_e .

Впоследствии теория поглощения носителями тока была уточнена Фэном, который при выводе выражений для коэффициента поглощения α учел как взаимодействие электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне с решеткой, так и влияние примесей и де-

фектов [1]. Согласно Фэну в случае, когда доминирует рассеяние носителей акустическими колебаниями решетки,

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{cn} = \frac{4\pi}{cn} \frac{4}{9\pi^{1/2}} \frac{\sigma_0}{0^2\omega^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^{1/2} \left\{ \left(1 + \frac{2E_k}{\hbar\omega}\right) \left(1 + \frac{E_k}{\hbar\omega}\right) \right\}^*, \quad (1.37)$$

где σ_0 — проводимость. Скобки $\{ \}$ означают в данном случае усреднение по начальной кинетической энергии электронов (или дырок) E_k . В случае классической статистики $E_k \approx kT$. Таким образом, в отличие от классической теории Кронига, согласно последнему выражению,

$$\alpha \sim \lambda^{3/2}. \quad (1.38)$$

В случае очень высоких концентраций ионизованных примесных центров, коэффициент поглощения α должен зависеть от длины волны, как $\lambda^{1/2}$; при данной длине волны коэффициент поглощения должен быть пропорционален квадрату концентрации примесных центров [43].

Поглощение свободными носителями в кремнии p - и n -типа исследовалось автором [40] в области длин волн между 1,1 мк и 11 мк. Было обнаружено, что в кристаллах p -типа с концентрацией носителей от $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и выше коэффициент поглощения плавно возрастает с длиной волны (рис. 17), причем для концентраций дырок вплоть до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ зависимость $\alpha = f(\lambda)$ весьма близка к предсказываемой теорией Фэна. Сплошной кривой $1a$ на рисунке показана теоретическая зависимость. Абсолютные значения коэффициентов поглощения в спектральной области, для которой выполняется условие $\alpha \approx \lambda^{3/2}$, были использованы для вычисления эффективной массы дырок m_p^* в кремнии. Согласно данным [40] $m_p^* = (3,5 \pm 0,3) 10^{-28} \text{ г}$, т. е.

*) При выводе формулы (1.37) автор не учитывал индуцированного испускания, что приводит к появлению дополнительно множителя $(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}})$.

$\frac{m_p^*}{m_e} = 0,38$, что вполне согласуется со значением $0,39 m_e$, полученным Декстером и др. методом циклотронного резонанса [44]. В исследовавшихся в работе [40] кристаллах кремния p -типа со сравнительно низкими концентрациями дырок (менее $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) обнаруживались сильные отклонения от закона $\lambda^{3/2}$ (см. рис. 17,

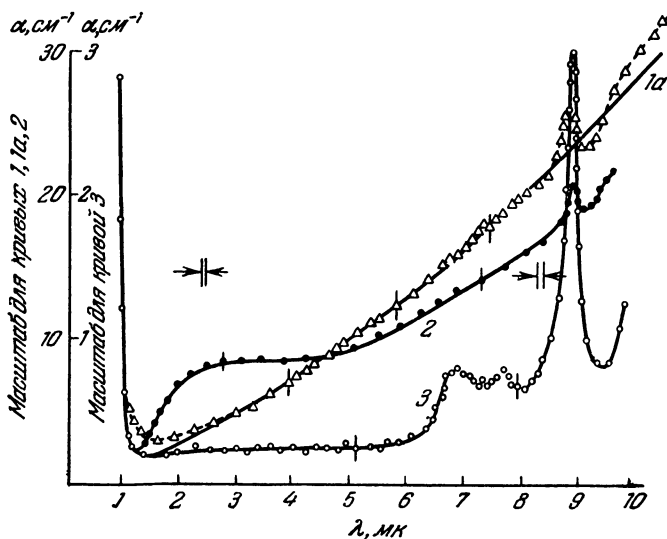


Рис. 17. Спектр поглощения монокристаллов кремния p - и n -типа при 300° К .

1. Кремний p -типа, $\rho_0 = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 1a — теоретическая зависимость α ; 2 — кремний n -типа, $\rho_0 = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 3 — кремний p -типа, $\rho_0 = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

кривая 3), проявляющиеся в наличии слабо зависящего от λ «поглощения» в области $1,1-7 \text{ мк}$. Из контрольных опытов следует, что наблюдавшийся эффект является объемным, однако не установлено, связано ли это ослабление проходящего пучка с истинным поглощением света, или обусловлено рассеянием излучения на дефектах, натяжениях или скоплениях примесей [45].

В отличие от кремния p -типа ни в одном из исследовавшихся в [40] кристаллов с электронной проводимостью

стью не наблюдалось зависимости типа $\alpha \sim \lambda^{3/2}$. Типичная спектральная зависимость для кристалла *n*-типа с большой концентрацией электронов ($n_e \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) также приведена на рис. 17 (кривая 2). Кривая имеет перегиб в области 2,5—3 мк, после чего α растет с λ медленнее чем $\lambda^{3/2}$. Нельзя исключить возможности того, что наблюдаемая спектральная зависимость есть результат наложения спектра типа $\alpha \sim \lambda^{3/2}$ и широкой полосы с максимумом вблизи 2,5 мк, как это считает Фэн (см. [17]). Согласно исследованиям В. А. Яковлева [46], учет рассеяния оптическими фононами и сложной зонной структуры кремния, не проведенный в теории Фэна, заставляет считать, что «максимум» также обусловлен поглощением электронами в зоне проводимости.

Влияние неселективного поглощения носителей тока сильно затрудняет обнаружение слабых полос поглощения, связанных с колебаниями решетки и примесями. Ввиду этого (в особенности при изучении инфракрасных спектров новых полупроводниковых материалов) крайне существенно тем или иным способом (например, введением компенсирующих примесей или снижением температуры опыта) понизить концентрацию носителей тока.

б) Селективное поглощение

В отличие от поглощения, описанного выше и характеризуемого монотонным возрастанием α с длиной волны, в определенных случаях возможно существование сравнительно узких спектральных полос поглощения, также связанных с взаимодействием излучения с носителями тока. Наиболее изученным случаем селективного поглощения носителями тока является поглощение дырками в кристаллах германия. Вскоре после того, как были выращены достаточно крупные монокристаллы Ge *p*-типа, было установлено, что в области с краем основной полосы, вблизи 3,4 мк и 4,7 мк, а также при длинах волн, превышающих 10 мк, имеют место полосы поглощения, интенсивность которого пропорциональна концентрации дырок. Удалось показать также, что вполне аналогичный спектр поглощения можно наблюдать в кристалле германия *n*-типа в неравновесных

условиях, например, при инжекции дырок в n -область пропускаем прямого тока сквозь кристалл с $p-n$ -переходом [47]. Спектр поглощения дырками в кристалле германия показан на рис. 18, где по оси ординат

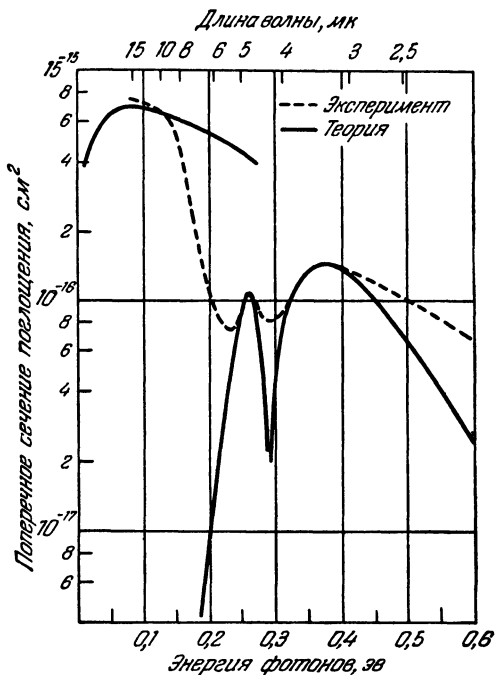


Рис. 18. Поглощение дырками, инжектированными в германий n -типа [17].

отложено поперечное сечение поглощения, т. е. коэффициент поглощения, деленный на концентрацию дырок в исследованном кристалле.

При интерпретации наблюдавшегося спектра поглощения в работе [47] были использованы данные о сложной структуре валентной зоны германия, согласно которым эта зона разделяется на три «ветви», две из которых ν_1 и ν_2 совпадают вблизи точки, где $k=0$, а третья, ν_3 , лежит ниже первых двух. Полосу 3,4 мк (0,37 эв) связывают с электронным переходом $\nu_3 \rightarrow \nu_1$;

4,7 мк (0,27 эв) — с переходом $\nu_3 \rightarrow \nu_2$, наконец, наиболее длинноволновую полосу, лежащую вблизи 15 мк (0,08 эв), форма которой хуже изучена, — с переходом $\nu_2 \rightarrow \nu_1$ (см. рис. 19). Надо заметить, что величина отщепления нижней зоны ν_3 от ν_1 и ν_2 определена именно по положению полосы поглощения 4,7 мк, так как данные, полученные другими методами, позволяют лишь

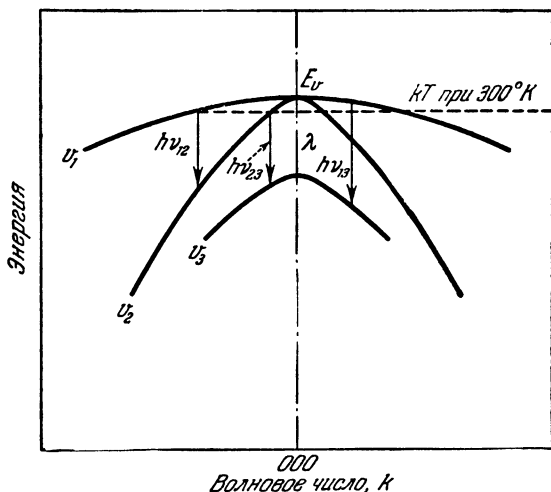


Рис. 19. Сложная структура валентной зоны германия [42].

утверждать, что такое разделение должно существовать, но не позволяют определить расстояние между зонами. Теория переходов между ветвями валентной зоны Ge была развита А. Кейном [42].

Интенсивное поглощение дырками в германии было использовано как для экспериментального исследования пространственного распределения инжектированных дырок и определения длины диффузии [48], так и для целей модуляции инфракрасного излучения [49], [50].

В отличие от кристаллов германия, несмотря на большое сходство в структуре валентных зон, в кристаллах кремния селективного поглощения дырками практически не наблюдается. Исследование инфракрасных

спектров поглощения некоторых из интерметаллических соединений, например GaSb и InAs, указывает на наличие селективного поглощения носителями, по-видимому, так же, как и в германии, связанного с переходами между ветвями сложной валентной зоны [51, 52].

§ 7. Влияние электрически неактивных примесей на инфракрасное поглощение в полупроводниках

В течение довольно большого промежутка времени о наличии примесей в полупроводниковых материалах, в частности в германии и кремнии, судили, главным образом, по данным измерений электропроводности, эффекта Холла и времени жизни неравновесных носителей. Сравнительно недавно было выяснено, что весьма часто монокристаллы германия и кремния, помимо электрически активных примесей, способных отдавать носители в соответствующую зону вследствие ионизации или захватывать их, содержат весьма значительное количество кислорода или водорода. Концентрация этих примесей, в частности, кислорода, иногда превышает 10^{18} см⁻³. Атомы кислорода могут существовать в кристаллах кремния в двух состояниях. В одном из этих состояний, в котором они обычно находятся в выращенных из расплава монокристаллах, атомы кислорода не влияют на электрические свойства кремния. Однако при последующей термической обработке электропроводность и другие свойства кремния, содержащего кислород, могут резко изменяться.

Вопрос о существовании растворенного кислорода в кремнии и его влиянии на свойства кристаллов был выяснен в основном благодаря тому, что были обнаружены характерные полосы инфракрасного поглощения, обусловленные возбуждением колебаний атомов кислорода и соседних атомов кремния. Так как исследование «электрически неактивных» примесей в полупроводниках представляет собой практически важную и мало изученную проблему, рассмотрим случай кислорода в кремнии несколько подробнее.

Наиболее интенсивная полоса поглощения, обусловленная колебаниями связанного с кремнием кислорода,

имеет при 300°K волновое число, близкое к 1106 см^{-1} ($\lambda = 9,1 \text{ мк}$). Другая полоса лежит в более длинноволновой области вблизи 515 см^{-1} и третья, более слабая, — вблизи 1205 см^{-1} . Эксперименты с кремнием, содержащим кислород, обогащенный изотопом O^{18} , показали,

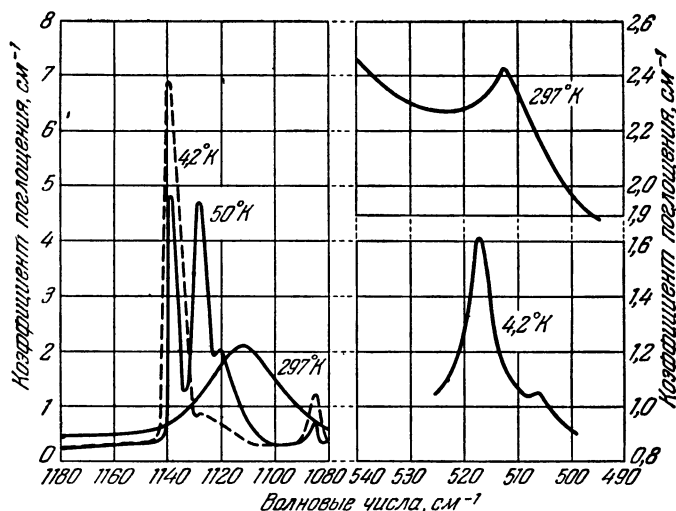


Рис. 20. Полосы поглощения, обусловленного возбуждением колебаний атомов кислорода в кремнии.

В кристаллы введен кислород, содержащий 12% изотопа O^{18} [53].

что имеет место ясно выраженное изотопическое расщепление и, следовательно, полосы поглощения непосредственно связаны с атомами кислорода. На рис. 20 показаны эти полосы поглощения при разных температурах для образца кремния, содержащего кислород, в котором 12% атомов принадлежит изотопу O^{18} . Хотя двуокись кремния SiO_2 имеет сильную полосу поглощения вблизи 1100 см^{-1} , результаты исследования изотопического смещения и в первую очередь соотношения интенсивностей полос позволяют утверждать, что «вибратор», обуславливающий поглощение, содержит лишь один атом кислорода, т. е. колебания возбуждаются как бы в «молекуле» Si_2O [53, 54]. Детальное исследование

температурной зависимости полос поглощения, связанных с кислородом в кремнии, позволило в значительной степени выяснить структуру, т. е. геометрию и силы связи колеблющейся «молекулы» Si_2O . В настоящее время инфракрасная спектроскопия используется как достаточно простой метод количественного анализа первоначального содержания кислорода в кремнии, начиная с концентраций от $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Термообработка при температурах выше 1000°C , а также бомбардировка нейтронами [28, 38] приводит к уменьшению интенсивности поглощения. Кайзер [55] показал, что в первом случае имеет место «сгущение» атомов кислорода, постепенно приводящее к возникновению частиц SiO_2 . При достаточной концентрации этих частиц их удается наблюдать по возникающему рэлеевскому рассеянию света.

§ 8. Поглощение света при возбуждении колебаний кристаллической решетки

Так же, как и при возбуждении колебаний с участием атомов примесей, поглощение света вследствие возбуждения колебаний кристаллической решетки не сопровождается фотоионизацией. Этот тип поглощения особенно характерен для ионных кристаллов, каждый из которых имеет, обычно в достаточно далекой инфракрасной области, полосу весьма интенсивного поглощения и несколько смещенный относительно нее максимум отражательной способности (остаточные лучи) [5, 56]. Вопрос о спектре колебаний решетки кристалла и частоте, при которой должен иметь место максимум поглощения, рассмотрен, например, в книге Ч. Киттеля [57].

Интенсивность поглощения или отражения в полосе «остаточных лучей» тем меньше, чем меньше доля ионной связи, т. е. «эффективный заряд» атомов в кристалле. Так, валентные кристаллы элементов IV группы — алмаз, кремний и германий, с точки зрения простой теории, не должны иметь полос поглощения, связанных с возбуждением колебаний решетки, так как эффективный заряд атомов, характеризующий степень ионной связи, в этих кристаллах равен нулю. Однако

экспериментальное изучение этих кристаллов позволило обнаружить в каждом из них систему полос поглощения, несомненно связанную именно с колебаниями решетки (см. рис. 21). Поглощение и интенсивность этих полос поглощения не зависит от типа и концентрации электрически активных примесей. Коллинз и Фэн установили [58], что интенсивность поглощения в этих полосах пропорциональна среднему квадратичному смещению атомов при тепловом возбуждении. Для того чтобы объяснить существование полос поглощения, необходимо делать дополнительные предположения о том, что тепловое движение атомов или наличие структурных дефектов деформирует распределение заряда в кристалле, создавая электрические диполи, с которыми может взаимодействовать падающее инфракрасное излучение.

Лэкс и Бурштейн показали [59], что электрический момент второго порядка малости возникает, если заряды, индуцированные колебаниями одного типа, осциллируют сами под действием колебаний второго типа. Такой процесс возможен при одновременном рождении двух фононов или при одновременном появлении одного и исчезновении другого фонона. Таким образом, полосы инфракрасного поглощения, связанного с колебаниями решетки в валентных кристаллах, представляют собой комбинационные полосы, связанные с двумя фононами,

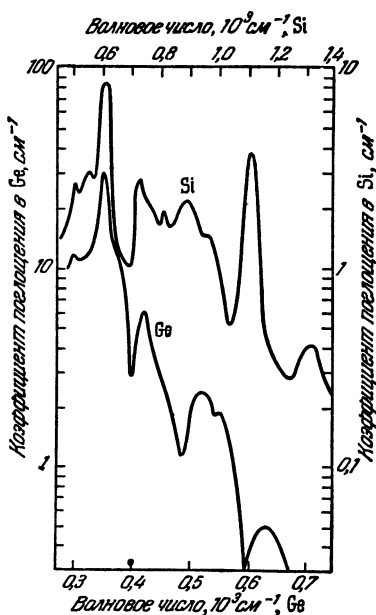


Рис. 21. Полосы поглощения, связанные с возбуждением колебаний кристаллической решетки в Ge и Si (за исключением полосы 1106 см^{-1} для Si, связанной с кислородом).

имеющими одинаковый волновой вектор, но принадлежащими к разным ветвям спектра колебаний решетки. Теоретический расчет спектров поглощения колебаниями решетки для Ge и Si не дал хорошего совпадения с экспериментом.

В отличие от истинных валентных кристаллов, такие близкие к ним полупроводниковые соединения, как

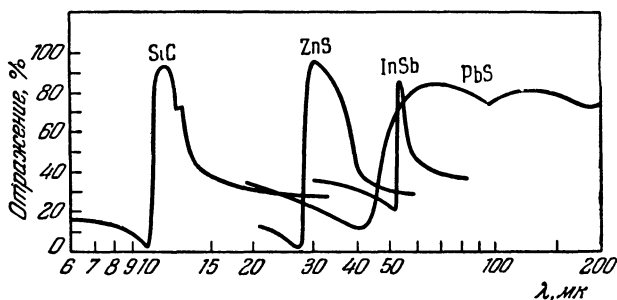


Рис. 22. Максимумы спектров отражения полупроводниковых соединений, обусловленные возбуждением колебаний кристаллической решетки.

карбид кремния SiC или антимонид индия InSb, обнаруживают полосы сильного поглощения, а также связанные с ними максимумы коэффициента отражения (см. рис. 22). Полоса поглощения InSb значительно уже, чем аналогичные полосы у соединений с более выраженной ионной связью, например, у ZnS или PbS, что указывает на малый эффективный заряд атомов. Это объясняется малой разницей электроотрицательности индия и сурьмы. Карбид кремния, напротив, имеет заметно выраженный полярный характер, что согласуется с большой разницей электроотрицательности Si и C.

ГЛАВА 2

ФОТОИОНИЗАЦИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Фотопроводимость, т. е. изменение электропроводности кристаллов под действием поглощаемой ими радиации, в результате быстрого развития физики полупроводников за последние годы из явления, широко использовавшегося в практике, но поддававшегося лишь качественному толкованию в самых общих чертах, все в большей степени превращается в средство исследования других процессов в полупроводниках. В наиболее изученных полупроводниках — германии, кремнии, некоторых интерметаллидах — открылись широкие возможности сознательного управления спектральной областью фоточувствительности, инерционностью и другими важными для практических применений свойствами материалов.

Первичным процессом, «иницирующим» фотопроводимость, является фотоионизация. Ввиду того, что во многих из работ, посвященных фотопроводимости, вопросу о фотоионизации уделялось сравнительно мало внимания, и в связи с рядом новых результатов, полученных за последние годы, мы рассмотрим фотоионизацию на примерах германия и кремния подробнее, чем процесс рекомбинации, которому посвящен обстоятельный обзор С. М. Рывкина [1]. Процессы рекомбинации подробно анализируются также в монографии Р. Бьюба [2].

§ 9. Основные величины и соотношения, характеризующие фотопроводимость

Удельная электропроводность (проводимость) однородного полупроводника σ выражается формулой

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p), \quad (2.1)$$

где q — заряд электрона, n и p — концентрация свободных электронов и дырок, а μ_n и μ_p — их подвижности. Фотопроводимость $\Delta\sigma$ возникает, если в результате поглощения радиации значения n и p увеличиваются по сравнению с термически равновесными концентрациями *)

$$\Delta\sigma = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p). \quad (2.2)$$

В полупроводниках с широкой запрещенной полосой или при низких температурах значения Δn и Δp могут быть значительно больше, чем соответствующие равновесные (темновые) концентрации носителей n_0 и p_0 . В полупроводниках с большой равновесной концентрацией носителей, обусловленной малой шириной запрещенной полосы или наличием примесей, влияние радиации обычно сводится к созданию лишь небольших отклонений от темновой электропроводности. В связи с этим анализ фотоэлектрических явлений в веществах, близких к диэлектрикам, и в «обычных» полупроводниках существенно различается.

В неоднородном полупроводнике, где значения n_0 и p_0 меняются при переходе от одного участка к другому, фотопроводимость может быть обусловлена более сложным явлением: изменением сопротивления барьеров между зернами (кристаллитами) в результате действия радиации. Если поверхности или области соприкосновения зерен поликристаллического образца полупроводника разделены слоями со значительно меньшей электропроводностью, то ток сквозь такой образец будет

*) Если определять фотопроводимость только как увеличение n и p при поглощении радиации, как это делает, например, Р. Бьюб [2], то результат нагрева полупроводника в результате поглощения радиации также придется рассматривать как фотопроводимость, что с нашей точки зрения неправильно.

определяться в основном именно свойствами барьеров, а не электропроводностью, характеризующей сами зерна. Изменение концентрации носителей тока в области барьеров в результате поглощения радиации может привести к резкому снижению сопротивления, т. е. к возникновению фотопроводимости.

При описании фотопроводимости в неоднородных полупроводниках иногда пользуются представлением об «эффективной подвижности» μ^* . При этом материал с барьерами рассматривают как однородный материал с концентрацией носителей тока, соответствующей областям с большей электропроводностью, и считают, что измеряемой общей электропроводности соответствует подвижность μ^* в некотором эквивалентном однородном веществе. Таким образом, в этом случае

$$\Delta\sigma = q(n\Delta\mu_n^* + p\Delta\mu_p^*). \quad (2.3)$$

Этот прием описания условен и не отображает сущности физических процессов, происходящих в полупроводнике *).

Основными выражениями, используемыми при анализе стационарной фотопроводимости и одновременно представляющими собою определение «средних времен жизни» τ_n и τ_p неравновесных носителей, являются формулы

$$\left. \begin{aligned} g_n\tau_n &= \Delta n, \\ g_p\tau_p &= \Delta p. \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

Действительно, в стационарных условиях добавочная концентрация электронов Δn (или дырок Δp) в соответствующих зонах равна скорости генерации g , т. е. числу возникающих под действием возбуждающей радиации в единице объема за 1 сек носителей, помноженному на среднее время свободного существования этих носителей. Фотопроводимость будет выражаться, таким образом, как

$$\Delta\sigma = gq(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p) \quad (2.5)$$

*) В отличие от упомянутого приема формального описания, возможны и явления, связанные с действительным изменением подвижности носителей под действием радиации.

при условии, что $g_p = g_n = g$. Вообще говоря, времена жизни τ_n и τ_p зависят не только от состава полупроводника, т. е. основного вещества и наличия дефектов структуры и примесей, но и от температуры и интенсивности возбуждения.

Величина g , которую называют функцией генерации или скоростью генерации, имеет размерность $см^{-3}сек^{-1}$. Значение g пропорционально интенсивности возбуждающего агента (свет или заряженные частицы) и зависит от свойств полупроводника.

При анализе явлений фотопроводимости важно иметь возможность выделить первичный процесс генерации (т. е. фотоионизацию или, например, ионизацию под действием быстрых частиц). При условии, что функция генерации g известна, описание дальнейших процессов движения и рекомбинации неравновесных электронов и дырок, возбужденных разными агентами (свет, гамма-лучи, частицы), в большинстве случаев одинаково. Поэтому вместо попыток введения новых терминов, вроде « γ -проводимость», «катодопроводимость», « e -проводимость», « α -проводимость», и т. п., делавшихся разными авторами, целесообразно применять предложенное Б. М. Вулом [3] понятие о «радиационной проводимости», объединяющее все эти явления, или использовать привычный термин «фотопроводимость» в обобщенном случае возбуждения неравновесных носителей непосредственно за счет энергии радиации, что мы и будем делать.

В связи с упоминавшимся различием в анализе явлений, связанных с неравновесными электронными процессами в полупроводниках со значительной темновой проводимостью (например, Ge и Si в обычных условиях) и полупроводниках с широкой запрещенной полосой (CdS, SiC, кристаллофосфоры), под «временем жизни носителей» разные авторы подразумевают различающиеся величины, именно:

Время жизни свободных носителей *), т. е. среднее время, в течение которого электрон или дырка уча-

*) Правильнее говорить «носителей заряда» или «носителей тока». В отечественной литературе используют оба термина. Для краткости мы будем использовать далее слово «носители» (см., например, [12]).

ствуют в пространственном переносе заряда. Таким образом, для электрона это — время пребывания в зоне проводимости, а для дырки — в валентной зоне. Значения τ_n и τ_p в формуле (2.5) суть именно времена жизни свободных носителей. Время жизни свободных носителей ограничено их рекомбинацией, уходом из кристалла в электрод или на поверхность, если условия таковы, что на место ушедшего электрона (дырки) не может войти другой. Напротив, если уход электрона в один электрод восполняется инъекцией другого электрона с противоположного электрода, существование свободного носителя не оканчивается, так как носители неразличимы. В случае существования центров нерекombинационного захвата, или, как их часто называют, ловушек или уровней прилипания, время пребывания носителей в локализованном состоянии не включается во времена жизни τ_n и τ_p .

Время жизни возбужденного состояния учитывает весь промежуток, в течение которого носитель существует — от момента возбуждения до рекомбинации, или выхода за пределы кристалла. В него включается и та часть времени, которую носитель проводит в локализованном состоянии (в ловушках). Это время жизни может значительно превышать время жизни свободных носителей.

Время жизни пары электрон-дырка. Это время жизни, определяющее процессы так называемой биполярной диффузии, представляет собой время жизни свободной пары носителей, не связанных в экситон. Если электрон или дырка локализуются, время жизни пары соответственно уменьшается на время пребывания одного из носителей на центре прилипания.

Наконец, часто употребляется понятие *времени жизни носителей основного* (преобладающего) *типа* и *времени жизни носителей неосновного типа*. Если концентрация свободных носителей значительно превышает концентрацию центров рекомбинационного захвата, что часто имеет место в Ge, Si и интерметаллических соединениях, например в InSb, то времена жизни основных и неосновных носителей одинаковы.

В случае, когда свободных носителей меньше, чем центров рекомбинации, что типично для CdS, ZnS и подобных им соединений, время жизни основных носителей может существенно превосходить время жизни неосновных носителей. Следует заметить, что простое определение любого из времен жизни справедливо лишь для стационарного состояния ($\Delta\sigma = \text{const}$), а также при экспоненциальном нарастании или убывании $\Delta\sigma$ со временем.

Фоточувствительностью полупроводника, подвергаемого действию радиации, мы будем называть фотопроводимость, отнесенную к единичной интенсивности возбуждения, т. е. изменение электропроводности $\Delta\sigma$, отнесенное к поглощаемой в единице объема мощности возбуждающего излучения.

Удельной чувствительностью S иногда называют величину, полученную в результате умножения фотопроводимости $\Delta\sigma$ на квадрат расстояния l между электродами однородного полупроводника и деления на поглощенную мощность радиации P :

$$S = \frac{\Delta\sigma l^2}{P} \left[\frac{\text{см}^3}{\text{ом} \cdot \text{вт}} \right]. \quad (2.6)$$

В случае, если фотопроводимость линейно зависит от P и приложенного напряжения V , величина S является свойством полупроводникового образца.

Фототок в однородном полупроводнике ΔJ можно выразить как

$$\Delta J = qGA, \quad (2.7)$$

где G — полная генерация, равная в случае слабо поглощаемого света произведению g на объем полупроводника. Величина A , которую называют «коэффициентом усиления», равна отношению времени жизни свободных носителей ко времени t прохождения их в электрическом поле напряженностью $\mathcal{E} = \frac{V}{l}$ от электрода до электрода, где V — приложенное напряжение, l — длина образца.

В случае, если поглощение радиации приводит к возникновению пар электронов и дырок,

$$A = \frac{\tau_n}{t_n} + \frac{\tau_p}{t_p}, \quad (2.8)$$

где t_n и t_p — соответственно времена прохождения электронов и дырок. Каждое из этих времен обратно пропорционально подвижности носителей:

$$t = \frac{l^2}{\mu V}. \quad (2.9)$$

Таким образом,

$$A = (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) \frac{V}{l^2}$$

и

$$\Delta J = qG (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) \frac{V}{l^2}. \quad (2.10)$$

Напоминаем, что в этом случае на место носителя, дошедшего до электрода, в полупроводник входит носитель того же знака с другого электрода. Выражение для ΔJ можно получить также непосредственно из (2.5) умножением на напряженность поля.

Скорости генерации определяются *квантовым выходом фотоионизации* η , т. е. числом пар электрон-дырка, возникающих при поглощении фотона в основной полосе, или числом носителей одного типа, возникающих при фотоионизации примесей.

§ 10. Квантовый выход фотоионизации и его спектральная зависимость

а) Понятие о квантовом выходе и его определение по фототокам в однородных кристаллах

Современная теория внутреннего фотоэффекта в полупроводниках стала развиваться вместе с другими областями физики, основанными на представлении о квантовом характере поглощения и испускания света после того, как классическими опытами Гуддена и Поля [4], а также в работах П. С. Тартаковского и его сотруд-

ников [5], для некоторых кристаллов (щелочно-галогидные соединения, ZnS , алмаз) было доказано, что внутренний фотоэффект, подобно внешнему фотоэффекту, обусловлен электронными, а не фотохимическими процессами. Выбрав правильные условия опыта, упомянутые авторы показали, что так называемый «первичный» фототок является следствием внутренней фотоионизации с квантовым выходом, равным единице.

В предыдущем разделе было указано, что благодаря неразличимости носителей заряда одного типа в кристалле и тому, что время жизни τ может превышать время пролета t , оказалось возможным наблюдать фототоки, для которых отношение числа перенесенных зарядов к числу поглощенных квантов во много раз отличается от единицы, т. е. квантовый выход фотопроводимости может в A раз отличаться от квантового выхода фотоионизации.

Это обстоятельство, а также часто наблюдаемые нелинейный характер зависимости фототока от интенсивности возбуждения и большая инерционность явлений фотопроводимости сильно затрудняли интерпретацию экспериментов.

В последнее время имеет место тенденция к количественному исследованию процесса фотоионизации [6, 7]. Постановка экспериментов с монокристаллами хорошо изученных полупроводников: Ge , Si , $InSb$ и др., подтвердила представление о фотоионизации как типично квантовом процессе и позволила получить важные количественные данные о новом явлении — ударном размножении фотоэлектронов и дырок.

В связи с важностью вопросов, связанных с квантовым выходом фотоионизации η , остановимся подробнее на экспериментах, позволяющих определить его значение.

Примененные методы в основном сводятся к:

- а) измерению фототоков в однородных кристаллах,
- б) измерению фототоков в неоднородных кристаллах полупроводника с $p-n$ -переходами.

Первый метод был использован в экспериментах Гуддена и Поля и впоследствии с некоторыми изменениями неоднократно применялся рядом авторов [8, 9].

Ранние эксперименты, приведшие к установлению квантового характера фотоионизации, описаны в [45]. Гудден и Поль разделяли фототоки на *первичные*, т. е. непосредственно связанные с поглощением света, и *вторичные*, природу которых в их опытах установить не удалось и которые были, по их мнению, обусловлены изменениями в кристалле вследствие прохождения первичного тока. С современной точки зрения разделение фототоков в полупроводниках на первичные и вторичные нецелесообразно, так как приведенная выше схема описания фотопроводимости позволяет естественно объяснить особенности явлений.

При постановке эксперимента Гудден и др. авторы исходили из аналогии между освещаемым однородным кристаллом с электродами и газовой ионизационной камерой. В их экспериментах электроды имели такие свойства, что освобожденные светом носители, дошедшие до одного электрода, оканчивали свое существование, не вызывая вхождения в кристалл нового носителя, т. е. время жизни было меньше или равно времени пролета. Измерение проводилось с использованием коротких импульсов возбуждающего света и баллистического гальванометра (рис. 23). Было установлено, что длительное

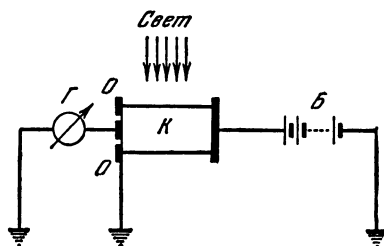


Рис. 23. Схема измерения фототоков в кристаллах [45].

К — кристалл; Г — баллистический гальванометр; Б — батарея; О — охранные кольца, устраняющие ошибки, связанные с поверхностной проводимостью.

освещение кристалла, к которому приложено поле, вызывает поляризацию вследствие захвата освобожденных светом носителей ловушками. Для снятия поляризации после каждого измерения импульса фототока кристалл нагревали или освещали длинноволновым светом, освобождавшим носители с ловушек, что приводило к исчезновению пространственного поляризационного заряда.

Для возбуждения импульсов фототока использовался монохроматический свет небольшой интенсивности, поглощение которого кристаллом было известно.

Было выяснено, что в таких условиях опыта:

а) фототок пропорционален интенсивности возбуждения;

б) в слабых электрических полях фототок пропорционален напряженности поля \mathcal{E} ; при дальнейшем увеличении \mathcal{E} ток доходит до насыщения;

в) фототок нарастает при включении возбуждения и спадает после окончания возбуждения практически мгновенно. Наконец, количественный анализ зависимости фототока или, вернее, перенесенного заряда ΔQ , возникшего при освещении кристалла и измеренного баллистическим гальванометром, от напряженности поля \mathcal{E} в образце показал, что

$$\Delta Q = G\theta q \frac{x_+ + x_-}{l}, \quad (2.11)$$

где x_- и x_+ — так называемые «сдвиги» или «длины дрейфа» электрона и дырки, т. е. расстояния, на которые носители, освобожденные светом, двигаются вдоль направления поля до их захвата, l — длина кристалла, θ — длительность светового импульса. Так как максимальное значение суммы $x_+ + x_- = l$, то уравнение (2.11) показывает, что число электронных зарядов, переносимых от электрода до электрода, не может превышать единицу в случае, если при поглощении фотона возникли один электрон и одна дырка. В соответствии с приведенными выше формулами (2.10)

$$x_+ = \mu_p \mathcal{E} \tau_p, \quad x_- = \mu_n \mathcal{E} \tau_n. \quad (2.12)$$

Первичные фототоки были выделены и исследованы в алмазе, сернистом цинке, щелочно-галоидных кристаллах с нарушениями структуры (так называемыми F -центрами) и в некоторых других веществах [10]. Основным выводом из этих экспериментов состоял в том, что на краю полосы поглощения, при сравнительно слабом поглощении, для фототоков насыщения $\eta = \frac{\Delta Q}{qN_{h\nu}}$, где $N_{h\nu}$ — число поглощенных квантов, было весьма близким к единице. По мере перехода в глубину полосы

поглощения, т. е. с ростом коэффициента поглощения и сосредоточением фотоионизации в приповерхностном слое кристалла, отношение $\frac{\Delta Q}{qN_{hv}}$ всегда падало. Как будет видно из дальнейшего, это обстоятельство объясняется особенно большой скоростью рекомбинации у поверхности кристалла. Величину η назвали квантовым выходом по аналогии с квантовым выходом для внешнего фотоэффекта.

Измерения фототоков в однородных кристаллах с целью определения квантового выхода фотоионизации для типичных полупроводников с небольшой шириной запрещенной полосы (закись меди Cu_2O , германий, антимонид индия) были проведены С. М. Рывкиным [8], Ф. Гаучером [9] и Я. Тауцем с сотрудниками [11]. В отличие от экспериментов с «первичными» фототоками, создание сильных полей в полупроводниках при комнатной температуре привело бы к сильному нагреву образцов джоулевым теплом; с другой стороны, при низких температурах уже и в сравнительно слабых полях в полупроводниках возникает явление ударной ионизации примесей, что в случае германия ведет опять-таки к резкому возрастанию концентрации свободных носителей.

Так как невозможность применять сильные электрические поля препятствовала достижению фототоков насыщения, в экспериментах необходимо было использовать независимо определенные значения подвижностей носителей и их времени жизни. В настоящее время методика определения времени жизни носителей в полупроводниках хорошо развита, и авторы работ [8, 9, 11] смогли получить из эксперимента надежные количественные данные о квантовом выходе фотоионизации, который вблизи края основной полосы, как и следовало ожидать, оказался весьма близким к единице.

б) Определение квантового выхода фотоионизации в кристаллах полупроводников с $p-n$ -переходами

Кристаллы полупроводника с искусственно созданными $p-n$ -переходами позволяют обнаруживать фотоэлектрический эффект без приложения поля от внешнего источника. В отличие от экспериментов с однород-

ными образцами, измерение фото-ЭДС или фототока в таких кристаллах позволяет исключить явления, связанные с захватом носителей неосновного типа ловушками.

Если в одной области кристалла полупроводника путем введения акцепторной примеси создана дырочная электропроводность, а в примыкающей к ней области — электронная электропроводность путем введения донорной примеси, на границе раздела возникает потенциальный барьер. Его возникновение удобно представить себе как результат соединения двух кристаллов, p - и n -типа, вначале не соприкасавшихся друг с другом. Когда эти кристаллы соединяются, вследствие существования градиентов концентраций носителей часть электронов переходит из n -области в p -область, а дырки — в обратном направлении. Это перетекание носителей будет происходить до тех пор, пока вблизи p — n -перехода не накопится достаточный объемный заряд (положительный в n -области и отрицательный в p -области). Пространственный заряд вызовет существование контактной разности потенциалов, которой должны соответствовать дрейфовые токи носителей, противоположные диффузионным токам. Высота потенциального барьера V_k , соответствующего равенству диффузионных токов токам проводимости, т. е. равновесными условиям, выражается формулой

$$V_k = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_p}{n_n} = \frac{kT}{q} \ln \frac{p_n}{p_p} = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_n p_p}{n_i^2}, \quad (2.13)$$

где n_p и p_n — равновесные концентрации неосновных носителей, n_n и p_p — концентрации основных носителей, а n_i — концентрация носителей любого одного типа в полупроводнике с собственной проводимостью при температуре T (см. рис. 24).

Если вблизи p — n -перехода имеют место поглощение энергии радиации и генерация пар неравновесных носителей, то дырки, оказавшиеся в результате диффузии внутри n -области на границе p — n -перехода, будут захвачены электрическим полем и перейдут в об-

ласть p -типа; аналогичным образом неравновесные электроны перейдут в область n -типа, т. е. сквозь $p-n$ -переход пойдет ток генерации

$$J = \beta Gq = J_p + J_n, \quad (2.14)$$

где G — полное число пар, рождающихся за счет поглощения радиации за 1 сек, и β — безразмерный коэффициент собирания*), зависящий от геометрии, скоростей объемной и поверхностной рекомбинации и постоянных биполярной диффузии носителей в объеме полупроводника.

Вопрос о значении коэффициента собирания в одномерном случае рассматривался Пфанном и Розбруком [13], указавшими в своей работе постановку задачи, граничные условия и окончательное выражение для β без промежуточных вычислений. Приведем постановку одномерной задачи и окончательные формулы для случаев, используемых далее в связи с определением квантового выхода фотоионизации.

Рассмотрим полупроводник, ограниченный плоскостью $x = 0$, и падающий вдоль оси x монохроматический параллельный световой поток (см. рис. 25). Энергия излучения, падающего на полупроводник, есть произведение числа фотонов $N_{h\nu}$, падающих на 1 см² за 1 сек, и величины $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Коэффициент поглощения

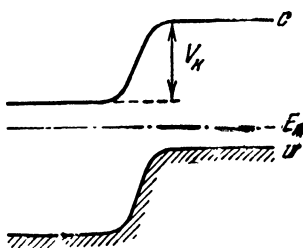
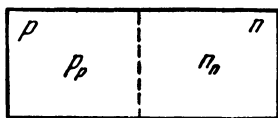


Рис. 24. Схема кристалла полупроводника с $p-n$ -переходом.

c — зона проводимости; v — валентная зона; E_F — уровень Ферми; p_p и n_n — равновесные концентрации носителей основного тока; V_k — контактная разность потенциалов.

*) Употребляется также термин «коэффициент разделения» (см., например, [12]).

света полупроводником обозначим через α_λ , отражательную способность поверхности — через R_v . Пусть $p-n$ -переход находится на расстоянии x_s от поверхности и параллелен ей.

Обозначим коэффициенты диффузии носителей через D_n и D_p , а коэффициенты диффузии пар носителей (коэффициенты биполярной диффузии) в n - и p -областях кристалла соответственно через D'_n и D'_p .

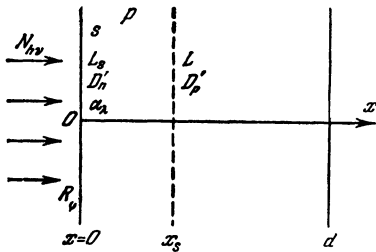


Рис. 25. К задаче о фототоке в кристалле с $p-n$ -переходом и коэффициенте сбора.

Скорость рекомбинации на поверхности при $x=0$ обозначим s . Длины диффузии, характеризующие объемную рекомбинацию, обозначим соответственно: L (область n -типа) и L_s (область p -типа). Время жизни пар обозначим через $\tau = \frac{L^2}{D'}$. Ниже

используются следующие дополнительные предположения:

- а) толщина области пространственного заряда $p-n$ -перехода мала по сравнению с x_s , L_s и L ;
- б) электрическое поле отлично от нуля лишь в области $p-n$ -перехода;
- в) толщина кристалла $d \gg \frac{1}{\alpha_\lambda}$, т. е. практически

весь поток фотонов $(1 - R_v) N_{hv}$ поглощается в полупроводнике;

г) концентрации дырок и электронов достаточно малы для того, чтобы бoльцмановское выражение для функции распределения было применимо.

В случае короткого замыкания p - и n -областей кристалла ток во внешней цепи равен сумме дырочного тока J_p , протекающего из n -области в p -область за счет дырок, диффундирующих к переходу, и электронного тока J_n из p -области в n -область. Обозначая плотности токов соответственно через j_p и j_n , функцию генерации через g и скорость рекомбинации неравновесных носителей через u , можно записать уравнение непрерывно-

сти для стационарных условий:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{q} \operatorname{div} j_n &= g - u, \\ +\frac{1}{q} \operatorname{div} j_p &= g - u. \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

В отсутствие поля

$$\left. \begin{aligned} j_n &= qD_n \operatorname{grad} n, \\ j_p &= -qD_p \operatorname{grad} p. \end{aligned} \right\} \quad (2.16)$$

Для одномерного случая

$$\left. \begin{aligned} -D_n \frac{d^2 n}{dx^2} &= g - u, \\ -D_p \frac{d^2 p}{dx^2} &= g - u. \end{aligned} \right\} \quad (2.17)$$

Для того чтобы ввести коэффициенты биполярной диффузии, умножим первое из уравнений (2.17) на σ_{p0} , второе на σ_{n0} . Сложив, разделим их на $\sigma_{p0} + \sigma_{n0}$; для p -области, в предположении малого уровня возбуждения,

$$\left. \begin{aligned} -D'_p \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} &= g - u, \\ D'_p &= \frac{n_0 + p_0}{\frac{n_0}{D_p} + \frac{p_0}{D_n}}. \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

Аналогичное уравнение справедливо для n -области. Заменяя u на $\frac{\Delta n}{\tau}$ в (2.18), можно записать

$$D'_p \frac{d^2 \Delta n}{dx^2} - \frac{\Delta n}{\tau} + g(x) = 0. \quad (2.19)$$

Граничные условия задачи для p -области:

$$n|_{x=x_s} = n_p e^{\frac{qV}{kT}}, \quad (2.20)$$

$$j_n|_{x=0} = qs(n - n_p)|_{x=0}. \quad (2.21)$$

В формуле (2.21) величина s имеет размерность см/сек. Решение уравнений (2.19) приводит к следующему,

выражению для коэффициента собирания, при условии, что квантовый выход фотоионизации $\eta = 1$:

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 = \frac{1 - e^{\left(\frac{1}{L_s} - \alpha_\lambda\right)x_s}}{1 - \frac{1}{\alpha_\lambda L_s}} - \frac{s' - 1}{s' + 1} \frac{1 - e^{\left(-\frac{1}{L_s} - \alpha_\lambda\right)x_s}}{1 - \frac{1}{\alpha_\lambda L_s}} + \frac{\frac{x_s}{L_s}}{e^{\frac{x_s}{L_s}} - \frac{s' - 1}{s' + 1}} e^{-\frac{x_s}{L_s}} + \frac{e^{-\alpha_\lambda x_s}}{1 + \frac{1}{\alpha_\lambda L}}, \quad (2.22)$$

где $s' = \frac{sL_s}{D_p}$.

Первое слагаемое β_1 в формуле (2.22) представляет собой коэффициент собирания носителей в переднем слое, сквозь который свет входит в полупроводник. Как видно из выражения (2.22), β_1 зависит от x_s — толщины слоя (глубины расположения $p-n$ -перехода), скорости поверхностной рекомбинации, длины диффузии носителей L_s и их постоянной диффузии D_p , а также от коэффициента поглощения α_λ . Второе слагаемое β_2 дает коэффициент собирания для остальной части кристалла.

Сложное выражение (2.22) приходится использовать в тех случаях, когда фотоионизация происходит с обеих сторон от $p-n$ -перехода, например, при анализе спектральных характеристик полупроводниковых «солнечных батарей» [14, 12].

В условиях экспериментов, позволивших исследовать спектральную зависимость квантового выхода в кристаллах германия и кремния, наибольший интерес представляло значение квантового выхода в глубине основной полосы поглощения. При этом выполнялось соотношение

$$\frac{1}{\alpha_\lambda} \ll x_s; \quad \frac{1}{\alpha_\lambda} \ll L_s, \quad (2.23)$$

в результате чего громоздкое выражение для коэффи-

циента сбирания переходит в

$$\beta = \beta'_1 = \frac{2}{\left(1 + \frac{sL_s}{D'}\right) e^{\frac{x_s}{L_s}} + \left(1 - \frac{sL_s}{D'}\right) e^{-\frac{x_s}{L_s}}}. \quad (2.24)$$

В этом случае значение β не зависит от коэффициента поглощения света.

Следует подчеркнуть, что при постановке задачи полупроводник предполагается однородным вплоть до геометрической поверхности и рекомбинация вблизи поверхности описывается путем введения величины s размерностью $см/сек$. Возможность возникновения слоев инверсии у поверхности или «мертвого» слоя, где свет не вызывает генерации пар, не учитывается. Таким образом, освещая кристалл с $p-n$ -переходом и измеряя ток во внешней цепи с помощью прибора с малым сопротивлением, можно определить квантовый выход фотоионизации η , который равен

$$\eta = \frac{J_{pn}}{(1-R) qN_{hv}\beta}. \quad (2.25)$$

Из последнего выражения видно, что кроме значения тока J_{pn} необходимо знать отражательную способность R и число падающих на поверхность полупроводника фотонов N_{hv} .

в) *Результаты исследования спектральной зависимости квантового выхода фотоионизации*

В 1947 г. С. И. Вавилов указал на то, что в области достаточно больших энергий фотонов квантовый выход фотолюминесценции может превышать единицу [15]. Опыты Ф. А. Бутаевой и В. А. Фабриканта подтвердили это предсказание [16].

С точки зрения зонной теории полупроводников по мере увеличения энергии фотонов по сравнению с шириной запрещенной полосы E_g возрастает начальная кинетическая энергия фотоэлектрона и дырки, рождающихся в акте поглощения фотона. Следовало ожидать, что

возрастание квантового выхода фотоионизации за счет избытка энергии фотона скажется и на концентрации неравновесных носителей тока. Этот факт был обнаружен для кристаллов германия С. Коцем в Чехословакии [17].

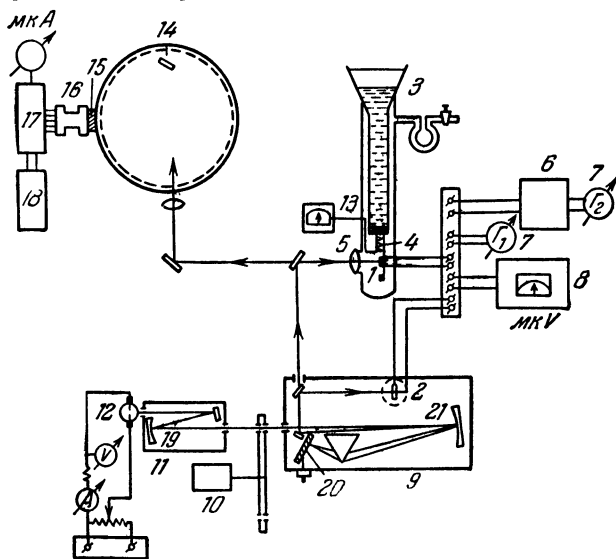


Рис. 26. Установка для экспериментального исследования фотоионизации в кристаллах полупроводников с $p-n$ -переходами [6].

1— исследуемый образец; 2— термостолбик; 3— криостат; 4— электрическая печь; 5— кварцевая линза; 6— потенциометр; 7— Γ_1 и Γ_2 — низкоомные гальванометры; 8— узкополосный усилитель; 9— зеркальный монохроматор; 10— прерыватель света; 11— фокусирующая система; 12— источник света; 13— термопара с прибором; 14— насадка с поверхностью из MgO или исследуемым образцом; 15— пластинка с люминофором; 16—18— фотоумножитель со стабилизированным питанием; 19—21— алюминированные сферические зеркала.

Использование кристаллов германия и кремния с $p-n$ -переходами в простых условиях опыта, допускающих применение приведенных выше формул, позволило В. С. Вавилову и К. И. Брицуну [18, 19] исследовать спектральную зависимость квантового выхода фотоионизации для энергий фотонов до 4,9 эв ($\lambda = 0,254$ мк). Принципиальная схема установки, применявшейся для измерений, изображена на рис. 26. Ин-

тенсивность излучения, падавшего на поверхность кристалла с $p-n$ -переходом, определялась с помощью калиброванного термостолбика 2. Более подробно методика измерений описана в [18] и [19].

Ниже мы излагаем результаты, полученные для кристаллов германия и кремния.

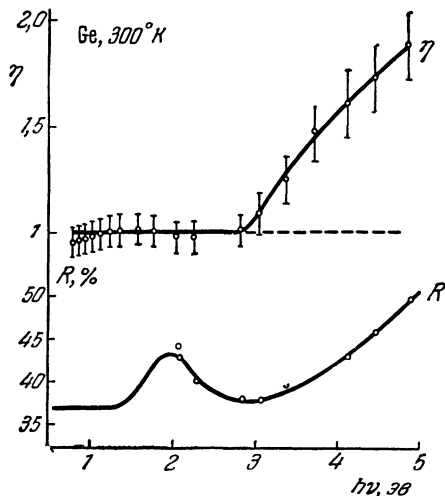


Рис. 27. Спектральная зависимость квантового выхода η в германии при возбуждении в основной полосе поглощения.

R — отражательная способность поверхности исследовавшегося кристалла.

Германий. Измерения проводились на монокристаллических пластинках n -типа с удельным сопротивлением ρ от 10 до 20 $\text{ом} \cdot \text{см}$ и исходной длиной диффузии L около 1,5 мм; кристаллы имели толщину 0,3—0,6 мм; $p-n$ -переход создавался путем сплавления индия со стороны, противоположной освещаемой. Второй, невыпрямляющий, контакт осуществлялся путем одновременного сплавления олова. Опыты с германием проводились при комнатной температуре. Типичная кривая спектральной зависимости квантового выхода η от

энергии фотона $h\nu$, а также спектральная зависимость отражательной способности поверхности кристалла, использовавшаяся при вычислении η , изображены на рис. 27. Кривая четко разделяется на два участка. Один из них соответствует постоянному значению η , равному единице, а в пределах второго участка квантовый выход возрастает с энергией фотонов. В области постоянства квантового выхода данные совпадают с результатами Ф. Гаучера [9].

Кремний. Экспериментальные данные о спектральной зависимости квантового выхода фотоионизации в монокристаллах кремния с $p-n$ -переходами были опубликованы в 1958 г. [20] (см. также [18]). В указанных работах были использованы монокристаллы, имевшие в исходном состоянии дырочную электропроводность. $p-n$ -переходы в них были созданы методом термической диффузии фосфора из газовой фазы [14], в настоящее время широко применяемым при изготовлении элементов советских кремниевых «солнечных батарей».

На основании данных о потоке падающего излучения, отражательной способности и фототоке для всех исследовавшихся кристаллов кремния были построены зависимости произведения $\eta\beta$ от энергии фотона $h\nu$ (см. рис. 28, 29). В зависимости от состояния поверхности кристалла и глубины расположения $p-n$ -перехода эти кривые можно было разделить на два типа. На кривых 1-го типа (рис. 28), соответствующих малым толщинам слоя n -типа и «чистой» (протравленной) поверхности кристалла, в области малых $h\nu$ (примерно до $3,2 \text{ эв}$) наблюдалось плато, т. е. область неизменного значения $\eta\beta$, к которой примыкал участок, где произведение $\eta\beta$ возрастало с увеличением $h\nu$. Кривые этого типа можно было непосредственно интерпретировать, используя формулы (2.24) и (2.25). Действительно, в случае достаточно сильного поглощения, т. е. при условии $\frac{1}{\alpha_\lambda} \ll x_s$, как видно из (2.24), значение β не зависит от коэффициента поглощения α_λ . Согласно результатам непосредственного определения значений α_λ в основной полосе поглощения кремния [21], а также значениям α_λ ,

оцененным по данным об отражательной способности [19], уже при энергии фотона, большей чем 2,5 эв, $\frac{1}{\alpha_\lambda} < 10^{-5}$ см, а при $h\nu = 4,9$ эв получено $\frac{1}{\alpha_\lambda} < 10^{-6}$ см. Таким образом, уже в видимой области, а еще в большей степени — в ультрафиолетовой, при $d \approx 10^{-4}$ см, условие независимости β от $h\nu$ выполняется.

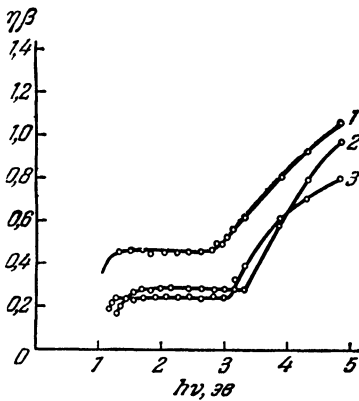


Рис. 28. Спектральная зависимость произведения $\eta\beta$ от энергии фотона $h\nu$ для кремния. Кривая 1 — 100° К, 2 — 300° К; 3 — 400° К (тип 1).

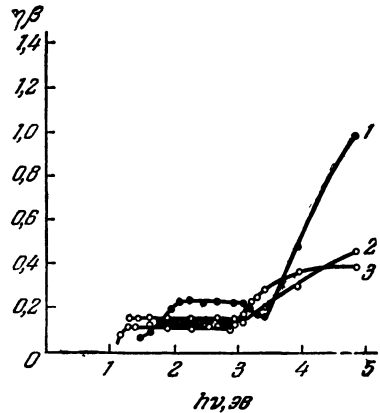


Рис. 29. Спектральная зависимость произведения $\eta\beta$ от энергии фотона $h\nu$ для кремния. Кривая 1 — 100° К; 2 — 300° К; 3 — 400° К (тип 2).

Однако, как уже указывалось, в случае реальных кристаллов независимость β от $h\nu$ возможна лишь в отсутствие вблизи поверхности «мертвого слоя». В «мертвом слое» может происходить не учитываемое при выводе выражений, подобных (2.24), неактивное поглощение фотонов, не сопровождающееся генерацией носителей тока.

По нашему мнению, кривые $\eta\beta = f(h\nu)$ 2-го типа (рис. 29), характеризующиеся «провалом» справа от плато или резко нелинейным ростом $\eta\beta$ с $h\nu$, указывают на существование «мертвого слоя» на поверхности соответствующих образцов. О том же свидетельствуют спектральные характеристики кремниевых солнечных батарей

[14], а также результаты экспериментального изучения ионизации в кремнии при бомбардировке его быстрыми электронами [19, 22].

Анализ спектральных характеристик «второго типа» при независимом определении скорости поверхностной рекомбинации может дать сведения о «мертвом слое». Такие данные представляют самостоятельный интерес в связи с вопросами о повышении к. п. д. фотоэлементов и эффективности регистрации и счета заряженных частиц с небольшим пробегом кремниевыми детекторами.

С точки зрения исследования первичного процесса фотоионизации, наиболее важными были спектральные характеристики тех кристаллов кремния, у которых

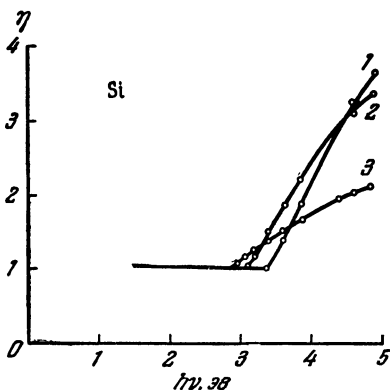


Рис. 30. Спектральная зависимость квантового выхода фотоионизации η для кремния при: 1 — 100° К, 2 — 300° К, 3 — 400° К.

область постоянства $\eta\beta$ была хорошо выражена и переходила в область возрастания $\eta\beta$ без провала. Разумеется и в этом случае не исключается влияние мертвых слоев, однако практически оно могло иметь место лишь в области роста $\eta\beta$ с $h\nu$ и приводить к уменьшению произведения $\eta\beta$, так как наличие мертвого слоя может лишь уменьшать величину фототока.

Исходя из обычных представлений о генерации пар при поглощении фотона, следует считать, что в области энергий $E_g < h\nu < 2E_g$ квантовый выход равен единице, что подтверждается наличием плато. Экстраполируя постоянное значение β в область возрастания произведения $\eta\beta$, можно перейти к кривым $\eta = f(h\nu)$, т. е. к спектральной зависимости абсолютного значения η (см. рис. 30).

Помимо германия и кремния, возрастание квантового выхода фотоионизации наблюдалось в антимониде

индия InSb [11], а также в теллуристом кадмии CdTe [23], сернистом свинце и других полупроводниках. На рис. 31 приведена спектральная зависимость квантового выхода в InSb, полученная путем измерений фотопроводимости

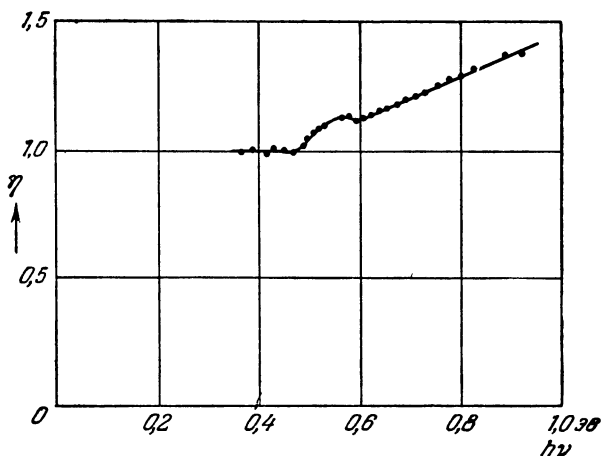


Рис. 31. Спектральная зависимость квантового выхода фотоионизации в индийе InSb по данным Я. Тауца [11].

и фотогальваномагнитного эффекта, использовавшегося для независимого определения времени жизни пар неравновесных носителей.

г) *Обсуждение и интерпретация данных о спектральной зависимости квантового выхода фотоионизации*

Возрастание квантового выхода в области достаточно больших энергий фотонов естественнее всего объяснить процессом ударной ионизации, т. е. возникновением вторичных пар носителей за счет избыточной кинетической энергии фотоэлектрона или дырки. Вполне очевидно, что эта вторичная ионизация есть следствие взаимодействия фотоэлектронов с валентными электронами атомов основного вещества кристалла, а не с примесными атомами. На это указывают как абсолютные

значения η , наблюдавшиеся экспериментально, так и то обстоятельство, что возрастание η имеет место при комнатной температуре, когда атомы обычных донорных или акцепторных примесей в Ge и Si почти полностью ионизованы. Кроме того, рост η с $h\nu$ наблюдается лишь при $h\nu$, значительно превышающих ширину запрещенной полосы. Согласно теории К. Мак-Кея [24] и П. Вольфа [25], использованной ими при интерпретации данных об ударной ионизации в Ge и Si, в сильном электрическом поле в случае, если кинетическая энергия носителя тока в зоне превышает некоторое пороговое значение E_i , вероятность ударной ионизации должна превосходить вероятность потерь энергии любым иным способом. Согласно данным К. Мак-Кея, для кремния $E_i \approx 2,3$ эв. Таким образом, в соответствии с его интерпретацией квантовый выход должен резко возрасти до значения, равного 2, начиная с $h\nu \approx E_g + E_i$, что расходится с данными опыта. С другой стороны, по этой теории, η не может возрасти до значения, превосходящего 2, без генерации еще одной пары, которой должен был бы соответствовать еще один «излом» на кривой $\eta = f(h\nu)$. Однако он не наблюдался ни для кремния, ни для германия.

С нашей точки зрения, учитывая малую разницу в значениях эффективных масс электрона и дырки в кремнии, следует предполагать, что при возникновении первичной пары носителей избыточная кинетическая энергия распределяется между ними примерно поровну. Вследствие этого, можно ожидать существенного возрастания квантового выхода, начиная с $h\nu \approx 3E_g$, т. е. примерно с 3,3 эв для кремния при комнатной температуре, что и наблюдается на опыте [26].

В более детальной форме аналогичные представления были недавно высказаны В. Шокли [7]. Сделав предположение о равномерном распределении энергии между возникающими в результате поглощения фотона первичными носителями тока и утверждая, что минимальная энергия, необходимая для ударной ионизации, равна E_g , Шокли количественно рассмотрел соотношение вероятностей конкурирующих процессов вторичной ионизации и излучения фонона максимальной энергии E_R . Испол-

зовав современные данные об энергиях фононов в кремнии и германии, полученные из измерений энергии рассеянных этими кристаллами нейтронов, Шокли построил теоретические кривые спектральной зависимости квантового выхода, хорошо согласующиеся с экспериментом для кремния и удовлетворительно — для германия. При этом единственным параметром, значение которого подбиралось, было среднее число фононов n , генерируемых фотоэлектроном до образования им вторичной пары. Оказалось, что для Si при 300°K число $n = 17,5$. До упоминавшейся теоретической работы В. Шокли вопрос об ударной ионизации фотоэлектронами рассматривался Э. Антончиком [27], давшим качественное объяснение экспериментальным данным для Ge и Si, без учета распределения энергии между фотоэлектроном и дыркой.

В связи с тем, что в области, где квантовый выход существенно превышает единицу, его значение определяется соотношением вероятностей ударной ионизации и взаимодействия «горячих» электронов или дырок с кристаллом, представляло интерес получить данные о процессе фотоионизации при сильно различающихся температурах. Согласно результатам для кремния, приведенным в работе [19], возрастание $\eta\beta$ и η с $h\nu$ существенно зависит от температуры (см. рис. 30). Из приведенных типичных кривых видно, что при высокой температуре (400°K) рост квантового выхода имеет место при значительно меньшей энергии фотонов, начиная с $2,95\text{ эв}$, по сравнению с $3,4\text{ эв}$ при 100°K . Это смещение частично объясняется сужением запрещенной полосы с ростом температуры. При 100°K E_g для кремния равно $1,17\text{ эв}$, а при 400°K — $1,04\text{ эв}$.

Ввиду того, что при возникновении первичной и вторичной пары носителей каждый раз затрачивается энергия $E \geq E_g$, указанное обстоятельство может объяснить смещение на $2 \times (1,17 - 1,04)\text{ эв} = 0,26\text{ эв}$. Оставшееся неучтенным смещение, близкое к $0,2\text{ эв}$, превосходит ошибку опыта и не объясняется существующими теориями. Можно предположить, что этот сдвиг связан с увеличением относительной вероятности «непрямых» электронных переходов с участием фононов.

§ 11. Ионизация при поглощении фотонов большой энергии (рентгеновское излучение и гамма-лучи)

Прохождение рентгеновского излучения или гамма-лучей в кристалле сопровождается возникновением быстрых электронов в результате фотоэффекта или комптоновского рассеяния. Мы ограничимся областью энергий, в которой образованием электронно-позитронных пар можно пренебречь по сравнению с первыми двумя процессами.

В обычных условиях эксперимента почти все быстрые электроны не выходят из кристалла, и их энергия затрачивается на образование большого числа избыточных пар носителей тока и возбуждение колебаний кристаллической решетки*).

Понятие квантового выхода фотоионизации в этом случае включает в себя сложную цепь промежуточных процессов. Существующие представления об этих процессах позволяют предполагать, что средняя энергия ϵ , приходящаяся на одну пару избыточных носителей, не должна зависеть от энергии первичного фотона $h\nu$ или энергии быстрого электрона [6]. Фототоки, возникавшие под действием монохроматического рентгеновского излучения при $h\nu \approx 10$ кэв и 20 кэв в монокристаллах германия с p — n -переходами, исследовались в работах чехословацких физиков Я. Драгокупила, М. Малковской и Я. Тауца [28]. М. В. Чукичев и В. С. Вавилов исследовали ионизацию в монокристаллах германия под действием гамма-лучей Co^{60} [29]. Значения средней энергии ионизации ϵ , определенные в обеих работах, совпали друг с другом и оказались равными $2,5 \pm 0,3$ эв. Таким образом, в области больших энергий фотонов для германия $\eta = \frac{h\nu}{\epsilon}$ (см. рис. 32).

Подводя итоги имеющимся данным о квантовом выходе фотоионизации вблизи края основной полосы поглощения и при больших энергиях фотонов, можно утверждать, что и для других, пока менее исследованных, чем Ge и Si, полупроводников существует область по-

*) Вопрос об ионизации быстрыми электронами и другими заряженными частицами будет рассмотрен отдельно в гл. 3.

стоянного квантового выхода, равного единице, простирающаяся от края области собственного поглощения до энергий фотонов, равных примерно $3E_g$, которая далее

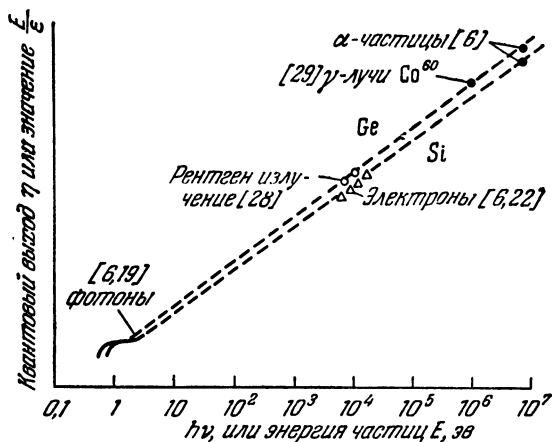


Рис. 32. Экспериментальные данные об ионизации в германии и кремнии под действием фотонов и заряженных частиц.

Верхняя кривая — германий, нижняя — кремний.

переходит в зависимость, близкую к прямой пропорциональности между энергией фотона и «квантовым выходом» η .

Причиной возрастания η является ударная ионизация фотоэлектронами и дырками, имеющими в момент их возникновения значительную кинетическую энергию.

§ 12. Рекомбинация и захват электронов и дырок в полупроводниках

В предыдущей главе были рассмотрены процессы поглощения света полупроводниками. В первой части второй главы были введены основные представления, необходимые для описания фотопроводимости, и рассмотрен первичный процесс фотоионизации.

Выше было указано, что в случае заданной функции генерации фотоэлектронов и дырок стационарное

значение фотопроводимости в однородном полупроводнике определяется временами жизни неравновесных носителей. Теоретические и экспериментальные исследования процессов рекомбинации представляют одну из важных областей физики полупроводников, выходящую за пределы «радиационной физики», в смысле, подразумеваемом первоначальное взаимодействие радиации с кристаллом. Мы ограничимся рассмотрением нескольких типичных задач теории рекомбинации, которые позволяют ответить на следующие вопросы, связанные с явлением фотопроводимости (вернее говоря, радиационной проводимости):

1) Какие процессы ограничивают значения времени жизни и, следовательно, стационарную фотопроводимость?

2) Каким образом скорость объемной рекомбинации, определяемая одним типом примесных рекомбинационных центров, зависит от равновесной электропроводности?

3) Каким образом центры прилипания (ловушки) влияют на стационарное значение и кинетику фотопроводимости?

4) В чем причины нелинейной зависимости фотопроводимости от интенсивности возбуждения?

5) Как объясняется «тушение» фотопроводимости, т. е. уменьшение фотопроводимости, возбужденной светом в одной спектральной области, под действием дополнительного освещения светом другого спектрального состава?

6) Как объясняется явление отрицательной фотопроводимости, т. е. уменьшение электропроводности в результате поглощения энергии радиации?

Анализ явлений захвата и рекомбинации носителей, связанных с локальными центрами и дефектами, удобно начать со схемы соответствующих электронных переходов, приведенной на рис. 33. Переходы 1, 2 и 3 (рис. 33, а) соответствуют поглощению света: в основной полосе — 1 и локализованными примесями — 2, 3. В случае 1 возникает пара свободных носителей, в случае 2 — свободный электрон и связанная (локализованная) дырка, в случае 3 — свободная дырка и связанный

электрон. Электронные переходы, соответствующие возникновению экситонов или возбужденных примесных центров, а также внутризонные переходы не указаны, так как они не сопровождаются появлением свободных носителей.

Возникшие в результате фотоионизации неравновесные электроны и дырки существуют до тех пор, пока они не будут захвачены примесными центрами. Этот процесс обычно является более вероятным, чем непосредственная рекомбинация или образование экситона. Центры,

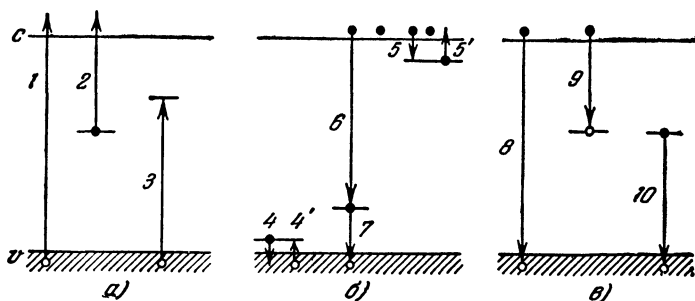


Рис. 33. Электронные переходы в полупроводнике с локальными центрами:

а) фотоионизация, б) захват носителей, в) рекомбинация.

способные захватывать свободные носители (ловушки), часто разделяют на: а) центры прилипания — в случае, если захваченный носитель имеет большую вероятность обратного термического возбуждения в свободное состояние по сравнению с вероятностью рекомбинации на центре с носителем противоположного знака, и б) рекомбинационные центры — если наиболее вероятной для захваченного носителя является рекомбинация с носителем противоположного знака.

Вообще говоря, центр с энергетическим уровнем вблизи одной из зон обычно действует как центр прилипания, а центр с уровнем вблизи середины запрещенной полосы — как рекомбинационный центр. Различие между центрами прилипания и рекомбинационными центрами определяется соотношением вероятностей термического освобождения и рекомбинации.

Переходы 4 и 4' и 5 и 5' на рис. 32, б обозначают захват и термическое освобождение носителей; переход 6 соответствует захвату электрона рекомбинационным центром, а электронный переход 7 — захвату дырки.

При одной температуре или уровне возбуждения центр может действовать в качестве центра прилипания, а при других условиях — в качестве центра рекомбинации [58].

На схеме рис. 33, в обозначены три основных электронных перехода, соответствующих рекомбинации: во первых, свободный электрон может непосредственно рекомбинировать со свободной дыркой (переход 8). Переходы этого типа обычно являются излучательными, т. е. освобождающаяся энергия излучается в виде фотона с энергией, примерно равной ширине запрещенной полосы. Это излучение часто называют «краевым излучением». Вероятность непосредственной рекомбинации обычно очень мала и не определяет средних значений времени жизни неравновесных носителей.

Более вероятным процессам рекомбинации соответствуют переходы типа 9, т. е. захват электрона центром, вблизи которого находится связанная с ним дырка, или типа 10, т. е. захват дырки центром, вблизи которого локализован электрон. Эти переходы также могут быть излучательными.

Таким образом, возвращение электронной системы кристалла из возбужденного состояния в равновесное может сопровождаться люминесценцией, которую называют также «рекомбинационным излучением» полупроводников (см. гл. 4). Вероятность, т. е. «скорость» рекомбинации в значительной мере определяется тем, каким способом преобразуется энергия возбужденных (неравновесных) носителей. Возможны различные процессы преобразования или рассеяния энергии неравновесных носителей, в том числе:

- а) испускание света (фотонов),
- б) передача энергии возбуждения кристаллической решетке, т. е. испускание фононов.
- в) Передача избытка энергии двух рекомбинирующих носителей третьему носителю, т. е. процесс, обрат-

ный ударной ионизации. Этот процесс называют «ударной рекомбинацией» или эффектом Оже.

Разумеется, возможны и комбинации двух процессов передачи энергии, например, испускание фотона и одновременное возбуждение фононов.

В случае, когда возникает несколько фононов, они могут появляться либо одновременно, либо последовательно (каскадом) по мере того, как захватываемый локальным центром носитель приближается к центру, а затем движется вблизи центра, то испуская, то поглощая фононы [30] до тех пор, пока не произойдет захват или пока носитель не удалится вновь от центра.

Времена жизни, соответствующие захвату носителей водородоподобными примесными центрами в кристаллах германия, были вычислены в работах [31] и [32] по формуле

$$\tau = \frac{1}{C_T N_r}, \quad (2.26)$$

где N_r — концентрация центров. При этом предполагалось, что полная вероятность захвата носителей C_T

$$C_T = C_{\text{изл}} + C_{\text{фонон}} + n C_{\text{ударн}},$$

где n — концентрация свободных носителей. В области низких температур, согласно вычислениям авторов [31, 32], вероятность захвата с испусканием фотона значительно меньше, чем вероятность захвата с передачей энергии решетке (см. также гл. 4). Вероятность ударной рекомбинации должна быть наибольшей при высоких температурах. Однако сопоставление теоретических расчетов с экспериментальными данными о времени жизни в Ge и Si показало, что теоретические значения $C_{\text{ударн}}$ на несколько порядков завышены.

а) *Рекомбинационный захват носителей локальными центрами*

В подавляющем большинстве случаев время жизни неравновесных носителей в полупроводниках определяется не прямой рекомбинацией, а наличием дефектов, в первую очередь — локальных центров в кристаллах.

В отличие от прямой рекомбинации, скорость которой определяется концентрациями носителей и одной константой (вероятностью), процесс рекомбинации на локальных центрах определяется также степенью их заполнения. Степень заполнения связана с концентрацией свободных носителей через вероятность (эффективное поперечное сечение) захвата электрона незанятым центром и эффективное сечение захвата дырки центром, на котором локализован электрон.

Если в единице объема содержится N центров рекомбинации, то время жизни свободного носителя относительно захвата выражается как

$$\tau = \frac{1}{vSN}, \quad (2.27)$$

где $v = \sqrt{2kTm^*}^{-1}$ — скорость теплового движения носителя и S — эффективное сечение захвата.

Величина S определяется характером изменения потенциала вблизи центра (см. рис. 34). Эксперимент

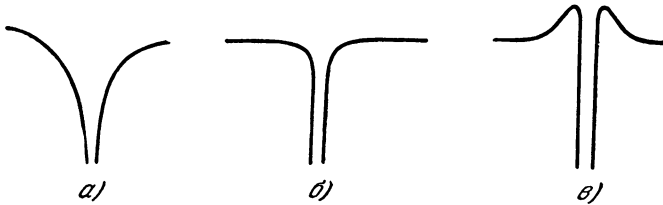


Рис. 34. Схематическое изображение распределения потенциала вблизи центров захвата:

а) кулоновское притяжение; б) нейтральный центр; в) кулоновское отталкивание.

показывает, что большие эффективные сечения имеют центры, электрический заряд которых притягивает свободные носители противоположного знака. Обычно считают, что центр захватывает свободный носитель, если последний приблизится настолько, что энергия связи станет равной средней энергии теплового возбуждения kT . Таким образом, для центра с единичным зарядом

$$\frac{q}{\epsilon r} = kT, \quad (2.28)$$

т. е. при комнатной температуре $S = \pi r^2 \cong \frac{10^{-10}}{\varepsilon^2} \text{ см}^2$, чему, в случае Ge, Si и ряда других веществ, имеющих ε порядка 10, соответствует $S \approx 10^{-12} \text{ см}^2$. Для нейтрального центра можно ожидать значений S , близких к 10^{-15} см^2 , порядка «атомного поперечного сечения», что согласуется с данными опыта.

С другой стороны, центр, имеющий заряд одного знака со свободным носителем, окружен потенциальным барьером, обусловленным электростатическим отталкиванием. Такие центры должны иметь очень малые поперечные сечения захвата.

б) Статистика процессов рекомбинации для центров с одним уровнем

Во многих случаях в кристалле имеется один вид доминирующих рекомбинационных центров, и время жизни неравновесных носителей определяется процессом захвата электрона и последующим захватом дырки на локальные уровни этих центров. Статистика рекомбинационного захвата, обусловленного центрами с одним уровнем в запрещенной полосе, была рассмотрена Р. Холлом [33] и В. Шокли и В. Ридом [34]. Проведенный ими анализ позволяет предсказать зависимость времени жизни от положения уровня Ферми при условии, что положения рекомбинационного уровня и сечения захвата центром электронов и дырок известны, или, в некоторых случаях, — определить параметры рекомбинационных центров по температурной зависимости времени жизни.

На рис. 35 стрелками изображены четыре электронных перехода, которые необходимо учитывать при вычислении скорости рекомбинации. В случае а) нейтральный

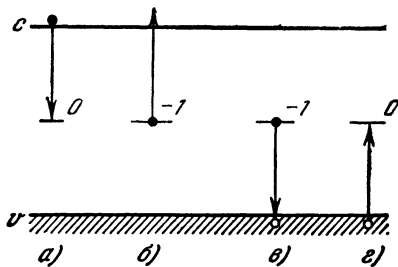


Рис. 35. Четыре типа электронных переходов, учитываемые при вычислении скорости рекомбинации.

центр захватывает электрон; б) соответствует переходу электрона в зону проводимости; в) — захвату дырки отрицательно заряженным центром и г) — переходу дырки из нейтрального центра в валентную зону.

Абсолютное значение скорости захвата свободных электронов u_{cn} выражается формулой:

$$u_{cn} = n(N_r - n_r)vS_n - n_rN_cvS_n \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right), \quad (2.29)$$

где N_r — концентрация рекомбинационных центров; n_r — концентрация рекомбинационных центров, заполненных электронами; v — средняя скорость теплового движения носителей, S_n — сечение захвата свободных электронов рекомбинационными центрами. Энергия ионизации рекомбинационного центра обозначена E_r ; N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Степень равновесного заполнения электронами определяется положением уровня Ферми; если обозначить через E_F абсолютную величину энергетического промежутка между дном зоны проводимости и уровнем Ферми, то

$$n_r = N_r \frac{1}{1 + m \exp\left(\frac{E_F - E_r}{kT}\right)}. \quad (2.30)$$

Если обозначить через n' концентрацию свободных электронов при $E_F = E_r$, а через m — отношение степеней вырождения состояний, которое для упрощения далее принято равным единице, то

$$n' = N_c \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \quad (2.31)$$

и

$$u_{cn} = nN_r(1 - f_r)vS_n - N_r f_r n' v S_n, \quad (2.32)$$

где

$$f_r = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_r}{kT}\right)}.$$

Аналогичным образом скорость захвата дырок u_{cp} можно записать как

$$u_{cp} = pN_r f_r v S_p - N_r (1 - f_r) p' v S_p, \quad (2.33)$$

где p — концентрация дырок, $p' = N_v \exp\left(-\frac{E_g - E_r}{kT}\right)$, E_g — ширина запрещенной полосы и N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне.

В стационарных условиях, при скорости генерации пар неравновесных электронов и дырок, равной u , должно выполняться равенство

$$u = u_{cn} = u_{cp}. \quad (2.34)$$

Приравнивая друг другу выражения для u_{cn} и u_{cp} , можно выразить функции распределения Ферми f_r как

$$f_r = \frac{S_n n + S_p p'}{S_n (n + n') + S_p (p + p')}. \quad (2.35)$$

Вводя для сокращения записи вероятности захвата

$$C_n = N_r v S_n \quad \text{и} \quad C_p = N_r v S_p \quad (2.36)$$

и подставляя значение f_r в (2.32) или (2.33), получим выражение

$$u = \frac{C_n C_p (pn - p'n')}{C_n (n + n') + C_p (p + p')}. \quad (2.37)$$

Произведение $p'n'$ можно выразить как

$$p'n' = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = n_i^2, \quad (2.38)$$

где $n_i = p_i$ — равновесная концентрация свободных электронов или дырок в материале с собственной проводимостью. Далее, для определенности будет предположено, что

$$E_r < E_i = \frac{E_g}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{N_v}{N_c}, \quad (2.39)$$

где E_i — энергия, соответствующая положению уровня Ферми в материале с собственной проводимостью.

Отсюда следует, что $n' > n_i > p'$. Если $E_r > E_i$, следует поменять местами величины, относящиеся соответственно к электронам и дыркам.

Рассмотрим типичный случай: пусть концентрация избыточных носителей δn мала в сравнении с термически равновесной концентрацией носителей основного типа; время жизни электронов равно времени жизни дырок, т. е. изменением связанного заряда за счет заполнения центров можно пренебречь.

Полные концентрации носителей n и p равны

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \delta n; \\ p &= p_0 + \delta p \end{aligned} \quad (2.40)$$

(n_0, p_0 — равновесные концентрации). Время жизни можно определить посредством выражения

$$\tau \equiv \frac{\delta n}{u}. \quad (2.41)$$

Подставляя выражение для n и p в (2.37), получаем τ в виде:

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_0 + n'}{n_0 + p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p'}{n_0 + p_0}. \quad (2.42)$$

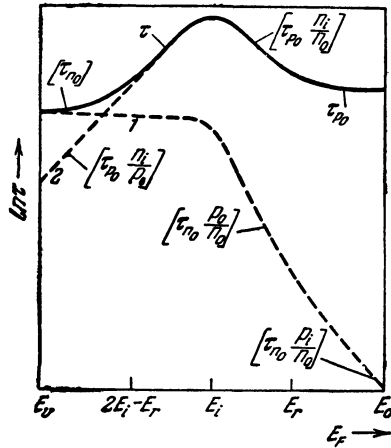


Рис. 36. Зависимость времени жизни носителей τ от положения уровня Ферми при неизменной концентрации центров рекомбинации.

Величина $\tau_{p0} \equiv \frac{1}{C_p}$ представляет собой значение времени жизни дырок в материале с сильно выраженной электронной электропроводностью, а $\tau_{n0} \equiv \frac{1}{C_n}$ — время жизни электронов в материале с сильно выраженной дырочной электропроводностью. На рис. 36 представлена зависимость времени жизни неравновесных носителей от положения уровня Ферми при слабом возбуждении, описываемая формулой (2.42) для полупроводника с неизменной концентрацией рекомбинационных центров с одним уровнем захвата и разными положениями уровня

Ферми; таким образом, участки кривой $\tau = f(E_F)$, соответствующие E_F , близким к E_v , относятся к сильно легированным акцепторными центрами кристаллам, а участки, где E_F близко к E_c — к кристаллам с большими концентрациями донорной примеси. Кривая 1 соответствует первому члену формулы (2.42), кривая 2 — второму члену, а сплошная кривая — результирующему значению τ . Из рис. 36 видно, что «сильно выраженным материалом p -типа» следует считать материал, где уровень Ферми лежит между E_v и $2E_i - E_r$. В этом случае все рекомбинационные центры не заполнены, и время жизни определяется только вероятностью захвата электрона. В менее сильно выраженном материале p -типа, где уровень Ферми лежит между $2E_i - E_r$ и E_i , τ возрастает по мере приближения уровня Ферми к энергии E_i как

$$\tau = \tau_{p0} \exp \frac{E_g - E_r - E_F}{kT}. \quad (2.43)$$

При этом большая часть центров все еще не заполнена, но имеется значительная вероятность того, что захваченный электрон будет вновь выброшен в зону проводимости до рекомбинации со свободной дыркой.

В слабо выраженном материале n -типа, т. е. при уровне Ферми, расположенном между E_i и E_r , τ убывает по мере приближения уровня Ферми к E_r :

$$\tau = \tau_{p0} \exp \left(\frac{E_F - E_r}{kT} \right). \quad (2.44)$$

В этом случае большая часть центров не заполнена электронами, и рекомбинация определяется тем, что лишь заполненные электронами центры могут захватывать дырки.

Наконец, в сильно выраженном материале n -типа, при уровне Ферми, лежащем между E_r и E_c , $\tau \rightarrow \tau_{p0}$; практически все центры заняты электронами, и скорость рекомбинации определяется вероятностью захвата свободных дырок.

в) *Пример процесса рекомбинации на локальных центрах: химические примеси в кристаллах германия*

Экспериментами Дж. Бертона и др. [35], а также С. Г. Калашникова с сотрудниками [36] было показано, что при определенных условиях примеси элементов, образующих центры с глубокими уровнями в кристаллах германия, действуют в качестве центров с одним уровнем захвата, и в этом случае процесс рекомбинации удается количественно анализировать на основании статистики Холла-Шокли-Рида *). Исследования роли атомов меди и никеля в качестве центров рекомбинации в Ge представляют собой убедительное доказательство доминирующего влияния малых концентраций вполне определенной примеси на время жизни неравновесных носителей и, следовательно, фоточувствительность полупроводника. Результаты из работы [35] приведены на рис. 37. Верхняя кривая, проведенная через экспериментальные точки (треугольники), соответствует времени жизни в контрольных «чистых» монокристаллах германия *p*- и *n*-типа. Максимальные времена жизни, порядка нескольких миллисекунд, соответствуют наиболее чистым монокристаллам и ограничены, по-видимому, захватом носителей на дислокации, дефекты и неконтролируемые примеси. Нижняя кривая относится к большой серии образцов монокристаллов германия, в которые вводилась медь. Каждый из кружков, через которые проведена нижняя кривая, соответствует измеренному времени жизни неравновесных носителей в кристалле германия, выращенном из расплава с примесью меди; концентрация меди в кристалле равна $3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Квадраты соответствуют временам жизни в кристаллах, где та же концентрация меди получена путем термической

*) В действительности обычно имеется несколько глубоких энергетических уровней примеси, соответствующих разным зарядовым состояниям. В. Шокли и Т. Сах [37] и С. Г. Калашников [38] обобщили теорию рекомбинации для многозарядных центров. Эксперимент показал справедливость их выводов для никеля в германии [39] и в некоторых других случаях. Однако, при достаточном различии в энергиях ионизации уровней, часто удается использовать для анализа экспериментальных данных простой случай одного уровня.

диффузии с поверхности кристалла. В пределах точности эксперимента время жизни не зависит от метода введения меди. Сплошная кривая, проведенная через кружки и квадраты, соответствует выражению (2.42), следующему из анализа статистики рекомбинации для

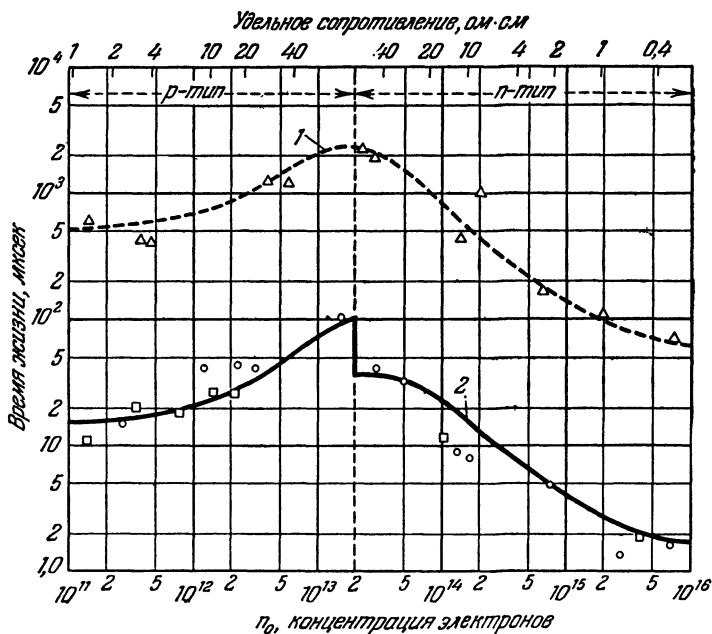


Рис. 37. Времена жизни неравновесных носителей в кристаллах германия с примесью меди.

Кривая 1 — исходный материал, кривая 2 — материал с медью.

одного уровня при $N_T = 3,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n' = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $S_n = 0,1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $S_p = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Концентрация атомов меди определялась двумя независимыми методами: по измерениям эффекта Холла и методом меченых атомов. Предполагалось, что концентрация рекомбинационных центров равна полной концентрации атомов меди в кристалле.

Как видно из формул (2.42) — (2.44), анализ зависимости времени жизни от положения уровня Ферми без дополнительных данных не позволяет определить, в ка-

кой половине запрещенной полосы лежит уровень захвата рекомбинационного центра. Для случая меди в германии данные об эффекте Холла позволили идентифицировать уровень рекомбинационного захвата с глубоко лежащим акцепторным уровнем меди (0,3 эв от валентной зоны).

Помимо химических примесей, образующих центры захвата с глубокими уровнями, рекомбинационными центрами могут быть точечные дефекты (атомы в междоузлиях и вакансии), а также дислокации. В настоящее время влияние дислокаций и дефектов на скорость рекомбинации электронов и дырок наиболее подробно исследовано для германия и кремния.

В работах Т. Окада [40] и С. Кулина [41] было выяснено, что время жизни в монокристаллах германия существенно зависит от плотности дислокаций; кристаллы Ge более совершенной структуры по данным [40] имеют большие времена жизни, причем величина $1/\tau$ пропорциональна плотности дислокаций. Более тщательные исследования Л. С. Милевского [63] показали, что в кристаллах Ge и Si имеет место интенсивное осаждение таких рекомбинационных примесей, как Cu и Ni на дислокациях, и таким образом при заданной концентрации остаточных примесей максимальные времена жизни имеют не бездислокационные кристаллы, а те кристаллы, в которых осуществляется максимальная «взаимная нейтрализация» примесных центров и дислокаций. Разумеется, в кристаллах, не содержащих химических рекомбинационных центров, время жизни носителей будет возрастать со степенью совершенства структуры и в пределе должно ограничиваться лишь прямой (излучательной) рекомбинацией и неизбежными процессами на поверхности, представляющей собою неустранимый «дефект» любого кристалла.

г) *Рекомбинация неравновесных носителей в кремнии и в антимониде индия*

Так же, как и в случае германия, скорость рекомбинации в монокристаллах кремния ограничивается центрами с глубокими уровнями. Такими центрами мо-

гут быть, в частности, атомы золота, меди, марганца и железа, причем каждой из этих химических примесей соответствует несколько уровней в запрещенной полосе [42]. Считают, что в случае примеси золота в кремнии *p*-типа доминирует рекомбинация через донорный уровень Au с сечением захвата электронов, близким к $4 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ при 300° К, в то время как в кремнии *n*-типа действует акцепторный уровень Au с сечением захвата дырок, равным $2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Термическая обработка кремния и бомбардировка нейтронами, быстрыми электронами и гамма-лучами, приводящие к нарушению структуры, сопровождаются возникновением рекомбинационных центров.

Времена жизни неравновесных носителей в InSb определялись путем исследования фотопроводимости и фотогольваномангнитного эффекта [43], а также более простым способом — по измерениям затухания избыточной проводимости после очень круто обрывающегося импульса возбуждения быстрыми электронами, ускоренными на электростатическом генераторе [44]. Мы упоминаем InSb в качестве интересного примера полупроводника с узкой запрещенной полосой (0,18 эв). Согласно данным работы [44], в области низких температур (130°—200° К) время жизни в изучавшихся кристаллах определялось рекомбинационными центрами; при более высоких температурах, когда в InSb преобладает собственная электропроводность, по-видимому, значительную роль играет прямая (излучательная) рекомбинация, что обусловлено малой шириной запрещенной полосы (см. гл. 4).

д) *Процессы, связанные с захватом (прилипанием) носителей*

Захват свободных носителей локальными центрами (ловушками), не сопровождающийся последующей рекомбинацией, как уже указывалось выше, во многих случаях определяет кинетику и стационарное значение фототока. Кинетическое уравнение, описывающее изменение со временем концентрации n_i электронов, захваченных центрами, для ловушек одного типа можно

записать как

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = S_n v n (N_t - n_t) - n_t N_c v S_n \exp - \frac{E_t}{kT}, \quad (2.45)$$

где N_t — концентрация ловушек, имеющих энергетические уровни на расстоянии E_t от зоны проводимости. Выражение (2.45) идентично формуле (2.20).

Для того чтобы наглядно иллюстрировать действие ловушек, введем упрощающие предположения. Предположим, что стационарное значение концентрации свободных электронов неизменно; в этом случае уравнение (2.45) становится линейным. Кроме того, будем считать, что вероятность рекомбинации носителей неосновного типа много больше вероятности захвата ловушками. Более общий случай рассмотрен Хейнсом и Хорнбеком [45].

Второе предположение ограничивает рассматриваемый нами случай однократным захватом носителей ловушками. Решение уравнения (2.45) при соблюдении упомянутых условий приводит к соотношениям

$$S_n v = \frac{1}{n_e} \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_g} \right), \quad (2.46)$$

$$\frac{n_t^\infty N_c}{n_e (N_t - n_t^\infty)} = \exp - \frac{E_t}{kT}, \quad (2.47)$$

$$\tau_g = \frac{1}{N_c S_n v} \exp - \frac{E_t}{kT}. \quad (2.48)$$

Величина τ_g есть среднее время, по истечении которого захваченный электрон вновь освобождается; n_t^∞ — стационарное значение концентрации захваченных электронов, соответствующее концентрации свободных электронов n_e , поддерживаемой за счет внешнего (светового) возбуждения; E_t — энергия, соответствующая дну зоны проводимости; N_c — эффективная плотность состояний в этой зоне и τ_0 — постоянная времени, характеризующая захват электронов ловушками.

Типичная кривая нарастания и спада фотопроводимости в кристалле с ловушками схематически изображена на рис. 38. Немедленно после включения воз-

буждающего света концентрация свободных электронов возрастает на величину n_e за время порядка τ , определенное рекомбинацией. За счет избыточной концентрации электронов и дырок проводимость образца увеличивается на

$$\Delta\sigma_1 = q\mu_p n_e (1 + b), \quad (2.49)$$

где b — отношение подвижностей электронов и дырок. Избыточная концентрация электронов увеличивает скорость захвата ловушками; ловушки постепенно заполняются. Скорость заполнения ловушек можно изменять, изменяя интенсивность возбуждающего света.

Захваченные ловушками электроны не участвуют в переносе зарядов. Однако избыточная концентрация дырок, необходимая для нейтрализации зарядов захваченных электронов, увеличивает проводимость; этому эффекту на рис. 38 соответствует величина $\Delta\sigma_t$. Значение n_t можно вычислить из соотношения

$$\Delta\sigma_t = q\mu_p n_t. \quad (2.50)$$

После выключения возбуждающего света концентрация захваченных электронов и избыточная проводимость, соответствующая компенсирующим дыркам, убывает.

Кривые нарастания и затухания фотопроводимости часто используют для определения времени жизни неравновесных носителей. В присутствии ловушек постоянные времена, характеризующие их заполнение или опустошение, иногда ошибочно отождествляли с временем жизни пар электронов и дырок. Обычным методом, позволяющим устранить подобные ошибки, является освещение исследуемого образца светом достаточно большой постоянной интенсивности, к которому добавляются импульсы возбуждающего света, служащие для определения постоянных времени нарастания или затухания

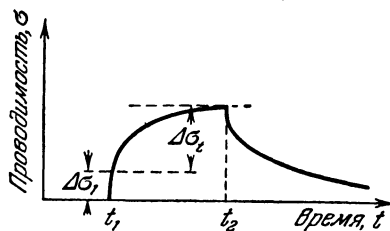


Рис. 38. Кривые нарастания и спада фотопроводимости в кристалле с ловушками.

t_1 — момент включения освещения, t_2 — момент выключения, $\Delta\sigma_1$ — добавочная проводимость, соответствующая добавочной концентрации носителей n_e ; $\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_t$ — стационарное значение фотопроводимости.

фототока. Постоянное возбуждение позволяет поддерживать достаточно высокую степень заполнения ловушек, и в этих условиях часто удается выделить постоянные времена, характеризующие рекомбинацию. Однако, когда время жизни зависит от концентрации неосновных носителей *), кривые нарастания и затухания становятся неэкспоненциальными, и само понятие времени жизни можно использовать лишь приближенно.

Как видно из уравнения (2.46), в случае однократных захватов изменение во времени заполнения уровней прилипания характеризуется одной постоянной времени. Однако, как показано, например, для монокристаллов кремния, возможны случаи многократных захватов ловушками, когда вероятность захвата электрона из зоны проводимости превышает вероятность рекомбинации.

В этом случае концентрация избыточных носителей убывает наиболее быстро вначале, когда значительная часть ловушек заполнена; в дальнейшем спадание фотопроводимости приближается к экспоненциальному. Скорость исчезновения избыточных носителей определяется соотношением вероятностей захвата ловушками и захвата рекомбинационными центрами [45].

Таким образом, хотя кинетика фотопроводимости в полупроводнике с ловушками и зависит в первую очередь от параметров ловушек, нельзя считать характеристические времена простыми функциями температуры и постоянных, характеризующих ловушки.

Процессы захвата ловушками, или «прилипание» носителей, наблюдаются, как правило, во всех полупроводниках, характеризующихся высокой фоточувствительностью **). Хорошими примерами являются сернистый кадмий и селен. Однако природа ловушек и их характеристики (глубина уровня и сечение захвата) изучены лишь в малой степени.

Сравнительно подробные данные об энергетических уровнях, действующих в качестве ловушек, имеются для германия и кремния. Так, в кристаллах германия *n*-типа

*) См., например, обзор С. М. Рывкина [1].

***) Полуэмпирическое правило пропорциональности между фоточувствительностью и инерционностью давно известно из практики изготовления фотосопротивлений.

захват дырок, сильно проявляющийся при низких температурах (примерно от 200°K и ниже), может быть обусловлен дефектами структуры, возникшими при электронной или нейтронной бомбардировке [46], а также атомами меди [47]. В этом случае удалось установить как положение уровня захвата, так и сечение захвата дырок. Для меди было показано, что каждому атому примеси соответствует один уровень захвата, лежащий на расстоянии от валентной зоны, несколько превышающим $0,2 \text{ эв}$. Сечение захвата дырок оказалось независимым от температуры. Найденное положение уровня ловушки и сечение захвата дырок ($S_p = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$) практически совпали с результатами авторов [35], которые определили в Ge n -типа параметры атомов меди, действующих при комнатной температуре в качестве рекомбинационных центров (см. выше); по их данным $S_p = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Независимые эксперименты, в которых изучалась температурная зависимость сечения захвата электронов в сильно легированном германии p -типа, показали, что сечение захвата электронов S_n данным уровнем меди в Ge резко снижается с ростом температуры.

Перечисленные выше данные в совокупности показывают, что акцепторный уровень меди в германии, являющийся уровнем рекомбинации при комнатной температуре, становится ловушкой для дырок при низких температурах вследствие температурной зависимости значения S_n . Весьма вероятно, что и другие примесные центры могут в зависимости от условий в кристалле, в частности, — от температуры, действовать то как рекомбинационные центры, то как ловушки для носителей неосновного типа.

По-видимому, именно так действуют глубокие уровни Fe, Co и Ni в германии [48], хотя исследование этого вопроса не завершено. В уже упоминавшейся работе [45] установлено существование нескольких типов ловушек с разными параметрами в монокристаллах кремния, выращенных из расплава (находившегося в кварцевом тигле) путем равномерного подъема вращающейся монокристаллической затравки. Дальнейшие исследования показали, что в кристаллах, выращенных без вращения затравки, концентрации ловушек были по

крайней мере на порядок ниже. Кроме того, выяснилось, что имеется прямая связь между содержанием растворенного в кристалле Si кислорода (см. гл. 1) и концентрацией ловушек. Однако большая часть атомов кислорода, вошедших в объем кристалла кремния, в обычных условиях находится в электрически неактивном состоянии и, таким образом, ловушкам соответствуют более сложные образования с участием кислорода [49].

е) Рекомбинация и захват носителей центрами на поверхности полупроводников

Поверхность полупроводника представляет собой неизбежное макроскопическое нарушение периодичности кристаллической решетки. На электронные процессы на поверхности и вблизи поверхности полупроводника оказывают влияние не только сами центры захвата и рекомбинации, но и состояние области пространственного заряда, которая обусловлена существованием поверхностных локальных центров. Такие центры могут быть связаны как непосредственно с обрывом периодичности (уровни Тамма), так и с адсорбированными атомами или молекулами. Исследования процессов на поверхности представляют собой самостоятельную область физики и химии полупроводников, в которой за последние годы достигнуты значительные успехи, относящиеся, однако, в основном к монокристаллам германия*).

Рекомбинация и захват носителей центрами, расположенными в слое пространственного заряда вблизи поверхности, во многих случаях сильно влияют на стационарное значение и кинетику фотопроводимости. Рекомбинация посредством захвата поверхностными центрами может существенно изменить спектральную зависимость фотопроводимости в основной полосе поглощения.

Одним из простейших и часто применяемых способов выделения поверхностных эффектов является измерение фотопроводимости в образцах полупроводника в виде пластинок разной толщины. В этом случае при возбуждении достаточно слабо поглощаемым светом ча-

*) См., например, обзор Лау [50] и более ранний обзор У. Брэтана и К. Гарретта [51].

сто удается определить скорость поверхностной рекомбинации. Для очень тонкой пластинки толщины d , малой в сравнении с $1/\alpha$, измеряемое «эффективное» время жизни $\tau_{\text{эфф}}$ связано с временем жизни τ , характеризующим объем материала, и скоростью поверхностной рекомбинации s соотношением

$$\frac{1}{\tau_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\tau} + \frac{2s}{d} \quad (2.51)$$

при условии слабого возбуждения (концентрация избыточных носителей неосновного типа много меньше равновесной). Количественные данные о соотношении вероятностей объемной и поверхностной рекомбинации удается получить также, анализируя форму кривых спектральной зависимости фототока, отнесенного к числу генерируемых светом неравновесных носителей. Характерная кривая представляет собою область постоянного значения относительной величины фототока, соответствующей сильному поглощению внутри основной полосы; по мере увеличения длины волны фототок возрастает вследствие того, что генерация пар имеет место не только у поверхности, но и в глубине кристалла. Случай фототока в кристалле с $p-n$ -переходом уже рассматривался выше.

Заметим, что пользоваться представлением о скорости поверхностной рекомбинации s как характеристической постоянной при количественном анализе фотоэлектрических явлений в полупроводниках следует с осторожностью, так как во многих случаях значение s резко зависит от интенсивности возбуждения.

§ 13. Зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждения. Тушение фотопроводимости.

Отрицательная фотопроводимость

Рассмотрим простую модель полупроводника без ловушек: в стационарных условиях скорость генерации свободных носителей равна скорости рекомбинации. В отсутствие радиационного возбуждения

$$\sum_i g_i = n_0 v \sum_i S_i N_i, \quad (2.52)$$

где n_0 — равновесная (темновая) концентрация электронов, g_i — скорость термической генерации с центров типа i , а S_i и N_i — соответственно сечение рекомбинационного захвата и концентрация центров типа i .

Если избыточная концентрация электронов Δn создается за счет оптического возбуждения (скорость генерации g_r), то

$$g_r + \sum_i g_i = (n_0 + \Delta n) v \sum_i S_i N_i. \quad (2.53)$$

Предположим, что 1) имеется один тип центров рекомбинации, и 2) как термическая, так и оптическая генерация осуществляются с этих центров; при этом

$$g_r + g = (n_0 + \Delta n) v S N \quad (2.54)$$

и, так как при этих условиях $N = n_0 + \Delta n$,

$$g_r + g = (n_0 + \Delta n)^2 v S. \quad (2.55)$$

Обозначим через τ' отношение

$$\frac{n_0 + \Delta n}{g_r + g}.$$

Тогда из последнего выражения следует:

$$n_0 + \Delta n = \left(\frac{g_r + g}{vS} \right)^{1/2}, \quad (2.56)$$

$$\tau' = [vS (n_0 + \Delta n)]^{-1}. \quad (2.57)$$

Смысл уравнений прост для случаев (а) изолятора, когда $n_0 \ll \Delta n$ и $g \ll g_r$, и (б) полупроводника при $n_0 \gg \Delta n$. Для изолятора (большая ширина запрещенной полосы)

$$\Delta n = \left(\frac{g_r}{vS} \right)^{1/2}; \quad \tau' = (vS \Delta n)^{-1} = (vS g_r)^{-1/2}, \quad (2.58)$$

т. е. значение τ' , соответствующее микроскопическому «времени жизни»*), обратно пропорционально фототок, а фототок пропорционален квадратному корню из ин-

*) См., например, [61].

тенсивности возбуждения. Этот случай, таким образом, соответствует бимолекулярной рекомбинации.

Экспериментальные результаты обычно не удается описать посредством простой модели, не учитывающей захвата носителей ловушками. Рост фототока, пропорциональный квадратному корню из интенсивности возбуждения, наблюдается сравнительно редко; чаще встречаются случаи, когда фототок пропорционален дробной степени интенсивности возбуждения, с показателем между $1/2$ и 1 ; в некотором интервале изменения интенсивности иногда обнаруживается и сверхлинейная зависимость, когда показатель степени превышает единицу. Для полупроводника из уравнений (2.56) и (2.57) (если пренебречь членами, содержащими $(\Delta n)^2$) следует, что

$$\Delta n = \frac{g\tau}{2n_0vS}, \quad (2.59)$$

$$\tau' = (n_0vS)^{-1}, \quad (2.60)$$

т. е. фототок пропорционален интенсивности возбуждения, а время жизни неравновесных носителей не зависит от интенсивности.

В случаях, когда концентрация неравновесных носителей значительно превосходит термически равновесную концентрацию, значительные отклонения от линейного возрастания фотопроводимости с интенсивностью возбуждения могут быть связаны с изменением степени заполнения уровней захвата. Если известны концентрация и положение уровней локальных центров в запрещенной полосе, а также сечение захвата носителей, то зависимость вероятности рекомбинации от интенсивности возбуждения и, следовательно, зависимость фотопроводимости от уровня возбуждения может быть вычислена.

В настоящее время значительно чаще экспериментаторам приходится решать обратную задачу, т. е. по данным о времени жизни носителей при различном уровне возбуждения или при различной температуре определять параметры локальных центров захвата. Во многих случаях, например, для кристаллов германия и кремния анализ данных эксперимента на основе статистики Холла — Шокли — Рида и ее обобщений для нескольких

уровней был весьма успешным. Однако для окончательной идентификации доминирующего вида локальных центров, как правило, требуются независимые опыты помимо определения времен жизни. В большинстве других полупроводников, например, в веществах со сравнительно широкой запрещенной полосой, часто используемых в качестве фотоспротивлений, природа и свойства рекомбинационных центров изучены в меньшей степени, и для описания особенностей фотопроводимости обычно пользуются качественным анализом явлений, развитым главным образом А. Роузом [52, 53].

Основой этого анализа является понятие «демаркационных линий» или линий раздела в запрещенной полосе. Если распределение центров с уровнями, соответствующими разным энергиям в запрещенной полосе, достаточно равномерно (концентрация центров ме-

няется медленнее, чем функция $e^{-\frac{E_k}{kT}}$, где E_k — энергия k -го уровня), то, согласно представлениям Роуза, линию раздела для электронов следует провести там, где вероятность их теплового выброса в зону проводимости равна вероятности захвата дырки. Аналогично этому линия раздела для дырок проходит там, где одинаковы вероятности возбуждения в валентную зону и захвата свободного электрона.

В этом случае скорость рекомбинации определяется локальными уровнями, расположенными между линиями раздела. Уровни, расположенные вне области энергий, ограниченной линиями раздела, оказывают на скорость рекомбинации относительно малое влияние.

Положение линий раздела обычно почти в точности совпадает со «стационарными» уровнями Ферми. Представление о «стационарных» уровнях Ферми, или «квазиуровнях Ферми», — математический прием, удобный для рассмотрения стационарных неравновесных состояний в полупроводнике, по аналогии с равновесным распределением Ферми. В условиях теплового равновесия концентрация электронов в зоне проводимости выражается как

$$n_0 = N_c e^{-\frac{E_F}{kT}}, \quad (2.61)$$

где N_c — плотность состояний, E_F — расстояние от дна зоны проводимости до уровня Ферми. Подставляя в это выражение стационарное значение концентрации электронов в неравновесных условиях n_c , мы определяем величину E'_F , т. е. расстояние от дна зоны проводимости до «квазиуровня Ферми» E'_F :

$$n_c = N_c e^{-\frac{E'_F}{kT}}. \quad (2.62)$$

Таким образом, уровнями рекомбинации являются уровни, расположенные между квазиуровнями Ферми, положение которых, в свою очередь, определяется концентрациями электронов и дырок в зонах. С этой точки зрения различие между ловушками и центрами рекомбинации носит статистический характер.

С увеличением скорости генерации неравновесных носителей их концентрации в зонах растут и квазиуровни Ферми смещаются к краям зон. В результате этого уровни, игравшие при слабом возбуждении роль ловушек, становятся центрами рекомбинации. Наоборот, при прекращении генерации неравновесных носителей концентрация их убывает и квазиуровни Ферми сближаются, приближаясь к равновесному положению. При этом уровни, бывшие в условиях интенсивного возбуждения уровнями рекомбинации, переходят в состояние ловушек.

А. Роузом [52], а также в книге Р. Бьюба [53] рассмотрен ряд случаев, когда зависимость фотопроводимости от интенсивности возбуждения удастся удовлетворительно описать, подбирая параметры локальных центров в полупроводниках со сравнительно широкой запрещенной полосой.

Следует заметить, что одно из важных исходных условий, вводимых Роузом, — действие одних и тех же центров то в качестве ловушек, то в качестве центров рекомбинации — имеет место далеко не всегда, так как показано, что локальные центры могут быть иногда только ловушками, т. е. иметь чрезвычайно малое сечение для носителей одного знака.

Такие явления, как сенсбилизация (повышение чувствительности полупроводника путем введения примесей), сверхлинейность и «тушение» фотопроводимости, качественно объясняют с помощью модели, включающей, по крайней мере, два типа локальных центров.

При слабом возбуждении, когда концентрации свободных носителей тока малы в сравнении с концентрациями связанных электронов и дырок, полные концентрации связанных электронов и дырок почти не меняются. Однако имеет место перераспределение локализованных электронов и дырок между уровнями первого и второго типа посредством промежуточных переходов в зоны и из зон на уровни. Математический анализ процессов для подобной модели возможен, но окончательные формулы чрезвычайно громоздки и не дают наглядного представления о явлении [2]. Мы ограничимся качественным рассмотрением нескольких случаев.

а) Сенсбилизация (очувствление) фотополупроводника

Пусть уровни типа 1 на рис. 39 обуславливают малое время жизни свободных носителей. Это значит, что фотополупроводник мало чувствителен и по окончании освещения его сопротивление быстро достигает темного значения.

Введение центров типа 2 может снизить скорость рекомбинации и увеличить время жизни носителей одного типа.

Предположим, для определенности, что четыре значения концентраций носителей, связанных на локальных уровнях типа 1 и 2, обозначенные соответственно через n_{g1} , p_{g1} и n_{g2} и p_{g2} , приблизительно одинаковы, причем n_{g2} превосходит остальные концентрации в 2 раза. Пусть сечения захвата электронов S_{n1} и дырок S_{p1} центрами типа 1 одинаковы и равны 10^{-15} см^2 , в то время как центры типа 2 имеют то же сечение захвата $S_{p2} = 10^{-15} \text{ см}^2$ для дырок, а для электронов — малое сечение захвата $S_{n2} = 10^{-20} \text{ см}^2$. В отсутствие центров типа 2 время жизни неравновесных носителей τ равно $(vS_{n1}n_{g1})^{-1}$, где $S_{n1} = 10^{-15} \text{ см}^2$; тогда при концентрации

$n_{q1} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ время τ равно 10^{-7} сек и одинаково для электронов и дырок.

Введение центров типа 2 приводит к следующему: дырки захватываются локальными уровнями этих центров, которые имеют малую вероятность захвата электронов. Скорость рекомбинации электронов уменьшается

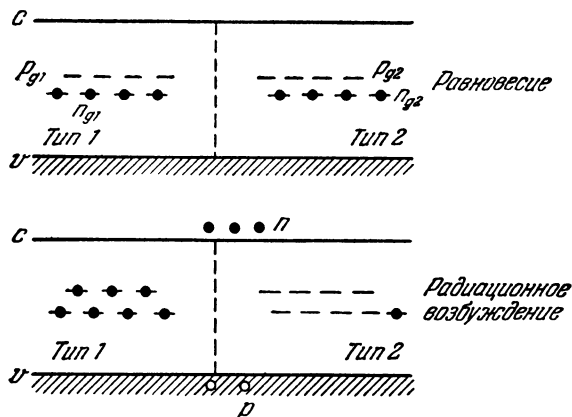


Рис. 39. Схема, поясняющая механизм очувствления фотополупроводника путем введения примесных центров с глубокими уровнями.

На рисунке центры типов 1 и 2 разделены. В действительности эти центры случайным образом распределены в кристалле.

за счет малого эффективного сечения их захвата уровнями типа 2 и перераспределения дырок, с которыми должны рекомбинировать электроны, между уровнями разных типов, в результате которого концентрация дырок на уровнях типа 1 уменьшится. Время жизни свободного электрона в приводимом для примера случае станет равным $(v n_{g2} S_{n2})^{-1} \approx 10^{-2} \text{ сек}$, так как $S_{n2} = 10^{20} \text{ см}^2$. Среднее время жизни дырок несколько снизится вследствие увеличения концентрации центров захвата, однако окончательным результатом будет повышение фоточувствительности (и инерционности) примерно в 10^5 раз.

В приведенном примере параметры вводимых центров были выбраны так, что их появление вызывало

сильное повышение fotocувствительности. Разумеется, что часто имеет место и уменьшение времен жизни носителей обоих типов. Наиболее важными выводами из примера, заимствованного нами из работы Роуза, является то, что перераспределение носителей между двумя типами локальных центров может вызвать увеличение фототока на много порядков.

Кроме того, приведенное истолкование процесса очувствления фотополупроводника позволяет утверждать, что вводимые «активирующие центры» не обязательно представляют собою «источник» фотопроводимости, так как первоначальный процесс фотоионизации может быть с ними не связан.

Очувствление путем введения примесных центров, с которыми непосредственно взаимодействуют поглощаемые фотоны (типичным примером может быть введение атомов золота в германий), как правило, приводит к возникновению дополнительной спектральной области фотопроводимости. Однако именно введение в германий золота и других центров, имеющих глубокие уровни (железо, кобальт, никель, цинк), сопровождается и сенсibilизацией, т. е. ростом стационарных фототоков и инерционности (см., например, [59, 36]).

б) *Сверхлинейность*

Иногда наблюдаемую экспериментально «сверхлинейную» зависимость фототоков от интенсивности возбуждения также можно объяснить, используя модель с центрами двух типов, предполагая дополнительно, что уровни центров типа 2 распределены в некотором интервале энергий. На схеме рис. 40 показано, как с увеличением интенсивности возбуждения квазиуровни Ферми сдвигаются ближе к зонам и включают все большее число уровней типа 2. При этом все большее число электронов переходит на уровни типа 1, в результате чего относительный фототок увеличивается вследствие увеличения времени жизни свободных электронов.

На рис. 41 показаны типичные сверхлинейные люксамперные характеристики в сернистом кадмии, содержащем примеси хлора (донор) и меди [60].

Рассмотренные выше случаи очувствления и сверхлинейных люксамперных характеристик полупроводника относились к области сравнительно слабого возбуждения, когда концентрации свободных носителей малы в сравнении с концентрациями связанных электронов и дырок.

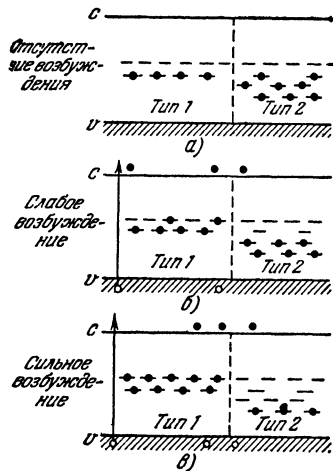


Рис. 40. Схема возникновения «сверхлинейной» зависимости фототока от интенсивности возбуждения, согласно А. Роузу [52].

в сравнении с концентрациями связанных электронов и дырок.

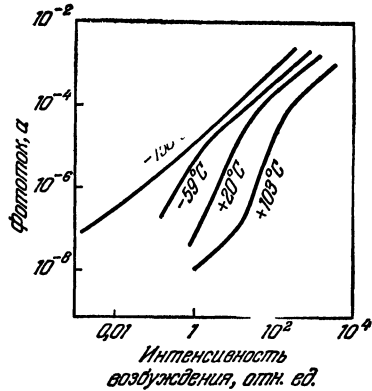


Рис. 41. Зависимость фототока в CdS с примесями хлора и меди от интенсивности возбуждения.

При больших интенсивностях возбуждения концентрации свободных носителей равны друг другу. Относительные времена, в течение которых данный уровень занят электроном и дыркой, равны $S_n(S_n + S_p)^{-1}$ и $S_p(S_n + S_p)^{-1}$ и не зависят от существования центров захвата других типов. Чувствительность фотосопроотивления в области сильного возбуждения невозможно увеличить, вводя новые центры захвата. Поэтому сверхлинейные участки люксамперных кривых всегда ограничены областью слабого возбуждения (рис. 41).

в) Тушение фотопроводимости

Тушением фотопроводимости называют наблюдаемое экспериментально уменьшение фототока, возбуждаемого вследствие поглощения света в одной спектральной

области (обычно в основной полосе) при дополнительном воздействии на полупроводник света в другой (более длинноволновой) области. Этот вид тушения называют «оптическим». Аналогичное уменьшение фототока возможно и при повышении температуры выше некоторого предела (температурное тушение). Явление тушения фотопроводимости обусловлено фотоионизацией или термической ионизацией центров захвата (ловушек) носителей неосновного типа, что увеличивает число переходов на рекомбинационные центры и таким образом уменьшает время жизни носителей основного типа. Оптическое тушение фотопроводимости при подсветке в инфракрасной области спектра наблюдается, в частности, в германии с примесями золота, железа, никеля и других примесей, образующих глубокие уровни. Для кристаллов германия с упомянутыми выше примесями удалось однозначно идентифицировать уровни прилипания, с которыми связано возрастание фоточувствительности и инерционности, а также и явление инфракрасного и термического тушения [59].

г) *Отрицательная фотопроводимость*

Поглощение радиации в некоторых случаях сопровождается не возрастанием, а уменьшением электропроводности. Это явление называют отрицательной фотопроводимостью. В отличие от оптического тушения, когда имеет место уменьшение фотопроводимости, отрицательная фотопроводимость выражается в том, что электропроводность становится меньше термически равновесной. Этот эффект наблюдается сравнительно редко и не исследован систематически. Для объяснения механизма отрицательной фотопроводимости был сделан ряд различающихся предположений. Б. Борщевский считает, что это явление связано с тем, что под действием освещения увеличивается объемная поляризация в кристалле, связанная с дефектами и примесями, что снижает результирующую электропроводность образца, к которому приложено внешнее поле [55].

Е. Г. Миселюк [55], изучавший фотопроводимость соединения Ag_2S , установил, что эффект отрицательной

фотопроводимости возникал при добавлении в это вещество 1—2% сернистого свинца PbS, и сделал вывод о том, что освещение «активирует» уровни, способные захватывать электроны из зоны проводимости. М. Борисов и С. Канев [56], исследовавшие окись цинка ZnO, пришли к заключению, что под действием света возникают экситоны, которые сталкиваются с термически ионизованными атомами избыточного цинка, переводя электроны из валентной зоны на уровни избыточного цинка. В результате этого возникают дырки, появление

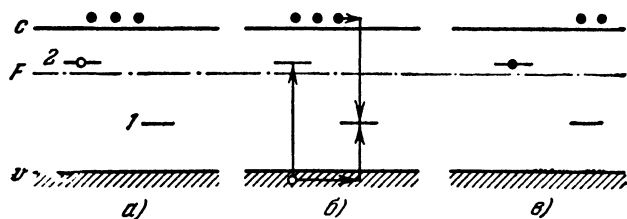


Рис. 42. Электронные переходы в случае отрицательной фотопроводимости.

которых увеличивает скорость рекомбинации свободных электронов и снижает электропроводность до значений, меньших чем темновое. Детальную интерпретацию отрицательной фотопроводимости в кристаллах германия, содержащих примеси с глубокими уровнями, соответствующими разным зарядным состояниям примесных центров, дал Ф. Штокман [57], согласно которому, в случае, когда в результате фотоионизации примесных центров возникают носители неосновного типа, скорость рекомбинации носителей основного типа возрастает и электропроводность уменьшается.

На схеме рис. 42 показаны электронные переходы в случае отрицательной фотопроводимости; при этом должны выполняться следующие условия: а) скорость термической ионизации уровней 2 должна быть меньше, чем скорость рекомбинации электронов и дырок на уровнях типа 1; б) дырки не должны рекомбинировать с электронами на уровнях 2; в) уровни 2 должны лежать выше уровня Ферми; г) сечение захвата носителей основного типа центрами 2 должно быть много меньше,

чем у центров I , и д) концентрация центров I и их сечение захвата для неосновных носителей должны быть не слишком малы. Малая вероятность одновременного выполнения этих условий, по мнению автора [57], объясняет то, что отрицательную фотопроводимость удается наблюдать сравнительно редко.

В недавно опубликованной работе В. П. Доброго и С. М. Рывкина [62], обнаруживших отрицательную фотопроводимость при гелиевых температурах в сравнительно сильно легированном элементом 5 или 3 групп германии, для объяснения этого эффекта использовано предположение о том, что увеличение заполнения донорных уровней при освещении уменьшает электропроводность, осуществляющуюся в условиях опыта посредством «прыжков» электронов с нейтрального донора на заряженный.

Г Л А В А 3

**ИОНИЗАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ
ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ
ВЫСОКИХ ЭНЕРГИИ**

**§ 14. Характер взаимодействия заряженных частиц
большой энергии с веществом.
Ионизационные потери энергии**

Хорошо известно, что потери энергии, сопровождающие прохождение заряженных частиц большой энергии в веществе, почти полностью обусловлены возбуждением связанных электронов. Эти потери энергии, определяющие пробег частицы в данном веществе, называют ионизационными потерями, хотя в действительности не все электронные переходы сопровождаются ионизацией, так как возможно возникновение возбужденных состояний. При прохождении в веществе быстрых электронов, одновременно с ионизационными потерями, имеет место переход некоторой части энергии в тормозное электромагнитное излучение. При больших энергиях быстрых электронов, превышающих так называемое критическое значение E_k , потери на испускание электромагнитного излучения при торможении электронов в электрическом поле ядер атомов вещества превышают ионизационные потери. Согласно Бете и Гайтлеру, отношение потерь на излучение к ионизационным потерям для быстрых электронов

$$A = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{изл}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{иониз}}} \approx \frac{E_0 Z}{1600 mc^2}, \quad (3.1)$$

где E_0 — начальная энергия частицы, Z — заряд ядра. Отсюда следует, что критическое значение E_k , соответствующее $A = 1$ и равное $1600 \frac{mc^2}{Z}$, составляет около 11 Мэв для германия и 28 Мэв для кремния.

Вычисление средних ионизационных потерь и пробегов заряженных частиц и сравнение теоретических данных с экспериментом представляет собою важную проблему ядерной физики, детальное рассмотрение современного состояния которой можно найти, например, в [1].

С точки зрения вопросов физики частиц высоких энергий, главный интерес представляют удельные потери энергии частицей, т. е. величина $-\frac{dE}{dx}$, определению которой и был посвящен ряд теоретических исследований, начиная с классических работ Н. Бора, К. Меллера, Г. Бете и др. [2, 3]. Однако эти работы, а также и многочисленные экспериментальные исследования прохождения быстрых заряженных частиц в веществе обычно не давали прямых сведений об изменении состояния тех электронов вещества, которым передавалась энергия частицы. В теории ионизационных потерь, развитой в ее современном виде в основном Г. Бете, энергии связи электронов вещества, которым передается энергия частицы, вводят в формулы, описывающие ионизационные потери, как некоторый «средний ионизационный потенциал» или «среднюю энергию возбуждения электронов» I .

Согласно Бете, для релятивистских электронов значение удельных потерь энергии $-\frac{dE}{dx}$ равно

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi Nq^4}{mv^2} Z \left[\ln \frac{mv^2 E}{2I^2 (1-\beta^2)} - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1-\beta^2})^2 \right] + \dots, \quad (3.2)$$

где E — кинетическая энергия быстрого электрона, v — его скорость, $\beta = \frac{v}{c}$ (c — скорость света), N — число атомов тормозящего вещества в 1 см^3 . В случае малых зна-

чений β предыдущая формула переходит в

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi q^4 N}{mv^2} Z \ln \frac{mv^2}{2I} \sqrt{\frac{q}{2}}. \quad (3.3)$$

Приведенные в качестве примера выражения (3.2) и (3.3), а также аналогичные формулы для тяжелых заряженных частиц удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными о потерях энергии при прохождении в газах и тонких металлических фольгах, если считать, что для легких элементов при $Z < 15$ будет $I \simeq 11,5Z$ эв, и для более тяжелых ядер $I \simeq 9Z$ эв. Вопрос о том, влияет ли состояние тормозящего вещества на удельные ионизационные потери, остается невыясненным. Однако, с точки зрения теоретических представлений об ионизации как результате взаимодействия полей пролетающей частицы и электронов тормозящего вещества, следует ожидать следующей особенности: одно и то же вещество (выберем в качестве примера бор) в случае, когда атомы его образуют кристалл полупроводника, должно тормозить заряженные частицы иначе, чем в состоянии независимых атомов, так как у валентных электронов кристалла появляется возможность переходов в незаполненную зону. Эта возможность отсутствует у независимых друг от друга атомов в парах. В случае тяжелых ядер тормозящего вещества, эффект, связанный с внешними электронами, на состояние которых влияют химические связи, должен быть слабо выражен.

Помимо упомянутых уже выше потерь энергии на тормозное излучение, играющих существенную роль лишь для электронов с очень высокими энергиями, следует упомянуть и о других физических процессах, сопровождающих прохождение частиц высокой энергии. Первым из них является непосредственное возбуждение колебаний кристаллической решетки. Как показал Ф. Зейтц, соответствующие потери энергии пренебрежимо малы в сравнении с ионизационными [4].

Менее выясненным является происхождение так называемых «характеристических» потерь энергии электронов, т. е. эффекта, проявляющегося в расщеплении спектра вначале моноэнергетических быстрых электронов

на несколько полос или линий, характерных для данного вещества. Весьма вероятно, что в некоторых случаях характеристические потери непосредственно связаны с электронными процессами, в которых участвуют слабо связанные электроны внешних оболочек атомов [5]. Таким образом, экспериментальное исследование характеристических потерь в полупроводниках, которое, насколько нам известно, лишь началось, может дать важные результаты не только для физики полупроводников, но и для развития представлений об ионизационных потерях. Существующие теории ионизационных потерь энергии быстрыми электронами не учитывают особенностей, связанных с характеристическими потерями.

Непосредственная передача энергии атомам вещества, которая приводит в определенных условиях к возникновению структурных дефектов (радиационные дефекты), будет рассмотрена более подробно в 5-й главе. В случае бомбардировки электронами, доля энергии, затрачиваемая на смещение атомов, составляет относительно малую долю начальной энергии электрона.

При бомбардировке тяжелыми частицами, в соответствии с допущениями Ф. Зейтца [4], предполагается, что упругие столкновения начинают преобладать над возбуждением электронов, когда кинетическая энергия частицы E снизится до значения

$$E_i = \frac{E_g}{8} \frac{M_A}{m}, \quad (3.4)$$

где M_A — масса атома тормозящего вещества, m — масса электрона и E_g — ширина запрещенной полосы. Для примера укажем, что для германия $E_i \approx 12\,000$ эв и, таким образом, альфа-частица с $E = 5$ Мэв затратит на упругие столкновения в кристалле германия около 0,2 % своей энергии. Существенную неопределенность в это приближение вносит явление захвата электронов тяжелыми частицами в конце их пробега. Как показывают экспериментальные данные, полученные с помощью камеры Вильсона и фотоэмульсий, явление перезарядки α -частиц сильно влияет на характер ионизации в конце пробега. Однако увеличение числа упругих столкновений может сказаться, главным образом, на количестве

возникающих радиационных дефектов, а доля энергии, приходящаяся на упругие столкновения, при начальных энергиях протонов и α -частиц порядка 10^6 эв все же останется относительно малой.

В заключение коснемся вопроса о пробеге частиц и пространственном распределении ионизации. Знание пробега частицы и характера изменения ее траектории вследствие взаимодействия с веществом кристалла, а также данных о первоначальном распределении возникающих неравновесных носителей в объеме бомбардируемого частицами кристалла полупроводника, необходимо не только в случаях практических применений (например, в полупроводниковых счетчиках частиц), но в еще большей степени при постановке экспериментов, целью которых является исследование радиационной ионизации.

В экспериментах, проводимых с тяжелыми частицами, можно использовать надежные данные о пробегах, накопленные в многочисленных работах из области экспериментальной ядерной физики (см., например, [1]). Важным обстоятельством, облегчающим интерпретацию результатов, является малая вероятность рассеяния тяжелых частиц под большими углами к первоначальному направлению. Можно считать, что направление движения частицы сохраняется практически неизменным до тех пор, пока преобладают ионизационные потери. Область ионизации в кристалле вблизи траектории тяжелой заряженной частицы в первом приближении ограничена объемом цилиндра, ось которого совпадает с траекторией частицы. При этом не учитывается доля энергии, передаваемая быстрым вторичным электронам (δ -электроны), а также не учитываются возможности миграции энергии возбуждения, связанные с эмиссией и реабсорбцией рентгеновских квантов, возникающих в случае вырывания сильно связанных электронов внутренних оболочек атомов кристалла. Согласно данным, полученным с помощью камеры Вильсона для протонов с энергией до 10 Мэв [1], на 1 см пути протона в газе при нормальном давлении может возникать несколько δ -электронов, максимальная энергия которых соответствует удвоенной скорости падающей тяжелой частицы

и равна

$$E_{\delta} = 4E \frac{m}{M},$$

где M — масса частицы; для протона, при $E = 10$ Мэв, E_{δ} достигает 20 кэв. Дельта-электроны могут вызывать ионизацию сравнительно далеко за пределами трека (области траектории) частицы и в некоторых случаях влиять на количественные результаты опыта.

В случае экспериментов с быстрыми электронами, получение данных о распределении ионизации в объеме вещества сильно усложняется из-за рассеяния падающих электронов атомами. Вследствие малой массы электрона его пробег гораздо больше пробега тяжелой частицы, например протона, с той же энергией, и общее число актов рассеяния, сопровождающих данную потерю энергии, значительно больше, чем для тяжелой частицы. В большинстве случаев приходится иметь дело с пучком моноэнергетических электронов, падающих нормально на плоскую поверхность тормозящего вещества. Входя в вещество, электроны рассеиваются, и среднее распределение ионизационных потерь от поверхности вдоль первоначального направления пучка сильно отличается от распределения ионизации для каждого электрона вдоль его пробега. При анализе экспериментальных данных следует обращать особое внимание на то, что часть быстрых электронов, рассеявшихся под большими углами, выходит обратно из бомбардируемого образца. Л. Спенсером [6] был развит метод вычисления средних потерь энергии для электронных пучков при их проникновении в вещество. Распределение ионизационных потерь при проникновении электронного пучка в Ge и Si на основе метода Спенсера было вычислено Б. Я. Юрковым для нескольких различных значений начальных кинетических энергий [7].

В связи с исследованием возможностей прямого преобразования энергии бета-излучения в электрическую энергию, в физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР были получены данные о распределении удельной ионизации в кристаллах германия при бомбардировке моноэнергетическими электронами с энергиями до 920 кэв. Для измерений использовались иони-

зационные камеры с узким воздушным зазором между двумя пластинками германия. Кривые, приведенные на рис. 43, характеризуют изменение ионизационных потерь

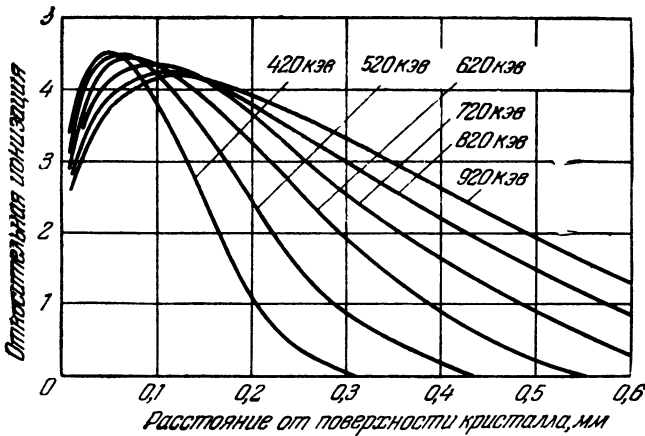


Рис. 43. Распределение ионизации при торможении электронов в кристалле германия [8].

по мере увеличения толщины пластинки германия, на поверхность которой направлялся параллельный пучок электронов [8].

Результаты вычислений Б. Я. Юркова, проведенных в предположении о том, что первоначальная энергия возникающих неравновесных электронов и дырок достаточно мала (не более нескольких электрон-вольт), дали удовлетворительное совпадение с экспериментом.

§ 15. Экспериментальное определение средней энергии образования пары неравновесных носителей в полупроводниках

В подробно изученном случае ионизации в газах, полное число N пар ионов, возникающих при торможении частицы, пропорционально уменьшению ее кинетической энергии, т. е. $N = \frac{\Delta E}{\epsilon}$, где ϵ — средняя энергия образования пары ионов,

Многочисленными экспериментами, в которых определялась полная ионизация в газах, было показано, что значение ϵ близко к 30 эв и в пределах точности опытов не зависит от массы, заряда и скорости быстрой частицы, прохождение которой вызывает ионизацию. Кроме того, значение ϵ не обнаруживает прямой зависимости от ионизационного потенциала газа [1].

Величина ϵ в газах имеет важное значение, так как она определяет возможность применения и чувствительность газонаполненных счетчиков частиц и ионизационных камер.

Вполне аналогичную роль в работе полупроводниковых приборов, используемых для регистрации или спектрометрии быстрых частиц, а также в полупроводниковых преобразователях энергии ядерных излучений, играет средняя энергия, расходуемая на образование пары носителей: электрона и дырки. Эта величина далее будет также обозначена через ϵ .

Как уже указывалось выше, «ионизационные потери» быстрой заряженной частицы появляются в результате ее взаимодействия как с валентными, так и относительно прочно связанными электронами внутренних оболочек атомов, что отражено в теории Бете введением «среднего ионизационного потенциала» I . Внутренние вторичные электроны достаточной большой энергии в свою очередь создают «третичные» и т. д. электроны.

Энергия возбуждения внутренних оболочек атомов переходит в энергию сравнительно мягкого рентгеновского излучения, поглощение которого в обычных условиях эксперимента происходит внутри кристалла, причем в конечном результате за счет части энергии вторичного излучения также возникают пары неравновесных носителей.

Экспериментальное изучение ионизации в твердом теле под действием заряженных частиц проводилось вначале главным образом в связи с идеей создания «твердых ионизационных камер» и счетчиков, которые должны были иметь ряд преимуществ перед газовыми ионизационными приборами, используемыми для обнаружения и определения энергии частиц. Первыми объек-

тами исследования были щелочно-галлоидные кристаллы и алмазы *).

Оценки средних энергий ионизации, данные в ранних работах (примерно до 1950 г.), сильно расходятся между собой, в первую очередь, из-за отсутствия у экспериментаторов совершенных кристаллов с воспроизводимыми свойствами, а также вследствие трудностей в устранении явлений объемной поляризации.

Значительные успехи в исследовании ионизации в полупроводниках оказались возможными благодаря созданию совершенных монокристаллов с $p-n$ -переходами и развитию теории неравновесных процессов в таких кристаллах [11].

Ниже мы рассмотрим эксперименты, приведшие к получению количественных данных об ионизации альфа-частицами и быстрыми электронами в монокристаллах Ge и Si, а также новые данные, относящиеся к ионизации электронами в алмазе.

а) Германий

В экспериментах, проведенных К. Мак-Кеем [12], исследовалась ионизация, которую вызывало торможение альфа-частиц в области сильного электрического поля $p-n$ -перехода. Рассмотрим изображенный на рис. 44 брусок полупроводника, одна половина которого имеет проводимость p -типа, другая n -типа. Если к области n -типа приложить положительный потенциал по отношению к области p -типа (обратное смещение), то $p-n$ -переход будет иметь высокое сопротивление и все падение напряжения фактически будет сосредоточено в нем. Обедненную носителями область сильного поля в этом случае можно уподобить изолятору, разделяющему два проводника. Если бомбардирующие частицы тормозятся в области сильного поля, то созданные в результате ионизации неравновесные электроны и дырки быстро движутся к границам $p-n$ -перехода. Проводя

*) Детальное изложение результатов работ, проведенных до 1949 г., можно найти в обзорах А. Чиновета или Р. Хофштадтера [9, 10].

контрольные опыты со световым возбуждением и используя источник монохроматического света известной интенсивности, Мак-Кей показал, что для пар, генерируемых в области $p-n$ -перехода, имеет место полное разделение носителей, т. е. рекомбинация и захват носителей отсутствуют и квантовый выход равен единице *).

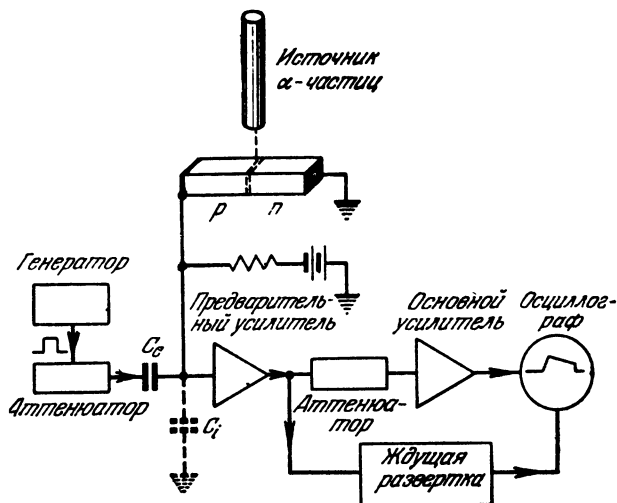


Рис. 44. Схема эксперимента по определению средней энергии ионизации α -частицами в кристаллах полупроводников с $p-n$ -переходами.

На рис. 45, а приведена эквивалентная схема кристалла германия и входа усилителя, соответствующая условиям опыта. R_b и C_b представляют собою характеристики $p-n$ -перехода, R_i и C_i — составляющие импеданса входа усилителя и R_s — последовательно включенное сопротивление толщи германия. При приложении к барьеру обратного напряжения $R_b \gg R_s$ и, следовательно, величиной R_s можно пренебречь. Тогда эквивалентная

*) При больших напряжениях поля, в предпробойной области, возможно ударное размножение носителей за счет энергии, накапливаемой ими при движении в поле [13]. В описываемых опытах этот эффект не имел места,

схема превращается в простой параллельный контур RC (рис. 45, б), где $C = C_b + C_i$ и $R = R_b R_i (R_b + R_i)^{-1}$. Время прохождения носителей сквозь область сильного поля значительно меньше времени релаксации RC , так что результат ионизации частицей эквивалентен созданию импульса тока сквозь барьерный (запирающий) слой с результирующим максимальным напряжением на

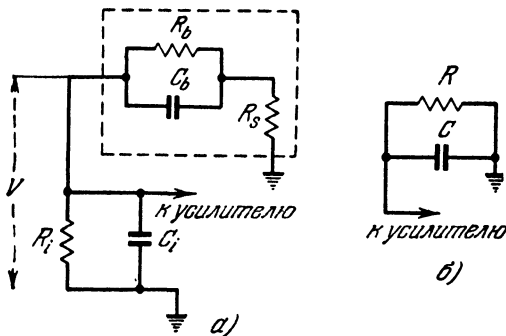


Рис. 45. Эквивалентная схема кристалла с $p-n$ -переходом и входа усилителя.

барьере $V = QC^{-1}$, где Q — эффективный заряд, перенесенный через область сильного поля.

Образцы кристаллов германия, использованные для исследования ионизации α -частицами, представляли собою монокристаллические бруски длиной около 2 см и сечением 1×1 мм² с $p-n$ -переходом примерно по середине. Концы кристаллов обрабатывались пескоструйной машиной и покрывались родием для получения невыпрямляющих контактов с низким сопротивлением. Зондовые измерения вдоль образца показали, что при нескольких вольтах обратного напряжения напряжение на контактах и вдоль однородных участков кристалла составляло доли процента от падения напряжения на $p-n$ -переходе.

На рис. 44 изображена схема экспериментальной установки. Один конец кристалла заземлен, другой соединен со входом широкополосного усилителя. Напря-

жение на образец подается через шунтирующее сопротивление, примерно равное сопротивлению барьера. Выходной сигнал предварительного усилителя отвечает для запуска ждущей развертки осциллографа. Аттенюатор, включенный между предварительным и основным усилителем, содержит линию задержки на 0,17 мксек (коаксиальный кабель). Предельная ширина полосы системы усиления равна 35 мггц, максимальное усиление — 100 дб. Градуировочная цепь содержит генератор прямоугольных импульсов со временем нарастания 0,01 мксек. Выход генератора через аттенюатор и конденсатор малой емкости C_c соединен со входом предварительного усилителя. Градуировочный импульс, достигая конденсатора C_c , создает импульс тока (точнее, количества электричества) на входном контуре предварительного усилителя. Поскольку сопротивление R_s пренебрежимо мало (см. рис. 45), то это эквивалентно возникновению импульса тока сквозь $p-n$ -переход при прохождении одной α -частицы. Сравнивая осциллограммы градуировочных импульсов и импульсов, создаваемых α -частицами, можно определить количество электричества, перенесенного сквозь область $p-n$ -перехода в результате возникновения электронов и дырок при прохождении отдельной α -частицы.

В работе К. Мак-Кея использовались α -частицы полониевого источника, снабженного коллиматором. Максимальный разброс точек падения α -частиц на кристалл составлял $3,5 \cdot 10^{-3}$ см и несколько превосходил ширину области сильного поля, протяженность которой при обратном напряжении в несколько вольт не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ см. В результате этого имел место некоторый разброс амплитуд импульсов, так как диффузия носителей, возникших вне области сильного поля, предшествующая их захвату полем, сопровождалась рекомбинацией. Расчет показал, что 90% носителей, возникших на расстоянии 10^{-3} см от $p-n$ -перехода, должно быть вследствие диффузии собрано барьером за время менее 0,5 мксек. Измерения проводились в вакууме для того, чтобы исключить рассеяние α -частиц и ионизацию воздуха вблизи образца.

На рис. 46 показан одиночный импульс (внизу) и группа импульсов (вверху), соответствующих ионизации отдельными α -частицами в кристалле германия с p - n -переходом. Наблюдающийся разброс импульсов по высоте согласуется с рассчитанным, исходя из известной ширины пучка α -частиц. Нижняя осциллограмма представляет собой градуировочный импульс. В качестве

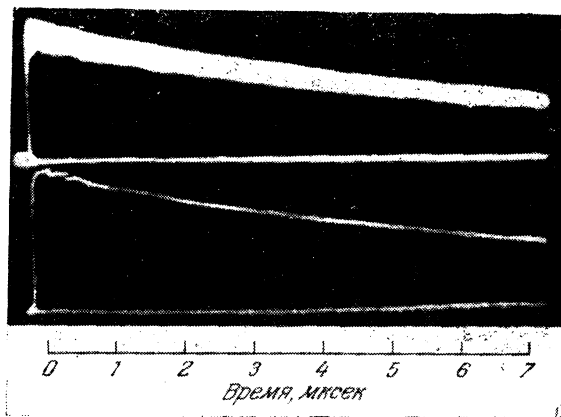


Рис. 46. Импульсы, соответствующие ионизации α -частицами в области p - n -перехода в кристалле германия [12].

окончательного значения для расчета принималась максимальная высота импульса от α -частиц. Максимальные высоты импульсов, полученных на образцах германия с разными удельными сопротивлениями, совпали друг с другом с точностью до 5%. Изменение напряжения на p - n -переходе в пределах 0,3—15 в не привело к изменению максимальной высоты импульсов. Время прохождения электронов и дырок сквозь барьер не было определено, но оно было не более 0,02 мксек (время релаксации усилителя).

Согласно оценке автора, время прохождения носителями области сильного поля в его опытах должно было составлять не более 10^{-10} сек, и измерить его не пред-

ставлялось возможным *). Окончательная величина накопленного заряда на одну падающую α -частицу по данным К. Мак-Кея составляет для германия $Q = 1,77 \cdot 10^6 q$, где q — заряд электрона.

Для определения средней потери энергии ϵ_α , которой соответствует возникновение пары носителей, необходимо разделить начальную энергию α -частицы E_α на значение $\frac{Q}{q}$. Таким образом, при $E_\alpha = 5,298 \text{ Мэв}$

$$\epsilon_\alpha (\text{Ge}) = E_\alpha \frac{q}{Q} = 3,0 \pm 0,4 \text{ эв.}$$

Проведя несколько позже аналогичные опыты, в которых исследовались кристаллы кремния с p — n -переходами, Мак-Кей и Мак-Эффи определили значение ϵ_α (Si), оказавшееся равным $3,6 \pm 0,3 \text{ эв}$ [13].

Вследствие значительного рассеяния быстрых электронов по направлениям, метод, описанный выше, трудно использовать для получения количественных данных об ионизации электронами. Поэтому при экспериментальном изучении ионизации в полупроводниках под действием быстрых электронов, проводившемся В. С. Вавиловым, Л. С. Смирновым и В. М. Пацкевичем [14], использовалось возбуждение вне области сильного поля. Поэтому необходимо было учесть рекомбинацию носителей, диффундировавших к p — n -переходу.

Как в случае германия, так и для кремния, бомбардировка электронами с энергиями 5—25 кэв производилась в вакууме (см. рис. 47). Вследствие некоторых особенностей, выясненных в ходе работы, представляется целесообразным вначале рассмотреть методику, примененную для германия, и затем перейти к опытам с кремнием.

Исследуемые образцы имели вид пластинок толщиной 0,3—0,5 мм, вырезанных из монокристаллов Ge n -типа. На одну из поверхностей в пластинку вплав-

*) Мак-Кей считал, что поле действует на свободные электроны и дырки немедленно после их возникновения. Применимость этого допущения к области сильной ионизации (трек α -частицы) можно оспаривать, так как в начальный момент в ней имеет место состояние типа «плазмы».

лялся индий и, одновременно с этим, оловянный невыпрямляющий контакт в виде кольца (см. рис. 48). Облучение проводилось со стороны, противоположной индией

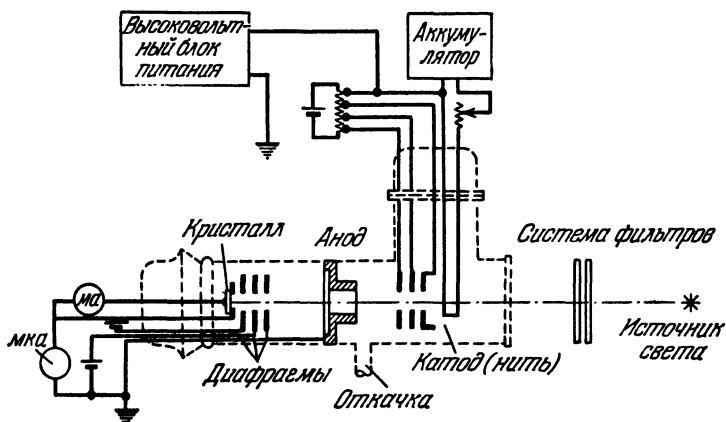


Рис. 47. Схема установки для исследования ионизации быстрыми электронами в кристалле полупроводника с $p-n$ -переходом.

вому контакту. Электроны полностью тормозились в области n -типа. Способ определения значения ϵ заключался в измерении тока короткого замыкания J_2 между индиевым электродом и невыпрямляющим контактом и тока J_1 , соответствовавшего потоку ускоренных электронов, падающих на кристалл. Значение ϵ пропорционально отношению токов $\epsilon = \frac{J_2}{J_1}$. Однако полное число пар носителей N_0 , возникающих вследствие ионизации, больше, чем поток дырок сквозь $p-n$ -переход $N_2 = \frac{J_2}{q}$. Отношение $\frac{N_2}{N_0} = \beta$ равно коэффициенту собирания, который при глубине проникновения электронов, много меньшей, чем

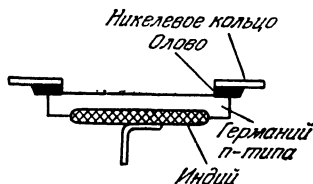


Рис. 48. Разрез кристалла германия n -типа с вплавленными индиевым контактом и невыпрямляющим оловянным контактом.

толщина пластинки германия, не зависит от энергии электронов [см. формулу (2.24)]. Величина истинного «коэффициента размножения» γ связана с β соотношением $\gamma = \gamma_1 \beta^{-1}$. С другой стороны,

$$\epsilon = \frac{E}{\gamma}, \quad (3.5)$$

где E — кинетическая энергия быстрых электронов в электрон-вольтах. Итак, окончательно

$$\epsilon = \frac{E}{\gamma} = \frac{\beta J_1 E}{J_2}. \quad (3.6)$$

Очевидно, что в условиях опыта, описанных выше (приповерхностное возбуждение), коэффициент собирания β должен быть одинаковым для любых неравновесных носителей, независимо от способа их генерации. С другой стороны, было установлено, что значение β чрезвычайно сильно зависит от условий на поверхности кристалла германия и меняется в процессе откачки, а также во время и после бомбардировки электронами. Это связано с резкими изменениями скорости поверхностной рекомбинации s . Для того чтобы избежать необходимости в определении s во время опытов, был использован следующий способ. Во время бомбардировки электронами поверхность кристалла освещалась монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 1,05$ мк, поглощавшимся в основном в слое глубиной порядка 1 мк. Интенсивность светового пучка определялась с помощью калиброванного термостолбика; значения отражательной способности измерялись в отдельном опыте. Контрольными измерениями было показано, что при световом возбуждении в исследовавшихся кристаллах коэффициент β не зависит от длины волны в области длин волн от 0,8 до 1,5 мк. Как было показано выше (гл. 2), квантовый выход фотоионизации в Ge при $\lambda \approx 1$ мк равен единице. Измеряя с помощью одного и того же прибора фототок $J_{\text{ф2}}$ и ток J_2 , вызванный бомбардировкой (см. рис. 47), можно было определить β и вычислить значение ϵ . Конструкция электронной пушки позволяла направлять пучок монохроматического света вдоль пучка электронов. Перед облучаемым кристаллом располага-

лись диафрагмы, ограничивавшие пучок; ближайшая к кристаллу диафрагма использовалась для собирания вторичных электронов. Контрольными измерениями было показано, что при $E = 5 \div 15$ кэв коэффициент вторичной эмиссии равен 0,25—0,3. Как известно, большую часть вторичных электронов составляют электроны с малыми энергиями. Таким образом, доля энергии первичного пучка, уносимая ими, незначительна. Кроме того, небольшая часть энергии первичного пучка (менее 1%) переходит в энергию рентгеновского излучения. Для того чтобы оценить энергию, уносимую вторичными электронами и рентгеновским излучением, был поставлен калориметрический контрольный опыт. При поглощении быстрых электронов кристалл германия нагревался на несколько градусов. Такое повышение температуры можно также осуществить, нагревая кристалл пропусканием тока. Сравнение энергии, необходимой для нагрева кристалла джоулевым теплом, и величины $J_1 \cdot E$ показало, что отвод энергии за счет вторичной эмиссии и рентгеновского излучения не превышает 4%. Бомбардировка серии кристаллов электронами проводилась при различных условиях на их поверхности (травление в перекиси водорода и смеси СР-4). Значения β для одного и того же кристалла в этих случаях существенно различались; тем не менее, вычисленные описанным способом значения ϵ оказывались практически одинаковыми. Изменение давления в установке, где был размещен кристалл, от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., а также изменение продолжительности бомбардировки, при которых коэффициент собирания снижался в несколько раз, также не влияли на значение ϵ ; оно оказалось независимым от энергии электронов E в пределах 5—15 кэв и равным $3,6 \pm 0,4$ эв.

Аналогичные опыты при больших энергиях электронов ($E = 420$ кэв) проводились на электронном ускорителе. В этом случае бомбардируемые кристаллы германия находились в воздухе. Точность определения ϵ снижалась тем, что глубина проникновения электронного пучка в кристалл была сравнима с толщиной кристалла. Так как интенсивность света любой длины волны убывает по мере проникновения в кристалл экспоненциально,

а ионизационная кривая (распределение генерации по глубине) имеет более сложную форму с максимумом, метод сравнения светового и электронного возбуждения не мог дать той точности, которая была достигнута для электронов с энергией 5—15 кэв. На основе экспериментальных данных с учетом распределения ионизации в германии по глубине при бомбардировке электронами с энергией 420 кэв было определено значение ϵ , оказавшееся равным $4,5 \pm 1,5$ эв.

Таким образом, в пределах точности экспериментов, значения ϵ для α -частиц и электронов совпадают и, кроме того, средняя энергия ϵ не меняется при изменении энергии падающих частиц (электронов) в диапазоне 5—500 кэв.

б) Кремний

Для определения средней энергии образования пары носителей быстрыми электронами с энергией 10—25 кэв

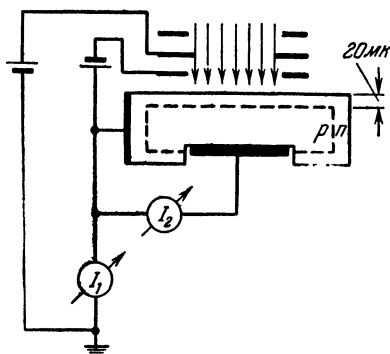


Рис. 49. Разрез кристалла кремния с $p-n$ -переходом и схема измерения первичного тока и тока между p - и n -областями кристалла.

в кремнии использовался тот же метод вычисления «коэффициентов размножения» [15, 16]. В опытах, проводившихся на установке, схема которой показана на рис. 47, использовались монокристаллы p -типа с $p-n$ -переходами, полученными термодиффузией фосфора из газовой фазы. Методика получения таких $p-n$ -переходов описана в [17]. Электронный пучок падал на поверхность области n -типа (см. рис. 49). Вследствие небольших длин диффузии

носителей в кремнии, подвергнутом термической обработке, использовались кристаллы с глубиной расположения $p-n$ -перехода около 20 мк от бомбардируемой поверхности. Значение коэффициента собирания β в ис-

следовавших кристаллах при возбуждении избыточных носителей монохроматическим светом, падавшим на ту же поверхность, что и электроны, зависело от длины волны λ и, следовательно, от пространственного распределения генерации электронно-дырочных пар. Было установлено, что, в отличие от случая германия, коэффициент собирания не меняется в процессе откачки установки от атмосферного давления до 10^{-7} мм рт. ст., а также в результате бомбардировки электронами с энергиями порядка десятков кэв. Это обстоятельство естественно объяснить существованием на поверхности кремния тонкого, но весьма устойчивого и однородного оксидного слоя. В пользу такого объяснения говорит и то, что, в отличие от электронной, ионная бомбардировка приводила к снижению значения γ' за счет возрастания скорости поверхностной рекомбинации. На рис. 50 приведена типичная зависимость коэффициента размножения электронов γ' в кремнии (без учета рекомбинационных потерь) от энергии электронов E в пределах до 25 кэв. Форму кривой естественно объяснить существованием «мертвого слоя», в котором энергия электронов поглощается без возникновения пар неравновесных носителей.

Величина ϵ определялась для каждого значения энергии электронов путем сопоставления коэффициента размножения γ' для этой энергии со значением коэффициента собирания β для света такой длины волны, при которой обратная величина коэффициента поглощения α_λ^{-1} равна средней глубине проникновения пучка электронов данной энергии E . Для оценки распределения ионизационных потерь электронов по глубине использовались результаты вычислений Б. Я. Юркова, в которых было учтено рассеяние электронов по направлениям. Отноше-

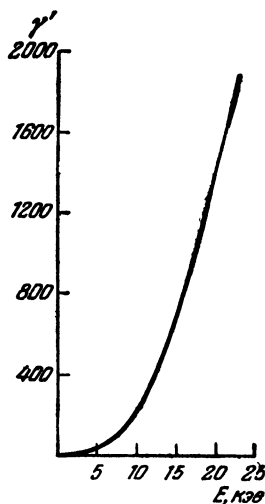


Рис. 50. Зависимость коэффициента размножения носителей в кремнии от энергии быстрых электронов E .

ние $\frac{\beta}{\gamma}$, пропорциональное ϵ , не должно зависеть от толщины слоя, в котором происходит ионизация. Исходя из этого утверждения, по кривой $\gamma = \gamma(E)$ была оценена толщина «мертвого слоя», оказавшаяся равной 0,5—0,7 мк; среднее значение ϵ , определенное указанным методом, оказалось равным $4,2 \pm 0,6$ эв.

в) Ионизация β -частицами в алмазе

В настоящее время алмазы еще не находят сколько-нибудь широкого применения в качестве полупроводникового материала. Однако есть основание считать, что во многих специальных случаях (приложение сильных полей, высокие температуры и др.) они могут иметь крайне ценные свойства. Сопоставление данных об ионизации в алмазе с данными для кремния и германия особенно интересно потому, что структура всех этих кристаллов одинакова и можно ожидать аналогии и в явлениях радиационной ионизации, которые определяются в первую очередь зонной структурой и спектром колебаний кристаллической решетки.

В связи с этим целесообразно кратко рассмотреть результаты недавно опубликованной работы П. Кеннеди [18], существенно отличающиеся от ранних опытов К. Мак-Кея и других [19, 9], получивших, по-видимому, сильно заниженное значение ϵ , близкое к 10 эв.

В отличие от предыдущих работ, связанных с кристаллическими счетчиками [9, 10], в экспериментах П. Кеннеди использовались моноэнергетические β -частицы, выделенные с помощью магнитного спектрографа. Было обращено внимание на то, чтобы достичь режима насыщения величины импульсов в сильном электрическом поле, прикладываясь к однородным образцам природных алмазов. Для учета доли энергии падавших β -частиц за счет рассеяния и испускания рентгеновских лучей, не затрачивавшейся непосредственно на ионизацию в исследуемом алмазе, был использован следующий прием. Образец окружался практически со всех сторон, за исключением узкого канала, сквозь который на него падали β -частицы, сцинтиллирующей пластмассой.

Вспышка люминесценции в пластмассе регистрировалась с помощью фотоумножителя, включенного в схему совпадений с импульсами проводимости в алмазе. При обработке результатов для определения средней энергии ионизации ϵ отбирались те импульсы проводимости за счет торможения β -частиц в алмазе, которым соответствовало полное поглощение энергии, т. е. отсутствие сцинтилляций. Было показано, что средняя энергия на пару носителей не зависит от энергии β -частиц и равна 19эв. Разброс значений ϵ от образца к образцу не превышал 1 эв.

§ 16. Обсуждение экспериментальных данных и теоретическая интерпретация

Имеющиеся данные о возникновении пар неравновесных носителей под действием заряженных частиц представляют первостепенный интерес с точки зрения возможностей детектирования и определения энергии (спектрометрии) частиц. К сожалению, до настоящего времени число работ, посвященных исследованию ионизации в полупроводниках, невелико; даже в случае таких интересных веществ, как, например, CdS, вопрос о значении ϵ не выяснен с достаточной надежностью. При теоретической интерпретации имеющихся данных следует, в первую очередь, учитывать близкое сходство между процессами ударной ионизации фотоэлектронами и дырками при поглощении фотонов с энергией, существенно превышающей ширину запрещенной полосы, и случаем ионизации при прохождении быстрой заряженной частицы.

Теория, недавно развитая В. Шокли [20], позволила в случае кремния и германия количественно связать между собой эти два явления и описать их (а также явление ударной ионизации в сильных полях) с помощью сравнительно простой модели. Эта теория уже упоминалась выше, в гл. 2, в связи с анализом данных о возрастании квантового выхода в германии и кремнии при энергиях поглощаемых фотонов, превышающих примерно $3E_g$. Согласно модели Шокли, для носителей с кинетическими энергиями, достаточными для осуществления

вторичной (ударной) ионизации, должно доминировать рассеяние фононами с участием фононов наиболее высокой частоты. Фононы наибольшей частоты соответствуют тем колебаниям кристалла с алмазной структурой, при которых две гранецентрированные субрешетки смещаются в противоположные стороны. Волновой вектор для этих колебаний имеет нулевую длину и совпадает с центром зоны Бриллюэна. Эти колебания называют «рамановскими» колебаниями кристалла. Энергия кванта $\hbar\omega$, соответствующего их частоте, обозначается далее через E_R . Значения E_R были определены по данным о рассеянии холодных нейтронов кристаллами германия и кремния. Эти значения равны, соответственно, 0,063 эв для Si и 0,037 эв для Ge. Согласно допущению Шокли, все столкновения носителей с решеткой приводят к потерям энергии, что представляется хорошим приближением для кремния при комнатной температуре, при

$kT < \frac{E_R}{2}$, когда колебания высокой частоты практически

не возбуждаются термически. Значение E_R представляет собою один из параметров модели Шокли. Три подбиаемые константы являются следующие величины:

а) E_i — пороговая энергия носителя, отсчитываемая от края зоны; носитель с энергией $E > E_i$ способен образовать вторичную пару электрон-дырка;

б) L_R — средний свободный пробег носителя между рассеяниями, сопровождаемыми возбуждением рамановских колебаний;

в) $r = \frac{L_i}{L_R}$, где L_i — средний свободный пробег носителя, энергия которого превышает E_i , между актами ударной ионизации.

Из определения в) следует, что электрон с энергией, превышающей E_i , в среднем образует r фононов на один акт ионизации.

Из определения в) следует, что электрон с энергией, превышающей E_i , в среднем образует r фононов на один акт ионизации.

Вероятность того, что носитель, движущийся в кристалле и имеющий энергию E , вызовет ионизацию прежде, чем истратит избыток энергии ($E - E_i$) и потеряет способность ионизовать, можно определить следующим образом. Для того чтобы истратить избыток

энергии, носитель должен иметь

$$c = \frac{E - E_i}{E_R} \quad (3.7)$$

столкновений с испусканием фононов. При этом он пройдет среднее расстояние cL_R . Вероятность того, что он не вызовет ионизации на этом пути, равна

$$\exp\left(-\frac{cL_R}{L_i}\right) = \exp\left(-\frac{E - E_i}{rE_R}\right). \quad (3.8)$$

Вероятность одной (или большего числа) ионизации при замедлении носителя от энергии E до энергии, меньшей чем E_i , таким образом, равна

$$P(E) = 1 - \exp\left(-\frac{E - E_i}{rE_R}\right). \quad (3.9)$$

Согласно рассматривавшимся выше (гл. 2) данным об ударной ионизации фотоэлектронами и дырками в Ge и Si, для того чтобы получить наилучшее совпадение модели Шокли с экспериментом, следует предполагать, что для Si $E_i = 1,1$ эв и для Ge $E_i = 0,68$ эв. Основываясь на данных теории ионизационных потерь Бете, Шокли исходит из предположения о том, что первичные электроны и дырки, возникающие при торможении частицы большой энергии, в основном имеют невысокие энергии, в несколько раз превосходящие E_i . После первичного акта ионизации энергия, которую имели в начальный момент электроны и дырки, «разменивается» следующим образом. Каждый акт ударной ионизации, приводящий к возникновению пары, поглощает энергию E_i из суммарной кинетической энергии системы неравновесных носителей. В дополнение к этому, вообще говоря, энергия, равная rE_R , переходит в энергию колебаний решетки. Наконец, после того, как данный носитель уже не имеет способности ионизовать, он сохраняет остаточную кинетическую энергию E_F , которая также затрачивается на возбуждение колебаний решетки.

Очевидно, что величина E_F должна быть немного меньше, чем E_i . Такую же кинетическую энергию E_F в среднем должны иметь и неравновесные носители,

которые возникают с кинетическими энергиями, меньшими, чем E_i . С учетом избыточной энергии E_F , значение средней энергии ϵ , приходящееся на пару неравновесных носителей, выражается в виде

$$\epsilon = 2E_F + E_i + rE_R. \quad (3.10)$$

Если предположить, что носители, возникшие в результате ударной ионизации, имеют равную вероятность находиться в любой точке зоны Бриллюэна с энергией ниже E_i , то для параболических поверхностей равной энергии $E_F = 0,6E_i$. Используя значения r , определенные сравнением теоретических кривых с экспериментом для спектральной зависимости квантового выхода фотоионизации, Шокли получил следующие значения ϵ :

	Кремний	Германий
E_i	1,1 эв	0,66 эв
rE_R	1,1 эв	2,1 эв
$\epsilon = 2,2E_i + rE_R$	3,5 эв	3,6 эв

Для дальнейшего уточнения теории следовало бы решить задачу о значении E_F более строго, учитывая истинную зонную структуру и распределение остаточной энергии ($E - E_i$) между носителями после возникновения пары.

Сопоставляя между собою имеющиеся экспериментальные данные для монокристаллов германия и кремния об ионизации при прохождении заряженных частиц, можно сделать следующие выводы:

а) Энергия ϵ , представляющая собой отношение полных ионизационных потерь к числу возникших пар неравновесных носителей, практически не зависит ни от начальной энергии, ни от природы заряженной частицы.

б) В случае германия и кремния, а также (с несколько меньшей достоверностью) для алмаза имеет место взаимосвязь значения ϵ с шириной запрещенной

Таблица 5
 Экспериментальные данные о средней энергии образования пар носителей тока быстрыми частицами и фотонами большой энергии

Вещество	Ширина запрещенной полосы, эв	Значение ϵ , эв	Вид излучения, вызывающего образование пар	Метод определения *	Источник
1. Германий	0,72	$3,0 \pm 0,4$ 2,5 $3,7 \pm 0,4$ $4,5 \pm 1,5$	α -частицы, $E = 5$ Мэв рентген; фотоэлектроны и комптон-электроны при поглощении гамма-лучей Электроны $E = 5 - 15$ кэв Электроны, $E = 400$ кэв α -частицы, $E = 5$ Мэв	Измерение импульсов тока за счет ионизации в сильном поле p — p -перехода Измерение фототока между p - и n -областями Измерение коэффициента разномержения с учетом объемной и поверхностной рекомбинаций	[12] [21] [22]
2. Кремний	1,1	3,6 $4,2 \pm 0,6$	Электроны, $E = 1,5 - 30$ кэв	Измерение импульсов тока за счет ионизации в сильном электрическом поле p — n -переходов Измерение «коэффициентов разномержения» с учетом объемной и поверхностной рекомбинаций и «мертвого слоя» у поверхности кристалла	[14] [20] [13]
3. Алмаз	6	$18 \div 20$	β -частицы	Импульсы проводимости в однородных кристаллах в сильном электрическом поле То же	[15,16]
4. Сернистый кадмий	2,37	$5 \div 10$	α -частицы		[18] [12]

полосы E_g : отношение $\frac{\epsilon}{E_g}$ лежит в пределах значений от 3 до 4*).

в) Имеющиеся экспериментальные данные об ионизации при торможении заряженных частиц и родственных процессах ударной ионизации фотоэлектронами и дырками, а также об ударной ионизации в сильных электрических полях хорошо описываются теорией Шокли.

В табл. 5 приведен ряд данных о процессах ионизации в германии и кремнии, результаты П. Кеннеди для алмаза, а также данные для CdS. Кеннеди [18] интерпретирует полученное им значение $\epsilon \approx 19$ эв существенно иным образом, чем Шокли. Он считает, что энергия ϵ складывается из ширины запрещенной полосы E_g , средней глубины уровня в валентной зоне, с которого электрон переходит в зону проводимости (около 10 эв), и небольшого добавка, соответствующего избыточной кинетической энергии свободного электрона в зоне проводимости. Такая интерпретация не согласуется с результатами для Ge и Si, так как эти кристаллы, так же как и алмаз, имеют валентные зоны значительной ширины, и если бы представления Кеннеди были правильными, значения ϵ для Ge и Si превосходили бы экспериментально наблюдаемые в 2—3 раза.

*) По-видимому, этот вывод можно распространить и на сернистый кадмий CdS, для которого $E_g \approx 2,4$ эв, а $\epsilon \approx 5-10$ эв.

ГЛАВА 4

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ; ВОЗМОЖНОСТИ УСИЛЕНИЯ И ГЕНЕРАЦИИ СВЕТА С ПОМОЩЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Непосредственная рекомбинация электрона и дырки с испусканием фотона, а также и излучательные переходы электронов на локальные уровни дефектов или примесей часто представляют собой «процессы высшего порядка». Это справедливо для таких полупроводников, как германий и кремний, где полная скорость рекомбинации определяется безызлучательными переходами. Тем не менее, исследование спектров «рекомбинационного излучения», впервые обнаруженного О. В. Лосевым в опытах с карбидом кремния [1], дало важные сведения о зонной структуре, энергетических уровнях примесей и дефектов и колебаниях кристаллической решетки германия, кремния и ряда других полупроводников. В последнее время было выяснено, что в полупроводниках с узкой запрещенной полосой, например антимониде индия и сурьнистом свинце, относительная вероятность излучательной рекомбинации близка к единице.

Рекомбинационное излучение представляет собой один из видов люминесценции; исследование излучения при «электрическом» возбуждении путем инъекции носителей заряда через $p-n$ -переходы оказалось полезным в связи с теорией электролюминесценции. Наконец, индуцированное излучение в системах, характеризующихся «отрицательной температурой*»), в случае, если оно

*) См. § 22, стр. 168.

возбуждено в полупроводнике, также следует рассматривать как своеобразный случай излучательной рекомбинации неравновесных носителей.

В связи с тем, что ниже будет рассматриваться излучательная рекомбинация в полупроводниках, в применении к которым термин «рекомбинационное излучение» достаточно широко распространен, он будет использован и далее, хотя никакой принципиальной разницы между рекомбинационным излучением и люминесценцией нет.

Следует ожидать, что по мере усовершенствования чувствительных приемников инфракрасного излучения исследование спектров рекомбинационного излучения станет общепринятым методом изучения примесей, зонной структуры и возбужденных состояний полупроводниковых кристаллов в той же мере, как измерения оптического поглощения и фотопроводимости.

§ 17. Теория рекомбинации электронов и дырок с испусканием фотона

Процесс испускания фотона при излучательной рекомбинации электрона и дырки можно рассматривать как обратный по отношению к поглощению фотона в «основной полосе», т. е. к случаю, когда при поглощении фотона возникает пара носителей — электрон и дырка. Основываясь на этом, а также на данных о поглощении света в германии в области длин волн между 1 мк и 2 мк и том обстоятельстве, что квантовый выход в этой области равен единице [2], Ван Розбрук и Шокли вычислили вероятность междузонной излучательной рекомбинации в полупроводниках [3].

В условиях термодинамического равновесия число актов излучательной рекомбинации в интервале частот $d\nu$ равно числу актов генерации пар носителей тепловым излучением. Генерация пар в единицу времени, рассчитанная для единицы объема, равна $P(\nu)\rho(\nu)d\nu$, где $\rho(\nu)d\nu$ — плотность фотонов в кристалле в интервале $d\nu$, $P(\nu)$ — вероятность поглощения фотона частоты ν в единицу времени. Интегрирование по всем частотам дает полное число рекомбинаций в единице объема за 1 сек,

т. е. скорость рекомбинации R :

$$R = \int P(\nu) \rho(\nu) d\nu. \quad (4.1)$$

Ниже будет показано, что основная часть интеграла в случае любого полупроводника относится к сравнительно узкой полосе частот вблизи края спектральной области «собственного» поглощения.

Для стационарного отклонения от термического равновесия скорость излучательной рекомбинации может быть выражена формулой

$$R_c = \frac{np}{n_i^2} R, \quad (4.2)$$

так как число прямых рекомбинаций должно быть пропорциональным произведению концентраций электронов n и дырок p и совпадать с R при $np = n_i^2$, что имеет место в равновесных условиях. Из выражения для R_c может быть вычислено характеристическое «время затухания» (или время жизни) τ относительно малых отклонений от равновесия в предположении о том, что имеет место только излучательная рекомбинация. Если Δn и Δp — малые добавки к равновесным концентрациям и $\Delta n = \Delta p$, то из (4.2) следует, что

$$\left. \begin{aligned} \Delta R_c &= \left(\frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta p}{p} \right) R_c \\ \text{и} \quad \tau &= \frac{np}{n+p} R_c^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

В достаточно сильно легированном полупроводнике n - или p -типа с равновесными концентрациями основных носителей $n = n_0$ или $p = p_0$, равновесные концентрации неосновных носителей малы и времена жизни относительно излучательной рекомбинации

$$\left. \begin{aligned} \tau_p &= \frac{p_0}{R} = 2 \frac{p_0}{n_i} \tau_i = 2 \frac{n_i}{n_0} \tau_i, \\ \tau_n &= \frac{n_0}{R} = 2 \frac{n_0}{n_i} \tau_i = 2 \frac{n_i}{p_0} \tau_i, \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

где $\tau_i = \frac{n_i}{2R}$ — времена жизни в полупроводнике с

собственной проводимостью. Величина поперечного сечения σ рекомбинационного взаимодействия электрона и дырки

$$\sigma = \frac{R}{n_0 p_0 v} = \frac{R}{n_i^2 v}, \quad (4.5)$$

где v — средняя тепловая скорость носителей.

Для вычисления спектральной плотности фотонов $\rho(\nu)$ в интервале частот $d\nu$ используется формула Планка, где при подсчете плотности состояний электромагнитного поля необходимо учесть дисперсию показателя преломления:

$$2 \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{8\pi}{c^3} \left[n^{*3} \left(1 + \frac{d \ln n^*}{d \ln \nu} \right) \right] \nu^2 d\nu, \quad (4.6)$$

где n^* — показатель преломления, c — скорость света и $k = \frac{n^* \nu}{c}$ — волновое число.

Отсюда

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{n^{*3} \frac{d \ln n^* \nu}{d \ln \nu}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (4.7)$$

Вероятность поглощения фотона $P(\nu)$ можно записать так:

$$P(\nu) = \alpha \cdot v_g,$$

где $\alpha = \frac{4\pi n^* \kappa \nu}{c}$; здесь κ — показатель поглощения, экспериментально определяемый по спектральной зависимости пропускания вещества*), величина v_g — групповая скорость волнового пакета:

$$v_g = \frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{c}{n^*} \frac{d \ln \nu}{d \ln n^* \nu}.$$

*) Предполагается, что все поглощение света связано с генерацией пар. Для многих полупроводников столь надежные данные о поглощении в основной полосе еще не получены. Для не очень совершенных кристаллов может иметь место дополнительное неактивное поглощение или рассеяние света.

Таким образом,

$$P(\nu)\rho(\nu) = \alpha(\nu) v_g(\nu)\rho(\nu) = \frac{32\pi^2 \nu n^{*3}}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}. \quad (4.8)$$

Полная скорость излучательной рекомбинации R в соответствии с (4.1) выражается в виде:

$$R = 32\pi^2 c \left(\frac{kT}{hc}\right)^4 \int_0^\infty \frac{n^{*3} u^3 du}{e^u - 1}, \quad (4.9)$$

где $u = \frac{h\nu}{kT}$, или, в виде, удобном для вычислений:

$$R = 1,785 \cdot 10^{22} \left(\frac{T}{300}\right)^4 \int_0^\infty \frac{n^{*3} u^3 du}{e^u - 1} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}. \quad (4.10)$$

Нижний предел интегрирования фактически равен не нулю, а u_0 , чему соответствует «оптическая» ширина запрещенной полосы, т. е. минимальная энергия фотоионизации: $u_0 = \frac{E_{g0}}{kT}$. При больших длинах волн имеют место иные механизмы поглощения света; в частности, в полупроводниках с узкой запрещенной полосой и при достаточно высоких температурах возможно интенсивное поглощение носителями заряда, не связанное с генерацией пар.

Для количественной оценки скорости излучательной рекомбинации в германии Ван Розбрук и Шокли использовали экспериментальные данные о спектральной зависимости n^* и n^*u , опубликованные в [4]. Численное интегрирование выражения (4.10) дало для 300° К значение

$$R = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}.$$

На рис. 51 показана зависимость величины $P(\nu)\rho(\nu)$ от $u \equiv \frac{h\nu}{kT}$ и сомножителей интегрального выражения в (4.3) — величины $U = 1,785 \cdot 10^{22} \frac{u^3}{e^u - 1}$, зависящей от спектральной плотности фотонов и произведения $n^{*3}u$, определяемого свойствами полупроводника, в данном

случае — германия. При 300°K лишь ничтожно малая доля фотонов имеет достаточную энергию для генерации пар; перекрытие кривых U и $n^{*3}\chi$ в области примерно между $u = 25$ и $u = 32$ образует довольно острый максимум. Подъем кривой $n^{*3}\chi$ в области $u < 22$ связан с поглощением света свободными носителями, поэтому при расчете вероятности излучательной рекомбинации и формы спектра излучения эта часть кривой была отброшена, а результирующая кривая экстраполирована пунктиром вниз. Используя значение $n_i^2 = 3,1 \times 10^{23} \exp\left(-\frac{9100}{T}\right)$, авторы получили значение $\tau_i = 0,75$ сек. Аналогичные вычисления на основе уточненных экспериментальных данных о крае полосы поглощения в германии дали значение $\tau_i = 0,3$ сек.

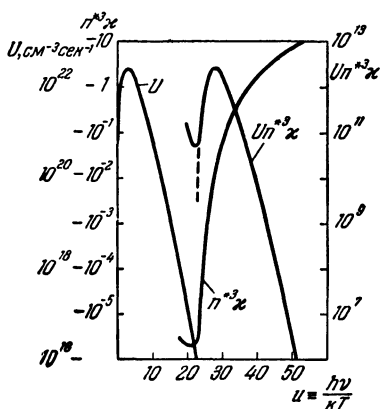


Рис. 51. Зависимость величин, определяющих вероятность испускания фотонов в «собственной» полосе германия, от $h\nu/kT$.

Известно, что даже в наиболее чистых монокристаллах германия с собственной проводимостью время жизни неравновесных носителей заряда не превышает нескольких миллисекунд. Было показано, что дислокация и структурные дефекты играют роль центров рекомбинации. Таким образом, даже в кристаллах, не содержащих типичных «рекомбинационных» примесей, например Си, время жизни не определяется излучательной рекомбинацией*). В еще большей степени это можно сказать о кремнии, техника очистки и выращивания монокристаллов которого нуждается еще в значительном усовершенствовании.

*) В последнее время получены монокристаллы Ge и Si без дислокаций, что позволяет ожидать больших времен жизни; однако рекомбинация носителей заряда в таких кристаллах еще не изучена.

Таблица 6

Время жизни относительно излучательной рекомбинации

$E_{g0}, \text{ эВ}$	Вещество	$n_i, \text{ см}^{-3}$	$R, \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$	$\tau_i, \text{ сек}$	$\tau_{\text{набл}}, \text{ сек}$ (максимальное)
1,1	Si	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	3,5	10^{-3}
0,7	Ge	$2,4 \cdot 10^{13}$	$3,7 \cdot 10^{13}$	0,3	10^{-3}
0,37	PbS	$3 \cdot 10^{15}$	$1,4 \cdot 10^{20}$	10^{-5}	$9 \cdot 10^{-6}$
0,22	PbSe	$2 \cdot 10^{17}$	$3,3 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{-6}$	—
0,27	PbTe	$6 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{22}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	—
0,18	InSb	$2,2 \cdot 10^{22}$	$2,6 \cdot 10^{22}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$

Теория, основанная на принципе детального равновесия, позволяет сделать заключение о том, что в полупроводниках с узкой запрещенной полосой междузонная излучательная рекомбинация должна быть значительно более вероятным процессом, чем в германии или кремнии.

Бурштейн и Эгли [5] использовали имеющиеся данные о поглощении света в ряде полупроводников с различной шириной запрещенной полосы для оценки скорости излучательной рекомбинации при малых уровнях возбуждения. Результаты их вычислений приводятся в табл. 6.

В правом столбце указаны максимальные наблюдавшиеся в экспериментах времена жизни электронно-дырочных пар. Из таблицы видно, что в полупроводниках с узкой запрещенной полосой излучательная рекомбинация должна быть вероятным процессом; возможно, что в некоторых случаях именно она определяет время жизни неравновесных носителей.

Выше рассматривалась теория рекомбинации, соответствующей переходам электронов из зоны проводимости

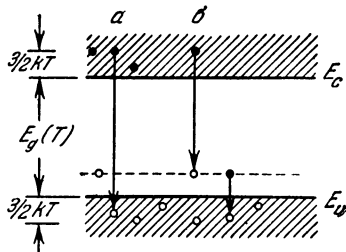


Рис. 52. Схема электронных переходов в полупроводнике, сопровождаемых излучением фотонов. (а) — «собственный», (б) — «примесный» переходы.

в валентную зону. Исходя из тех же основных положений, можно рассматривать «примесные» излучательные переходы; схема переходов изображена на рис. 52. Работы по вычислению спектров «примесного» рекомбинационного излучения и его вероятности для таких полупроводников, как Ge и Si, пока отсутствуют, хотя вопрос о соотношении излучательных и безызлучательных переходов широко обсуждается в литературе по люминесценции [6] и полупроводникам [7]. Качественные рассуждения заставляют предполагать существование узких максимумов примесного рекомбинационного излучения; как будет видно из последующего, в ряде случаев это излучение удастся обнаружить.

§ 18. Экспериментальные методы возбуждения и исследования спектров рекомбинационного излучения

В работах по изучению спектров рекомбинационного излучения для создания необходимой избыточной концентрации носителей используется либо возбуждение коротковолновым светом [8], либо инжекция носителей пропусканием тока через электронно-дырочный переход

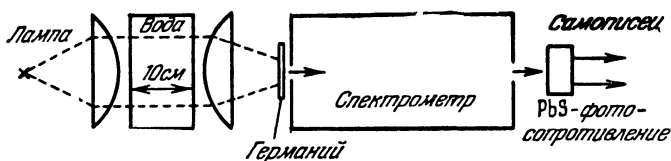


Рис. 53. Схема установки для изучения спектров рекомбинационного излучения германия.

Для возбуждения используется излучение лампы с длинами волн до 1,4 мк.

в прямом направлении [9, 10, 11]. Первый способ оказался особенно удобным при исследовании собственного излучения германия и кремния. Примером установки для изучения спектров рекомбинационного излучения германия может служить устройство, изображенное на рис. 53. Свет лампы накаливания с вольфрамовой нитью

проходит через водяной фильтр толщиной в 10 см и фокусируется на тонкую пластинку германия. Излучение, выходящее из пластинки с противоположной стороны, анализируется спектрометром. Согласно измерениям Дж. Хейнса [14], водяной фильтр пропускает меньше 10^{-10} потока излучения с длиной волны, превышающей 1,4 мк, а исследуемая германиевая пластинка пропускает менее 10^{-10} потока излучения с длиной волны короче 1,4 мк, т. е. свет от источника (лампы) не попадает в спектрометр, и регистрируемое излучение может быть лишь рекомбинационным или тепловым. В случае кремния подобная же методика требует применения, помимо воды, фильтра KG-1 фирмы Цейсс или аналогичного ему фильтра, так как вода пропускает излучение с длиной волны до 1,4 мк, а кремний в этой области прозрачен.

Важной проблемой оказывается «выпуск» излучения из образца. Действительно, в случае простейшей геометрии опыта (см. рис. 54, а) значительная часть светового потока претерпит полное внутреннее отражение и не попадет во входную щель спектрометра. Значительного

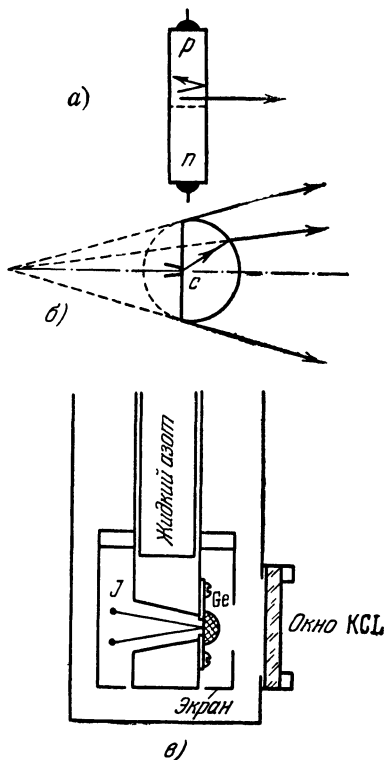


Рис. 54. а) Снижение интенсивности рекомбинационного излучения за счет полного внутреннего отражения. б) Монокристалл германия или кремния, которому придана форма сферы Вейерштрасса. Излучение возбуждается инъекцией носителей через контакт. в) Схема устройства для опытов с охлажденными кристаллами; J — возбуждающий ток.

увеличения интенсивности выходящего из кристалла излучения удастся добиться, используя образцы в виде сферы Вейерштрасса или «линзы» [10]. В этом случае излучающий объем представляет собой приближенно полусферу с радиусом порядка длины диффузии неосновных носителей и центром в точке инжекции (рис. 54, б, в). В случае инжекции через p — n -переход малой площади или точечный контакт значительная часть носителей рекомбинирует на поверхности; используя острую фокусировку оптической системы, частью которой является сфера Вейерштрасса, можно изучать по отдельности спектры «поверхностного» и «объемного» рекомбинационного излучений. Подобная геометрия образцов удобна для изучения примесного излучения; спектр основного излучения, соответствующего переходу между зонами, искажается за счет поглощения.

Болометры и термопары, используемые в качестве стандартных неселективных приемников в инфракрасных спектрометрах, обычно недостаточно чувствительны для регистрации рекомбинационного излучения. Поэтому для этой цели часто используются специально отобранные фотоспротивления из PbS [12].

Уровень шумов в лучших из таких фотоспротивлений очень низок, и достаточно полного использования их чувствительности удается достигнуть, лишь применяя охлажденные радиационные экраны, защищающие фотоспротивления от фона излучения, соответствующего 300° К. Модуляция возбуждающего света или тока инжекции позволяет использовать синхронное детектирование сигнала и таким образом получить большее отношение сигнала к шуму за счет увеличения времени записи спектра. Согласно личному сообщению П. Эгрена автору, инфракрасное рекомбинационное излучение германия, возникающее при токе инжекции в 1 а , сконцентрированное в узкий пучок сферой Вейерштрасса и зеркалом, удавалось надежно обнаруживать на расстоянии в 1 км .

При изучении рекомбинационного излучения полупроводников с шириной запрещенной полосы, превышающей $1,1\text{ эв}$ (т. е. и для кремния), возможно использование фотопластинок или фотоумножителей.

§ 19. Спектры рекомбинационного излучения германия

а) «Собственное» излучение

По аналогии с установившимся понятием о собственной проводимости полупроводников, связанной с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, мы будем называть «собственным» излучение, возникающее при обратных переходах. Наиболее подробные экспериментальные данные о собственном рекомбинационном излучении получены для германия. Не возвращаясь к ранним работам, в которых это излучение было обнаружено, рассмотрим результаты работы [8], в которой использовался метод фотовозбуждения и тонкие пластинки германия. Зависимость интенсивности излучения от длины волны в области собственного излучения даже в случае очень тонких пластинок (в описываемых опытах — от $1,2 \cdot 10^{-2}$ см до $1,3 \cdot 10^{-3}$ см) для сравнения с теорией должна быть исправлена путем внесения поправки на поглощение. При длине диффузии носителей, значительно превышающей толщину образца, и достаточно малой скорости поверхностной рекомбинации, достигаемой специальным травлением, можно считать объемное время жизни и концентрацию носителей одинаковыми по всей толщине образца. Первоначальный поток рекомбинационного излучения $I_{0\lambda}$ с длиной волны λ и обнаруженный вне пластинки поток I_{λ} связаны соотношением

$$I_{0\lambda} = \frac{I_{\lambda} \alpha_{\lambda} d}{1 - e^{-\alpha_{\lambda} d}},$$

где α_{λ} — коэффициент поглощения, зависящий от λ , d — толщина образца; $\alpha_{\lambda} d > 1$. Формула является приближенной, так как в ней не учитывается отражение на границе германий — воздух, однако изменение коэффициента отражения в области $1,4$ — $2,1$ мк незначительно по сравнению с изменением коэффициента поглощения.

После обработки экспериментальных данных путем введения поправки на кривой, помимо наблюдавшегося ранее максимума при $1,75$ мк ($0,70$ эв), который согласуется с шириной запрещенной полосы германия при

300° К, появился резко выраженный максимум, находящийся при $\lambda = 1,52 \text{ мк}$ (0,81 эв) (см. рис. 55). Вначале интерпретация максимума была затруднительна; появившиеся экспериментальные данные о существовании резко выраженной структуры края полосы поглощения германия (см. гл. 1) показали, что применение ранних

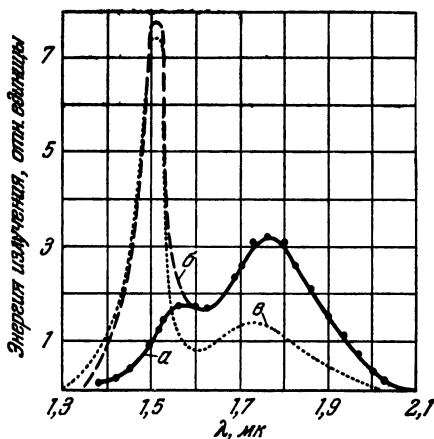


Рис. 55. Спектр собственного рекомбинационного излучения тонкой пластинки германия.

Экспериментальная кривая (а), экспериментальная кривая с учетом самопоглощения (б), кривая, построенная по данным о поглощении Дэша [13] и теории Ван Розбрука — Шокли (в).

результатов Бриггса, полученных на тонких напыленных пленках, к монокристаллам германия не могло быть справедливо. Проведя численное интегрирование формулы (4.10) теории Ван Розбрука — Шокли, Дж. Хейнс получил хорошее согласие со своими данными. Сплошной кривой с точками (а) на рисунке показана экспериментальная зависимость излученной энергии от длины волны для очень тонкой пластинки ($d = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$). Кривая (б), построенная с учетом поглощения, не оставляет сомнений в существовании второго максимума, еле заметного на кривой (а). Если принять во внимание то обстоятельство, что вследствие многократных внутрен-

них отражений относительная интенсивность для больших длин волн испускаемого излучения растет, совпадение экспериментальной кривой с теорией следует считать хорошим. Излучение, имеющее максимум при $1,52 \text{ мк}$, по-видимому, обусловлено вертикальными переходами при $k=0$, как это предполагалось уже для процессов поглощения [13], в то время как излучение с максимумом при $1,75 \text{ мк}$ ($0,70 \text{ эв}$) обусловлено переходами с участием фононов. Таким образом, минимум (000) в германии находится всего на $0,1 \text{ эв}$ выше минимума (111).

При снижении температуры полосы излучения германия сужаются и смещаются в коротковолновую сторону. Направление и величина смещения максимумов совпадают с изменением ширины запрещенной полосы, наблюдавшимся Фэном и другими авторами.

Недавно [14] в спектрах собственного рекомбинационного излучения германия и кремния была обнаружена тонкая структура; оказалось, что «главному» длинноволновому максимуму излучения сопутствуют дополнительные максимумы. По мнению авторов работы, разные максимумы соответствуют энергиям фононов различного типа, т. е. энергиям взаимодействия электрона с решеткой при излучательном переходе. Структура наблюдается при температурах ниже 30° К и очень отчетливо выражена при температуре жидкого гелия.

Спектр собственного рекомбинационного излучения германия в области непрямых переходов при температурах от 70 до 30° К показан на рис. 56. При 30° К на нем отчетливо выделяются три линии, связанные с испусканием фононов различных энергий. Энергии $h\nu_0$, полученные экстраполяцией спада коротковолновой части кривой, соответствующей каждому из минимумов, к нулевой интенсивности, соответствуют: $0,730 \text{ эв}$ — испусканию поперечного акустического фонона, $0,712 \text{ эв}$ — испусканию продольного акустического фонона и $0,703 \text{ эв}$ — поперечного оптического фонона. При более высокой температуре (53° К) в спектре удастся различить полосы, соответствующие как испусканию, так и поглощению поперечного акустического фонона. Энергия $h\nu_0$, соответствующая переходу с испусканием акустиче-

ского поперечного фонона, составляет $0,728$ эв, а для перехода с поглощением такого же фонона величина $h\nu_0$ равна $0,746$ эв.

При 70° К удается наблюдать и линию, соответствующую поглощению продольного акустического фонона, чему соответствует значение $h\nu_0 = 0,726$ эв. Линии, соответствующие переходам с участием продольных

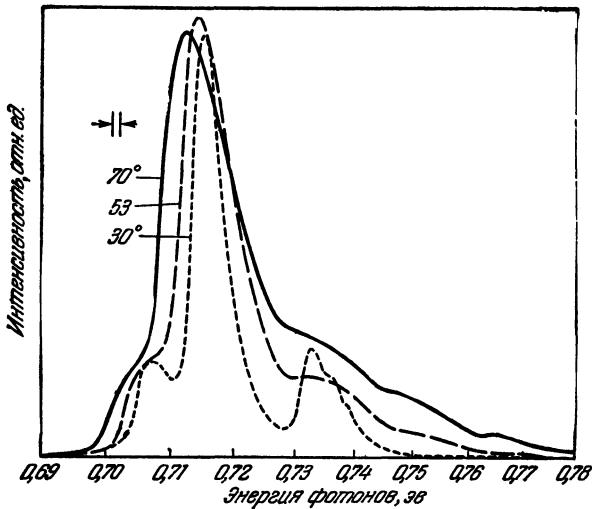


Рис. 56. Структура спектра собственного рекомбинационного излучения германия, связанного с непрямыми переходами.

оптических фононов, не были обнаружены авторами [14], возможно, по той причине, что эти линии должны быть расположены между интенсивными линиями, соответствующими переходам с участием акустических и поперечных оптических фононов. Изменение энергии $h\nu_0$ с температурой показано на рис. 57. При температурах выше 70° К удается определить значение $h\nu_0$ только для переходов с испусканием и поглощением продольного акустического фонона. Если эти линии соответствуют рекомбинации электронов и дырок, то энергия E_g соот-

ветствует средней точке между значениями $h\nu_0$, соответствующими испусканию и поглощению акустического продольного фонона, как показано на рисунке. Линии, расположенные вблизи E_g , положение которых обозначено пунктиром, можно связать с рекомбинацией экситонов в основном и первом возбужденных состояниях, без

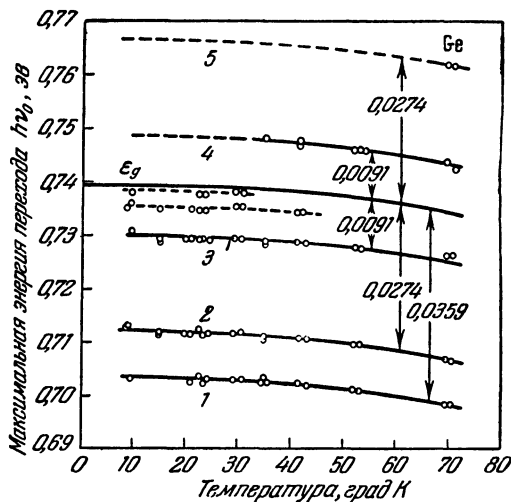


Рис. 57. Изменение энергии $h\nu_0$ с температурой.

1 — излучение, оптический поперечный фонон; 2 — излучение, акустический продольный фонон; 3 — излучение, акустический поперечный фонон; 4 — поглощение, акустический поперечный фонон; 5 — поглощение, акустический продольный фонон.

участия фононов. Это может иметь место при рассеянии экситонов нейтральными атомами примеси.

В табл. 7 приведены значения энергий фононов для германия и кремния, определенные в работе [14] путем анализа тонкой структуры спектров рекомбинационного излучения.

Результаты Дж. Хейнса хорошо согласуются с данными работы [15], в которой исследовалось оптическое поглощение, а также с данными о рассеянии холодных нейтронов кристаллами германия [16].

Таблица 7

Энергии фононов (в эв), соответствующих волновому вектору k_0 [14]

Элемент	Акустический поперечный фонон	Акустический продольный фонон	Оптический поперечный фонон	Оптический продольный фонон
Германий	0,0091	0,0274	—	0,0359
Кремний	0,016	0,055	0,083	0,119

Данные о ширине запрещенной полосы, определенные для Ge и Si путем анализа тонкой структуры

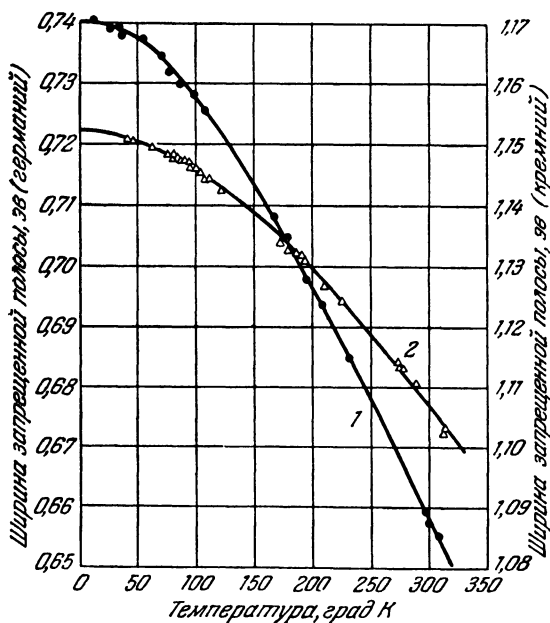


Рис. 58. Изменение оптической ширины запрещенной полосы в германии (1) и кремнии (2) по данным анализа спектров рекомбинационного излучения [14].

спектров рекомбинационного излучения при разных температурах, представлены на рис. 58.

Если перед рекомбинацией электроны и дырки образуют экситоны, то ширина запрещенной полосы превышает указанную на кривых рис. 58 на величину энергии связи экситона.

б) Примесное излучение германия

Примесное рекомбинационное излучение, соответствующее, например, электронным переходам типа б (рис. 52), может быть следствием процессов рекомбинации через уровни, лежащие в запрещенной полосе. Его обнаружение облегчается большой прозрачностью полупроводника вне основной полосы поглощения; с другой стороны, для излучения с длиной волны более 6—8 мк возникают затруднения с выбором достаточно чувствительных приемников. Излучение, соответствующее переходам электронов с неионизованных доноров 5-й группы системы Менделеева, в случае германия должно иметь максимум на расстоянии около 0,01 эв от «междузонного» максимума и до настоящего времени не отделено от собственной полосы. Однако уже в первых работах французских физиков с использованием сфер Вейерштрасса при температуре образцов 77° К был обнаружен отчетливый максимум при 2,45 мк [10]. Авторы связали его с центрами рекомбинации в германии, имеющими энергетический уровень захвата на расстоянии 0,22 эв от одной из зон. Известно, что определение положений уровней рекомбинационных центров на основе данных о температурной зависимости времени жизни носителей связано с серьезными трудностями. Спектры примесного рекомбинационного излучения могут дать здесь крайне ценные независимые сведения. Изучая рекомбинационное излучение германия, подвергнутого пластической деформации, Р. Ньюмен [17] показал, что максимум, лежащий вблизи 2,4 мк, соответствует энергетическим уровням дислокаций. Первоначальной целью его работы было обнаружение излучательных переходов, связанных с глубокими уровнями ряда примесей (Au, Mn, Ni, Fe, Cu и др.) в германии. С этой целью были изготовлены кристаллы с $p-n$ -переходами, в которые были введены указанные элементы. Как известно,

их растворимость в Ge невелика. Независимо от природы введенной примеси, при 80°K во всех кристаллах, в которых $p-n$ -переход получался вплавлением индия, максимум при $2,4\text{ мк}$ наблюдался, а в кристаллах, в которых переходы были получены при выращивании моно-

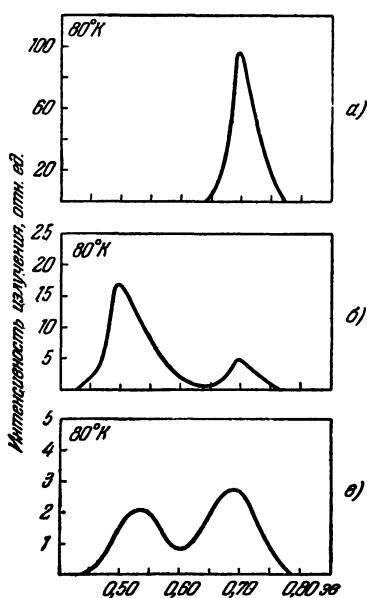


Рис. 59. Спектры рекомбинационного излучения германия, подвергнутого пластической деформации.

а) — кристалл не подвергался деформации, б) — кристалл скручен на 1° , в) — скручивание на 1° и отжиг при 800°C (измерения велись при 80°K).

атомов меди, в концентрации около 10^{15} см^{-3} , приводило к появлению нового максимума, соответствовавшего $0,59\text{ эв}$, что, как указывает и сам Ньюмен, не согласуется с положением ни одного из трех известных акцепторных уровней Cu в Ge ($0,26\text{ эв}$ от зоны проводимости, $0,04\text{ эв}$ и $0,33\text{ эв}$ от валентной зоны). Возможно, что этот максимум есть результат наложения спектров излучения, соот-

кристалла, он отсутствовал. Сделав предположение о том, что максимум связан не с примесями, а с дефектами или дислокациями, возникающими в зоне рекристаллизации при вплавлении индия в германий, Р. Ньюмен перешел к исследованию рекомбинационного излучения кристаллов, подвергнутых пластической деформации сдвига путем скручивания при температуре 550°C в условиях, по-видимому, исключавших возможность загрязнения примесями. Отжиг кристаллов при температуре 800°C в течение 15 часов, который согласно [18] достаточен для удаления термических акцепторов, привел к небольшому смещению максимумов (с $0,50\text{ эв}$ к $0,53\text{ эв}$) и к изменению относительной интенсивности основного и примесного максимума излучения (см. рис. 59). Введение

ветствующего меди, и излучения, связанного с переходами на уровни дислокаций.

В заключение приведем данные о связи интенсивности излучения с возбуждением. Из теории следует, что скорость прямой излучательной рекомбинации при малых отклонениях от равновесия должна быть пропорциональна величине np . В большинстве экспериментальных работ избыточная концентрация носителей не определялась непосредственно; в качестве величины, характеризующей отклонение от термического равновесия, чаще использовался прямой ток через $p-n$ -переход. Этот способ можно считать лишь грубым приближением, так как, в особенности при больших плотностях прямого тока J , время жизни носителей и «коэффициент инжекции» зависят от плотности тока, и пропорциональность $\Delta n \sim J$ нарушается. Тем не менее в работе Ньюмена [17] зависимость интенсивности «собственного» излучения от тока (рис. 60, кривая 1) была близка к квадратичной. Такую же зависимость наблюдали другие исследователи [20]. Значительно менее понятны результаты Ньюмена, относящиеся к примесному («дислокационному») излучению. Кривая для примесного излучения (2), полученная частично с помощью монохроматора, частично через толстый германиевый фильтр, полностью поглощавший «собственное» излучение, показывает, что при очень малых токах инжекции интенсивность растет пропорционально пятой степени тока. Эту аномалию автор работы связывает с наличием вблизи $p-n$ -перехода тонкого слоя полупроводника с очень малым временем жизни.

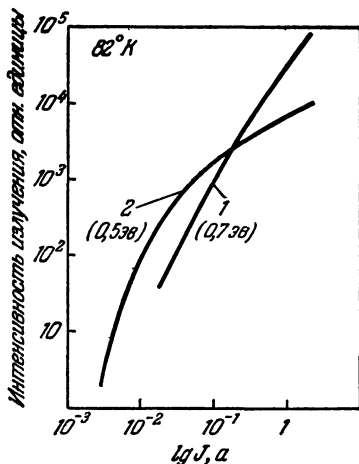


Рис. 60. Зависимость интенсивностей собственного (1) и примесного (2) рекомбинационного излучения германия от тока возбуждения [17].

§ 20. Излучательная рекомбинация в кремнии

В 1952 г. Дж. Хейнсом было показано [9], что при рекомбинации электронов и дырок в Si имеет место излучение с максимальной интенсивностью вблизи 1,1 мк. После существенного усовершенствования методики исследования спектров рекомбинационного излучения, используя оптическое возбуждение коротковолновым светом в однородных образцах кремния, им была обнаружена тонкая структура, во многом аналогичная структуре спектров германия. Данные о температурной зависимости ширины запрещенной зоны E_g для кремния приведены на рис. 58, а значения энергий фононов — в табл. 7. В спектрах кремния удалось надежно разделить собственное и примесное излучение [21]. Для возбуждения излучения в работах, в которых изучались примесные полосы, использовались $p-n$ -переходы, полученные введением примесей при выращивании монокристаллов. Излучение анализировалось спектрометром фирмы Перкин —

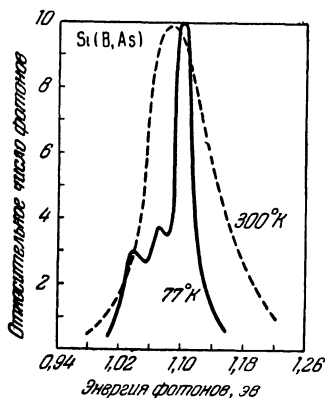


Рис. 61. Спектр рекомбинационного излучения кремния с примесью бора и мышьяка при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

Эльмер; в качестве приемника применялось PbS-фотосопротивление. Поправка на чувствительность фотосопротивлений и пропускание спектрометра, менявшаяся с длиной волны, вносилась сравнением со спектром вольфрамовой лампы, имевшей известную температуру. Спектр излучения кремния, содержавшего примеси бора и мышьяка, показан на рис. 61. При комнатной температуре максимум спектра излучения, исправленного на самопоглощение, соответствует 1,088 эв. Сплошной линией показан спектр излучения при температуре образца 77° К. На нем видна чрезвычайно узкая полоса с максимумом при 1,10 эв и две полосы меньшей интен-

сивности с максимумами при 1,072 и 1,038 эв. Излучение, наблюдаемое при комнатной температуре, и полоса с максимумом 1,1 эв при 77° К представляют собою собственные свойства кремния: было выяснено, что они не зависят от природы примесей и согласуются с вычислениями, основанными на оптических константах и принципе детального равновесия. Положению полосы излучения соответствует первый крутой подъем в основной полосе поглощения Si [13]. Эта область полосы излучения связана с невертикальными (непрямыми) переходами электронов из минимума (1, 0, 0) в верхнюю часть валентной зоны с участием фононов. В соответствии с этим, излучение можно назвать «непрямым собственным». Излучение, связанное с вертикальными (прямыми) переходами, не было обнаружено в кремнии, который в этом отношении существенно отличается от германия.

Дополнительные максимумы при 1,072 и 1,038 эв однозначно связаны с типом введенных в кремний примесей. На рис. 52 изображена схема собственного (а) и примесного (б) излучательного переходов; дырки, обозначенные кружками, находятся в среднем на $\frac{3}{2} kT$ ниже вершины валентной зоны. Акцепторные уровни, изображенные штрихами, частично ионизованы. В этом случае инжектированные электроны (сплошные кружки в зоне проводимости) могут рекомбинировать либо с дырками в валентной зоне, либо с дырками на акцепторных уровнях. В первом случае (собственное излучение) фотон будет иметь энергию $h\nu_1 = E_g(T) + 3kT \underset{(+)}{-} \hbar\omega$, где $\hbar\omega$ — энергия фонона, в результате участия которого выполняется закон сохранения импульса. Переходы должны в подавляющем большинстве случаев сопровождаться испусканием фононов, так как число фононов, которые могли бы быть поглощены в таком процессе, очень невелико.

В случае примесного излучения участие фононов также необходимо, по крайней мере, для примесных центров с малой энергией ионизации. Испускаемый фотон должен иметь энергию $h\nu_2 = E_g(T) - E_i + \frac{3}{2} kT \underset{(+)}{-} \hbar\omega$, где E_i — энергия ионизации примесного центра.

Влияние введенных в кремний примесей на рекомбинационное излучение показано на рис. 62. Сплошная кривая совпадает с кривой для 77° К, приводившейся на рис. 61. Кривая 2 соответствует увеличению концентрации бора в 50 раз, при неизменной концентрации мышьяка. Сильный рост максимума при 1,039 эв указывает на то, что излучение связано с рекомбинацией электронов и дырок на неионизованных атомах бора. Природа максимума при 1,072 эв менее ясна; автор предполагает, что он связан с рекомбинацией дырок с электронами на неионизованных атомах мышьяка. Замена примеси бора галлием приводит к смещению максимума к 1,015 эв (кривая 3). Наибольшее смещение максимума — к 0,960 эв — достигается, когда основной примесью является индий (кривая 4). Согласно проводившейся интерпретации явления,

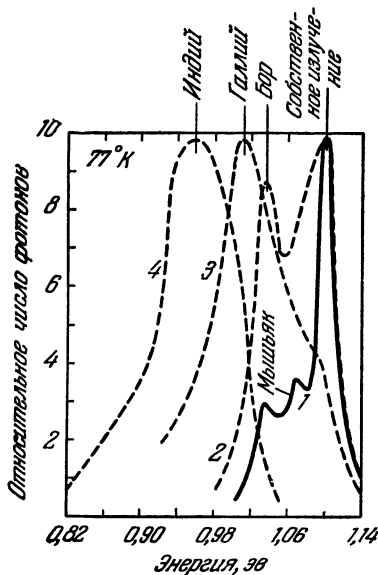


Рис. 62. Влияние природы и концентрации введенных в кремний примесей на спектры рекомбинационного излучения.

полученные на основании спектров рекомбинационного излучения; энергии активации, определенные в работе [22] по температурной зависимости проводимости и эффекта Холла; энергии ионизации, найденные по спектральному распределению фотопроводимости и поглощения [23].

Для максимума, по предположению связанного с донорными уровнями мышьяка, получено большое расхождение, объяснить которое не удалось. Сравнивая между собой тонкую структуру спектров рекомбина-

ции электронов и дырок на неионизованных атомах бора. Природа максимума при 1,072 эв менее ясна; автор предполагает, что он связан с рекомбинацией дырок с электронами на неионизованных атомах мышьяка. Замена примеси бора галлием приводит к смещению максимума к 1,015 эв (кривая 3). Наибольшее смещение максимума — к 0,960 эв — достигается, когда основной примесью является индий (кривая 4). Согласно проводившейся интерпретации явления,

$$E_i = h\nu_1 - h\nu_2 - \frac{3}{2} kT.$$

В табл. 8 даны: энергии ионизации примесей в Si,

Т а б л и ц а 8

Элемент	E_i (по рекомбин. изл.), эв	E_i (термическая), эв	E_i (оптическая), эв
B	0,051	0,045	0,046
Ga	0,075	0,065	0,071
In	0,13	0,16	0,16
As	0,018	0,049	0,056

ционного излучения кремния, близкого к собственному, и кремния, содержащего примеси элементов 3 и 5 групп, Хейнс обнаружил, что при температуре кристаллов ниже 25° К появляются чрезвычайно узкие линии, интенсивность которых пропорциональна концентрации примеси. Сужая щель спектрографа, удалось установить, что ширина линий не превышает 0,0005 эв. По мнению автора работы, эти линии соответствуют излучательной рекомбинации почти неподвижных электрона и дырки, так как если бы носители имели энергии теплового возбуждения, то ширина линий должна была бы определяться распределением Больцмана и быть значительно больше наблюдаемой. Связь интенсивности излучения и концентрации примесей заставляет считать, что электрон и дырка перед актом рекомбинации образуют комплекс с атомом примеси (например, мышьяка). Разница энергий между двумя узкими линиями равна энергии поперечного оптического фонона; таким образом, рекомбинация может происходить либо без участия фонона, либо с испусканием фонона. В первом случае закон сохранения импульса выполняется вследствие передачи импульса всему кристаллу через атом примеси, чему соответствует малая потеря энергии.

§ 21. Излучательная рекомбинация в полупроводниковых соединениях (InSb, GaSb, InP, PbS)

Экспериментальная оценка полного числа фотонов рекомбинационного излучения была проведена Моссом и Хаукинсом [24, 25] для антимолида индия InSb. Как и в случае германия и кремния, положение полосы

рекомбинационного излучения этого полупроводника совпадает с шириной запрещенной полосы ($E_g \approx 0,18$ эВ).

В качестве источников излучения в опытах использовались тонкие (около 12 мк) пластинки монокристаллического антимонида индия, очищенного методом зонной плавки. Было использовано возбуждение светом; стеклянные линзы, с помощью которых свет лампы

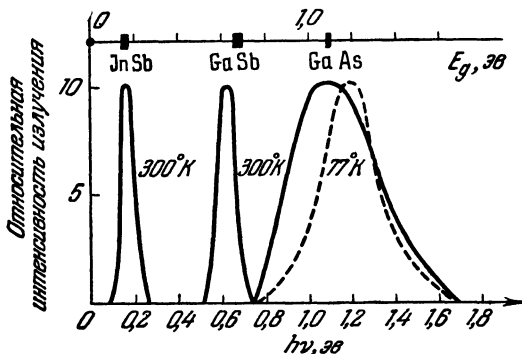


Рис. 63. Спектры рекомбинационного излучения интерметаллических соединений.

с вольфрамовой нитью концентрировался на пластинку InSb, полностью отрезали всю длинноволновую часть спектра. Излучение InSb фокусировалось на щель монохроматора зеркалом со светосилой 1:0,8. В качестве приемника излучения был использован чувствительный термостолбик. Спектр рекомбинационного излучения InSb приведен на рис. 63. Учитывая потери на поглощение и отражение, авторы пришли к выводу о том, что доля излучательных рекомбинаций достигает 20% их полного числа и оценивают возможную ошибку своих опытов в $\pm 50\%$. Этот результат согласуется с предсказанием теории (табл. 6). Число фотонов, испускающихся в окружающее пространство за 1 сек пластинкой InSb в опытах Мосса, составляло около 10^{14} ; как и в упоминавшихся выше опытах с пластинками Ge и Si, наибольшие потери имели место за счет полного внутреннего отражения и поглощения излучения.

Одним из возможных методов возбуждения рекомбинационного излучения является ударное размножение носителей тока при лавинном пробое. Благодаря малой ширине запрещенной полосы, пробой в антимониде индия имеет место уже при напряженности поля, превышающей 200 в/см.

Н. Г. Басов, Б. Д. Осипов и А. Н. Хвощев [26] наблюдали рекомбинационное излучение InSb, возникавшее при приложении к образцу, охлажденному до 78° К импульсного электрического поля. Длительность импульсов в их опытах составляла около 3 мксек при частоте повторения до 50 гц. При нагревании образца до 120—180° К свечение исчезало. Времена нарастания и спада интенсивности светового импульса не превышали 1 мксек, что позволило авторам придти к заключению, что излучение не связано с нагревом кристалла. Спектр излучения имел максимум при 5,3 мк и полуширину полосы, равную 0,25 мк.

Р. Браунштейн [27] исследовал спектры рекомбинационного излучения интерметаллических соединений GaSb, GaAs и InP, получив для всех этих полупроводников приблизительное совпадение положения полосы излучения с краем области поглощения (рис. 63). Для возбуждения излучения использовалась инжекция носителей заряда неосновного типа с точечных выпрямляющих контактов или контактов большой площади, полученных нанесением серебряной пасты на травленую поверхность кристалла. Сравнивая положения максимумов полос излучения со значениями E_g интерметаллических соединений, следует иметь в виду, что из-за недостаточной степени очистки и совершенства кристаллов определение «оптической» ширины запрещенной полосы затруднено наличием других видов поглощения, не связанных с генерацией пар носителей (см. гл. 1). В этих случаях, с нашей точки зрения, нужны дополнительные данные для того, чтобы определить, являются ли наблюдаемые полосы излучения собственными или примесными. Так, например, максимум излучения GaSb при 300° К соответствует 0,625 эв, а ширина запрещенной полосы — 0,67 эв [28]; расхождение, на которое указывает сам автор, имеет место и для GaAs. Максимум

излучения GaAs соответствует $1,10 \text{ эв}$ при 300° К : ширина запрещенной полосы этого вещества, по данным Велькера, равна $1,35 \text{ эв}$ [29]. Во всех изучавшихся Р. Браунштейном полупроводниках интенсивность излучения была пропорциональна прямому току через выпрямляющий контакт, что, по-видимому, объясняется высокой концентрацией носителей основного типа (около 10^{17} см^{-3}).

В последнее время Д. Н. Наследов, А. А. Рогачев, С. М. Рывкин и Б. В. Царенков [41] получили более подробные сведения о спектрах собственного и примесного рекомбинационного излучения арсенида галлия. Согласно их данным, при температуре 77° К наблюдается узкий максимум собственного излучения вблизи $1,47 \text{ эв}$; фотоны с меньшей энергией связаны с переходом через примесные центры.

Рекомбинационное излучение сернистого свинца обнаружено Л. Н. Галкиным и Н. В. Королевым [30], исследовавшими поликристаллические тонкие слои этого соединения. В более поздней работе В. Скэнлон [31] получил данные о крае полосы поглощения в монокристаллах PbS и вычислил время жизни носителей относительно излучательной рекомбинации, оказавшееся равным примерно $6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ при 300° К . По-видимому, эти данные более точны, чем приводившееся в табл. 6 значение (около 10^{-5} сек). На основании данных о зонной структуре PbS нельзя исключить возможность существования двух максимумов собственного излучения, соответствующих прямым и непрямым электронным переходам.

§ 22. Возможности осуществления инверсных распределений (отрицательных температур) в полупроводниках. Усиление и генерация когерентного излучения

Выше было показано, что, вообще говоря, всякий полупроводник, в котором имеются рекомбинирующие неравновесные электроны и дырки, представляет собою источник более или менее монохроматического рекомби-

национного излучения, т. е. преобразователь энергии «нетермического» возбуждения в свет. Однако в обычных условиях интенсивность возникающего излучения очень мала, к тому же оно некогерентно.

В результате быстрого развития новой области науки, которую называли квантовой радиофизикой, выяснена принципиальная возможность создания мощных источников монохроматического излучения как в области радиоволн, так и в оптическом и инфракрасном диапазонах [32, 33].

Работа источников излучения нового типа (квантовых генераторов) основана на принципе индуцированного испускания электромагнитных волн возбужденными квантовыми системами. В отличие от ранее существовавших источников света, принцип индуцированного излучения позволяет сделать когерентным излучение ансамбля квантовых микросистем при условии осуществления особого термодинамически неравновесного состояния, получившего название «состояния с отрицательной температурой».

Одним из основных вопросов при отыскании путей к созданию квантовых генераторов представляется выбор вещества для достижения в нем состояния с отрицательной температурой. В области инфракрасного и оптического диапазонов интенсивные исследования ведутся в настоящее время по трем основным направлениям: применение газов, люминесцентных кристаллов и полупроводников.

Вопросу о теоретических принципах и экспериментальных исследованиях квантовых генераторов света посвящено большое число работ советских и зарубежных авторов. Мы считаем целесообразным включить настоящий краткий раздел в главу, посвященную рекомбинационному излучению полупроводников. Действительно, если рабочим веществом квантового генератора должен быть полупроводник, совокупность явлений, происходящих в кристалле, начиная с возбуждения неравновесных носителей и кончая испусканием света, можно рассматривать как специальный случай излучательной рекомбинации.

а) Понятие «отрицательной температуры»

Понятие «отрицательной температуры» по отношению к двум уровням энергии системы отображает тот факт, что населенность верхнего энергетического уровня больше, чем нижнего. Если через систему (вещество), находящуюся в состоянии с отрицательной температурой, пропускать излучение, имеющее частоту, равную частоте перехода между энергетическими уровнями, для которых имеет место состояние отрицательной температуры, то число излучательных переходов, индуцированных внешним излучением, превысит число переходов, соответствующих поглощению излучения. Таким образом, система может усиливать проходящее через нее излучение [32]. Рассмотрим совокупность одинаковых частиц (атомов, молекул и т. д.). В состоянии термодинамического равновесия функция распределения частиц по энергетическим уровням f_i определяется формулами статистической физики: формулой Бозе — Эйнштейна

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} - 1}, \quad (4.11)$$

или формулой Ферми — Дирака:

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (4.12)$$

Функция распределения f_i равна числу частиц, находящихся в состоянии i с энергией E_i ; μ — химический потенциал. В предельном случае, когда $f_i \ll 1$, эти формулы переходят в классическую формулу распределения Больцмана

$$f_i = e^{\frac{\mu - E_i}{kT}}. \quad (4.13)$$

Во всех случаях вероятность заполнения какого-либо энергетического уровня уменьшается с увеличением энергии этого уровня, т. е. если $E_i > E_h$, то $f_i < f_h$. Это свойство характеризует все функции распределения в термодинамически равновесных системах.

Для термодинамически неравновесных систем понятия температуры, строго говоря, не существует. Однако при рассмотрении взаимодействия таких систем с электромагнитным излучением удобно вводить некоторую величину T_{ik} , определяя ее из формулы

$$\frac{f_i}{f_k} = e^{-\frac{E_i - E_k}{kT_{ik}}}. \quad (4.14)$$

Эту величину можно назвать эффективной температурой по отношению к уровням i и k . Введение эффективной температуры позволяет разделить неравновесные системы на два класса:

а) Системы, в которых для двух любых энергетических уровней i и k , выбранных во всем интервале возможных состояний, имеют место неравенства

$$f_i < f_k; \quad E_i > E_k. \quad (4.15)$$

б) Системы, в которых хотя бы для одной пары уровней имеют место неравенства

$$f_i > f_k; \quad E_i > E_k. \quad (4.16)$$

В системах класса (а) эффективная температура T_{ik} положительна. В системах класса (б) эта величина отрицательна.

При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом атомы последнего могут, с одной стороны, поглощать кванты излучения и переходить в состояние с большей энергией, с другой стороны, — испускать кванты, переходя в состояние с меньшей энергией. Излучение квантов осуществляется: 1) путем спонтанных переходов (до некоторой степени аналогичных актам спонтанного распада нестабильных ядер) и 2) путем вынужденных (индуцированных) переходов в основное состояние, обусловленных воздействием на атом внешнего электромагнитного поля. В последнем случае излучаемые кванты тождественны квантам, вызывающим вынужденные переходы. Спонтанные же переходы не имеют отношения к процессу усиления электромагнитных волн и определяют шум в квантовых системах.

Пусть частицы, подчиняющиеся статистике Бозе или Ферми и имеющие два энергетических уровня E_i и E_k ($E_i > E_k$), взаимодействуют с излучением частоты $\omega = \frac{E_i - E_k}{\hbar}$.

Число переходов в единицу времени, вызванных поглощением квантов, равно:

$$I^- = n w_{ki} f_k (1 - f_i), \quad (4.17)$$

где w_{ki} — вероятность перехода из состояния k в состояние i , n — число фотонов.

Число переходов с излучением квантов равно

$$I^+ = (n + 1) w_{ik} f_i (1 - f_k), \quad (4.18)$$

где w_{ik} — вероятность перехода из состояния i в состояние k . Множитель $(n + 1)$ в последнем выражении учитывает вынужденные и спонтанные переходы. Согласно принципу детального равновесия, вероятности прямого и обратного процессов равны, т. е. $w_{ik} = w_{ki} = w$, и полное число переходов с излучения квантов можно выразить как

$$I^+ - I^- = w n (f_i - f_k) + w f_i (1 - f_k). \quad (4.19)$$

Из этой формулы следует, что в случае, когда атомы вещества имеют температуру $T_{ik} > 0$, полное число переходов в системе равно нулю только при условии равенства температур вещества и излучения. В случае, если величина I^+ превышает величину I^- , система будет излучать за счет спонтанных переходов, которые не могут быть использованы для целей генерации и усиления электромагнитного излучения.

Совершенно иной результат получается, если предположить, что вещество находится в состоянии с отрицательной температурой. При этом 1-й член формулы (4.19), соответствующий вынужденному (когерентному) излучению квантов, положителен, и система может усиливать проходящее через нее электромагнитное излучение.

В случае наличия в системе нескольких энергетических уровней, когда излучение данной частоты может вызывать переходы между парами уровней различной

природы, условие усиления излучения *) будет иметь вид:

$$\sum_{ik} w_{ik} (f_i - f_k) > 0, \quad (4.20)$$

где суммирование проводится по тем состояниям i и k , для которых выполняется требование $E_i - E_k = \hbar\omega$.

Очевидно, что если отрицательная температура имеет место по отношению к любой паре уровней E_i и E_k , то условие (4.20) выполняется автоматически. Однако и в тех случаях, когда для части пар энергетических уровней температура положительна, неравенство (4.20) все же может выполняться. Это обстоятельство особенно важно в случае полупроводников, где поглощение квантов свободными носителями тока может сильно осложнять осуществление усиления или генерации излучения.

б) Возможности осуществления состояний отрицательной температурой в полупроводниках

В течение последнего времени предложено несколько различающихся методов получения отрицательных температур в полупроводниках [32, 34, 35]. Большой интерес к возможности применения полупроводников в качестве рабочих веществ квантовых генераторов обусловлен тем обстоятельством, что в этом случае в принципе можно достичь наибольшей плотности активных частиц, а также высоким совершенством кристаллов и чистотой, достигнутыми в технике выращивания кристаллов таких полупроводников, как германий, кремний, антимонид индия. Большое значение имеет и то обстоятельство, что физические процессы в этих полупроводниках достаточно подробно изучены.

В работе Н. Г. Басова, Б. М. Вула и Ю. М. Попова [34] для осуществления отрицательной температуры было предложено использовать явление ударной ионизации, имеющей место при приложении к полупроводнику сильного электрического поля. В этом случае при достижении

*) Иногда вместо слова «усиление» говорят об «отрицательном поглощении», имея в виду аналогию формул, описывающих усиление и поглощение, различающихся знаком в показателе экспоненты.

некоторой критической напряженности поля число подвижных носителей в зонах резко возрастает. Процессы подобного рода могут быть связаны как с ударной генерацией пар (вырывание валентных электронов), так и с ударной ионизацией примесных атомов. Другим возможным механизмом увеличения концентрации носителей тока является туннельный эффект.

Однако использование сильного электрического поля, благодаря которому достигается резкое увеличение концентрации носителей тока, по-видимому, не дает возможности получить высокую степень заполнения электронов уровней в зоне проводимости и дырками — в валентной зоне полупроводника [36]. Это связано с тем, что кинетическая энергия носителей в поле сильно возрастает (эффект «разогревания» носителей). Соответственно увеличивается и число энергетических уровней, по которым носители распределены с приблизительно равной вероятностью. Поэтому следует ожидать, что состояния с отрицательной температурой возникнут только после быстрого выключения электрического поля. После этого будет, с одной стороны, происходить процесс замедления носителей до энергий, соответствующих температуре решетки, а с другой стороны — процесс рекомбинации электронов и дырок. Если время замедления носителей окажется значительно меньше их времени жизни в зонах, то до того момента, когда электроны и дырки успеют рекомбинировать, заполнение уровней близких к дну зоны проводимости и верху валентной зоны, станет очень высоким и при некоторых значениях концентраций неравновесных носителей может возникнуть состояние с отрицательной температурой [35].

В числе других методов, предложенных для достижения состояния отрицательных температур, можно упомянуть использование электронных переходов между уровнями Ландау в сильных магнитных полях, когда эти уровни сплоснутся не эквидистантными (Б. Лэкс [37]). Этот способ, а также другие предложения, насколько известно из литературы, не осуществленные практически, анализируются в [35], а также, например, в монографии Тroupa «Квантовые генераторы и усилители» [33].

В начале 1961 г. в работе Н. Г. Басова, О. Н. Крохина и Ю. М. Попова *) для получения инверсного распределения носителей в полупроводниках в узком слое вблизи $p-n$ перехода был предложен метод инъекции неосновных носителей тока сквозь $p-n$ переход на границе вырожденного полупроводника.

В ноябре 1962 г. Р. Холл и группа сотрудников лаборатории «Дженерал Электрик» опубликовали результаты экспериментов, в которых наблюдалось когерентное рекомбинационное излучение при инъекции носителей пропусканием прямого тока в кристаллах интерметаллического соединения GaAs с $p-n$ -переходами [42]. Свидетельствами в пользу этого были направленность излучения, наличие «порогового» значения плотности тока, начиная с которого интенсивность излучения резко возрастала, и значительное (в 10 раз) сужение спектральной полосы излучения. Инверсное распределение носителей достигалось при инъекции их из «вырожденных» областей n - и p -типа в область перехода. Сравнительно большая вероятность излучательной рекомбинации при междузонных переходах и то обстоятельство, что энергия фотонов испускаемого излучения меньше порога, соответствующего краю основной полосы в вырожденных областях (см. гл. 1), облегчило обнаружение эффекта, на основе которого может быть создан полупроводниковый квантовый генератор. Аналогичные результаты были получены в работе, выполненной в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР [43].

В заключение мы рассмотрим обсуждавшиеся недавно Н. Г. Басовым, О. Н. Крохиным и Ю. М. Поповым [35, 38, 39] возможности получения отрицательных температур в полупроводниках типа германия и кремния с использованием особенностей неперпендикулярных (непрямых) электронных переходов, в которых законы сохранения выполняются благодаря участию колебаний решетки, т. е. испусканию или поглощению фононов (см. гл. 1).

Рассмотрим рекомбинацию электрона и дырки с одним временным испусканием фотона и фонона. Очевидно,

*) Н. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов ЖЭТФ 40, 1879 (1961).

что если электрон и дырка имели небольшие кинетические энергии, то возникающее рекомбинационное излучение соответствует длинноволновому краю полосы поглощения полупроводника. Обратный переход соответствует рождению электрона и дырки с одновременным поглощением фотона и фонона. Вероятность обратного процесса зависит от числа фононов в решетке.

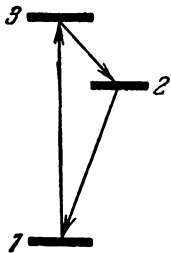


Рис. 64. Система непрямых переходов в полупроводнике, как схема с тремя уровнями.

Поэтому, охлаждая кристалл, т. е. уменьшая число фононов, можно сделать эту вероятность сколь угодно малой. Таким образом, и поглощение излучения при достаточно низкой температуре кристалла будет слабым. В то же время излучательные переходы, соответствующие рекомбинации пар, будут иметь конечную вероятность даже при полном отсутствии фононов в решетке, т. е. при температуре кристалла, равной нулю. Следует ожидать, что при достаточно низких температурах образца даже небольшое увеличение концентрации носителей в сравнении с равновесной может вызвать превышение вероятности индуцированного испускания фотонов над вероятностью их поглощения в обратном переходе.

Рассматриваемую систему переходов можно уподобить схеме с тремя энергетическими уровнями, изображенной на рис. 64. Уровень 1 соответствует основному состоянию кристалла, когда в нем отсутствуют фононы и электронно-дырочные пары*). Уровень 2 соответствует присутствию фонона с энергией $\hbar\Omega$, уровень 3 — наличию в кристалле пары неравновесных носителей. Испускание фотона с энергией $\hbar\omega$ представляется переходом с уровня 3 на уровень 2, когда после акта излучения решетка останется возбужденной (появляется фонон $\hbar\Omega$). Вероятность обратного перехода с уровня 2 на уровень 3 пропорциональна вероятности присутствия фонона в решетке, которая при низких тем-

*) Предполагается, что примесные центры и дефекты структуры отсутствуют,

пературах равна величине $e^{-\frac{\mu_0}{kT}}$ и при $T \rightarrow 0$ становится малой. Если в полупроводнике существуют экситонные состояния, то возможны случаи, когда излучательная рекомбинация носителей, связанных в экситон, более вероятна, чем излучательная рекомбинация свободных носителей [39]. Данные Дж. Хейнса и его сотрудников, исследовавших рекомбинационное излучение кремния при низких температурах, уже упоминавшиеся выше, а также результаты Л. Дэвиса [40] указывают на значительную вероятность рекомбинации с предварительным образованием экситона.

Соображения относительно состояния с отрицательной температурой при непрямых электронных переходах можно перенести и на случай непрямой излучательной рекомбинации электрона и дырки, связанных в экситон.

Выше уже упоминалось о том, что состояние с отрицательной температурой представляет собой необходимое, но не достаточное условие для усиления или генерации когерентного электромагнитного излучения. Для осуществления «отрицательного поглощения» необходимо, кроме того, чтобы вероятность индуцированного излучения превышала вероятность поглощения свободными носителями.

При непрямых переходах вероятность индуцированного излучения возрастает с увеличением концентрации носителей квадратично, а вероятность поглощения носителями — линейно. Поэтому при некотором уровне возбуждения процесс индуцированного излучения должен преобладать.

Опыт практического осуществления первых квантовых генераторов с использованием люминесцентных кристаллов (рубин, флюорит кальция с внедренными атомами урана) показывает, что несмотря на ясность принципов работы таких генераторов, перед экспериментаторами встают большие трудности; о некоторых из таких трудностей в случае полупроводников говорилось выше. Одним из важнейших вопросов при решении практических задач, связанных с осуществлением квантовых генераторов на полупроводниках, является получение материалов с достаточно большими временами

жизни пар при низких температурах и больших отклонениях от равновесной концентрации. В настоящее время даже в наиболее чистых кристаллах полупроводников времена жизни определяются рекомбинацией на примесных центрах и дефектах (см. гл. 2). Кроме того, при больших концентрациях неравновесных носителей возможно влияние таких процессов, как ударная (тройная) рекомбинация. Особенности рекомбинации при очень низких температурах еще мало изучены.

Дальнейшее исследование зонной структуры и спектров примесных уровней полупроводников несомненно откроет новые пути к осуществлению квантовых генераторов. Интенсивная работа в этом направлении и серьезные успехи в анализе зонной структуры и управлении примесным составом полупроводников позволяют ожидать, что в ближайшее время будут созданы полупроводниковые генераторы и усилители электромагнитного излучения в инфракрасном диапазоне, которые найдут важные применения в науке и технике.

ГЛАВА 5

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, ГАММА-ЛУЧЕЙ, НЕЙТРОНОВ И ТЯЖЕЛЫХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Вопрос о характере изменений структуры и свойств твердых тел, подвергаемых воздействию проникающих излучений, приобрел особенное значение со времени постройки первых ядерных реакторов. Несколько позднее, начиная примерно с 1950 года, в связи с новым этапом развития физики полупроводников и возможностями экспериментов с совершенными монокристаллами, изучение процессов возникновения радиационных дефектов и влияние этих дефектов на свойства полупроводников привлекли к себе внимание многих исследователей и стали в настоящее время важным направлением работы ряда лабораторий в СССР, США, Франции и других странах. Число опубликованных статей, посвященных этому вопросу, исчисляется сотнями. Теория возникновения радиационных дефектов и методы экспериментального изучения кристаллов, содержащих радиационные дефекты, непрерывно совершенствуются.

В первом разделе настоящей главы будут в краткой форме изложены основы теории возникновения радиационных дефектов в кристаллах под действием быстрых электронов, гамма-лучей, тяжелых заряженных частиц и нейтронов. Во второй ее части дан обзор современных экспериментальных данных о влиянии радиационных дефектов на электропроводность, рекомбинацию неравновесных носителей, а также на оптические свойства полупроводников, в первую очередь кремния и германия.

А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

§ 23. Действие быстрых электронов и гамма-лучей

а) Исходные предположения

В теории радиационных нарушений в твердом теле обычно исходят из предположения о том, что простейшим типом дефекта, возникающего в кристалле, является пустой узел кристаллической решетки (вакансия) и атом, занимающий более или менее устойчивое положение в междоузлии. Как известно, такие нарушения называют дефектами Френкеля. Они относятся к простейшим «точечным» дефектам решетки, в отличие от дислокаций и других более сложных и протяженных нарушений структуры.

Второе предположение заключается в существовании «пороговой энергии», обычно обозначаемой через E_d , которую необходимо сообщить одному из атомов кристалла для того, чтобы он перешел в междоузлие и, таким образом, возник дефект. Учитывая «ударный» характер возникновения радиационного дефекта, Зейтц [1], считая, что значение E_d должно в несколько раз превосходить энергию адиабатического перемещения атома из нормального положения в узле решетки в междоузлие, указал в качестве вероятного значения E_d величину 25 эв для кристаллов с энергией связи атомов, близкой к 10 эв.

Основываясь на этом предположении, можно было ожидать, что электроны со сравнительно небольшой энергией, лежащей в области сотен килоэлектрон-вольт, будут, рассеиваясь на атомах кристалла, вызывать возникновение дефектов Френкеля. Большая чувствительность к наличию структурных нарушений свойств таких полупроводников, как германий и кремний, привлекла внимание экспериментаторов к исследованию вопроса о пороговых энергиях и влиянию сравнительно простых радиационных дефектов на полупроводники.

Как будет показано ниже, на основе теории рассеяния электронов ядрами атомов кристалла, учитывая особенности симметрии и данные об энергии связи ато-

мов в кристалле, можно существенно уточнить описание процесса возникновения дефектов Френкеля под действием быстрых электронов.

Пусть быстрый электрон движется вдоль оси z , имея энергию E и импульс P_e (см. рис. 65). Рассмотрим его столкновение с покоящимся атомом, считая, что после столкновения вблизи точки O электрон движется в плоскости xOz под углом θ_e к оси z и имеет импульс P'_e . Атом после столкновения также движется в плоскости xOz под углом θ_A к оси z и имеет импульс P_A . Из закона сохранения импульса следует

$$\left. \begin{aligned} P_e &= P'_e \cos \theta_e + P_A \cos \theta_A, \\ 0 &= P'_e \sin \theta_e - P_A \sin \theta_A, \\ P_A^2 &= (P_e - P'_e \cos \theta_e)^2 + P_e'^2 \sin^2 \theta_e, \\ \operatorname{tg} \theta_A &= \frac{P'_e \sin \theta_e}{P_e - P'_e \cos \theta_e}. \end{aligned} \right\} \quad (5.1)$$

Массы атомов M_A гораздо больше массы электрона; например,

$$\begin{aligned} M_{\text{Si}} &\approx 5 \cdot 10^4 m; \\ M_{\text{Ge}} &\approx 1,3 \cdot 10^5 m. \end{aligned}$$

Таким образом, $P'_e \approx P_e$, следовательно,

$$\begin{aligned} P_A^2 &= P_e^2 \sin^2 \left(\frac{\theta_e}{2} \right); \\ \theta_A &= \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_e}{2}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

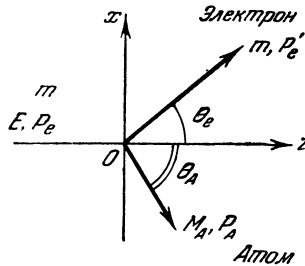


Рис. 65. К задаче о рассеянии быстрого электрона.

Обозначим кинетическую энергию атома после столкновения

$E_A = \frac{P_A^2}{2M_A}$. Обозначая $mc^2 = 0,511 \text{ Мэв} = E_0$ (энергия покоя электрона), можно записать:

$$E_A = E_0 \frac{2m}{M_A} \left[\left(\frac{E}{E_0} \right)^2 + 2 \frac{E}{E_0} \right] \cos^2 \theta_A = E_{A \max} \cos^2 \theta_A. \quad (5.3)$$

Максимальная энергия, передаваемая атомам Ge и Si, для ряда значений энергии электронов ($\theta_A = 0$, $\theta_e = \pi$) приведена в табл. 9.

Таблица 9

Энергия эл-на E , Мэв	E_{Ge} max, эв	E_{Si} max, эв	Энергия эл-на E , Мэв	E_{Ge} max, эв	E_{Si} max, эв
0,01	0,3	0,8	1,0	59	152
0,1	3,2	3,2	1,5	111	285
0,2	7,4	19	2,0	177	455
0,3	12	30,7	2,5	258	660
0,5	23	59	3,0	354	920

б) Угловое распределение атомов после рассеяния электронов и распределение по энергиям

Обозначим через $\sigma(\theta_A)$ поперечное сечение, характеризующее вероятность того, что импульс, полученный атомом, направлен под углом θ_A к оси z .

Пусть дифференциальное поперечное сечение рассеяния электрона под углом θ_e равно $\sigma_e(\theta_e)$. Тогда

$$\sigma_e(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e = \sigma(\theta_A) \sin \theta_A d\theta_A, \quad (5.4)$$

где θ_e и θ_A связаны соотношением $\theta_A = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta_e}{2}$. Из (5.2) и (5.4) следует, что

при $\theta_A < \frac{\pi}{2}$

$$\sigma(\theta_A) = 4\sigma_e(\pi - 2\theta_A) \cos \theta_A, \quad (5.5)$$

при $\theta_A > \frac{\pi}{2}$

$$\sigma(\theta_A) = 0. \quad (5.6)$$

Ф. Зейтц и Дж. Келер [2] показали, что экранирование атомного ядра электронным облаком несущественно для случаев взаимодействия (столкновений) быстрых электронов и ядер, сопровождающихся выбиванием атомов из узлов кристаллической решетки. Такие столкновения можно рассматривать как рассеяние релятивист-

ского электрона в кулоновском поле. В качестве первого приближения, удовлетворительного в случае малых θ_e и малых передаваемых атому энергий, можно использовать для σ_e величину релятивистского Резерфордовского поперечного сечения

$$\sigma_R(\theta_e) = \sigma_0 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta_e}{2}}, \quad (5.7)$$

где

$$\sigma_0 = \left(\frac{Zq^2}{2mc^2} \right)^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4},$$

здесь Z — заряд ядра, $\beta = \frac{v}{c}$.

Для Резерфордовского поперечного сечения рассеяния

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\theta_A) &= 4\sigma_0 \frac{1}{\cos^3 \theta_A} && \text{при } \theta_A < \frac{\pi}{2}, \\ \sigma(\theta_A) &= 0 && \text{при } \theta_A > \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

Таким образом, сечение, характеризующее вероятность направления импульса атома под углом θ_A , имеет резкий максимум при $\theta_A \leq \frac{\pi}{2}$ вблизи $\theta_A = \frac{\pi}{2}$, когда «прицельный параметр» велик и электрон рассеивается под малым углом. Из (5.8) видно, что передаваемая энергия при этом мала. В действительности величина сечения рассеяния электронов $\sigma_e(\theta_e)$ значительно отклоняется от величины, соответствующей формуле Резерфорда. Согласно В. Мак-Кинлею [3] для легких элементов можно записать $\sigma_e(\theta_e)$ как

$$\sigma_e(\theta_e) = \sigma_R(\theta_e) B \left(\sin \frac{\theta_e}{2} \right), \quad (5.9)$$

где функция B имеет следующую форму:

$$B(x) = 1 - \beta^2 x^2 + \pi \alpha \beta x (1 - x), \quad (5.10)$$

здесь $x = \sin \frac{\theta_e}{2}$, а значение $\alpha = \frac{Zq^2}{hc}$. Переходя к

зависимости от угла θ_A , можно получить выражение

$$\sigma(\theta_A) = 4\sigma_0 \frac{B(\cos \theta_A)}{\cos^3 \theta_A}. \quad (5.11)$$

Важным обстоятельством, следующим как из приближенного, так и из более точного рассмотрения, является тенденция к передаче импульса под большим углом к направлению падения электрона. Чем больше энергия электронов, тем ближе к $\theta_A = \frac{\pi}{2}$ группируется

большая часть столкновений, сопровождаемых передачей энергии, превышающей некоторый минимум (порог).

Энергетический спектр атомов $*$), возбужденных в результате рассеяния быстрых электронов, можно вычислить следующим образом: пусть $n(E_A)dE_A$ — число атомов, которым передана энергия между E_A и $E_A + dE_A$, для единичного потока быстрых электронов. В этом случае

$$n(E_A)dE_A = 2\pi\sigma_e(\theta_e)\sin\theta_e d\theta_e. \quad (5.12)$$

Из соотношения между углами θ_e и θ_A следует, что

$$\left. \begin{aligned} E_A &= E_{A\max} \sin^2 \frac{\theta_e}{2} = E_{A\max} \cos^2 \theta_A, \\ dE_A &= \frac{1}{2} E_{A\max} \sin \theta_A d\theta_A. \end{aligned} \right\} \quad (5.13)$$

Отсюда можно получить соотношение между спектром энергий и дифференциальным поперечным сечением рассеяния электронов:

$$n(E_A) = \frac{4\pi}{E_{A\max}} \sigma_e 2 \sin^{-1} \left[\left(\frac{E_A}{E_{A\max}} \right)^{1/2} \right]. \quad (5.14)$$

Используем для оценки ф-лу Резерфорда. В этом случае

$$n(E_A) = \frac{4\pi\sigma_0}{E_{A\max}} \left(\frac{E_{A\max}}{E_A} \right)^2. \quad (5.15)$$

Из последнего выражения видно, что наибольшее число атомов получает малые энергии. Характер зависимости сохраняется и в случае использования точной формулы

$*$) Имеются в виду атомы, получившие избыточную кинетическую энергию.

для сечения рассеяния. На рис. 66 показано распределение энергий, переданных атомам германия электронами. За исключением участка, соответствующего почти лобовым столкновениям, кривые совпадают. Таким образом,

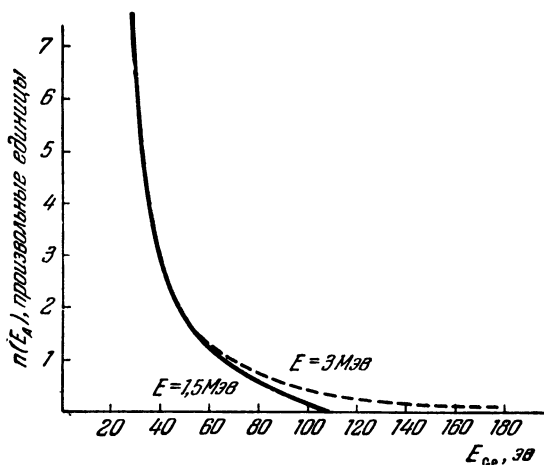


Рис. 66. Распределение энергий, передаваемых атомам германия электронами с начальной энергией $E = 1,5 \text{ Мэв}$ и 3 Мэв .

при бомбардировке кристаллов электронами с различной энергией, например $1,5$ или 3 Мэв , следует иметь в виду, что подавляющее большинство дефектов будет возникать в результате столкновений, при которых атомам передается энергия не больше чем $50\text{--}70 \text{ эв}$.

в) Вероятность возникновения дефектов Френкеля

Если исходить из простейших предположений о том, что пороговая энергия E_d , необходимая для смещения атома в междоузлие, не зависит от направления импульса атома и что в каждом акте рассеяния, сопровождаемом передачей энергии $E_A > E_d$, возникает один дефект Френкеля*), то приведенные выше формулы

*) Это предположение справедливо в так называемых «пороговых» экспериментах, когда значение E лишь незначительно превышает пороговое (напр., при $E < 1 \text{ Мэв}$ в опытах с германием).

позволяют подсчитать поперечное сечение Σ_d , характеризующее вероятность возникновения дефектов. Вследствие того, что вероятность возникновения дефектов зависит от энергии электрона E , выражение, которое будет приведено ниже, справедливо лишь при условии малых потерь энергии ΔE электроном в кристалле ($\Delta E \ll E$), т. е. для достаточно тонких образцов. Для того чтобы вычислить концентрацию дефектов N_d , возникающих в результате бомбардировки интегральным потоком Φ электронов на 1 см^2 , значение $\Sigma_d(E)$ надо умножить на Φ и число атомов N в 1 см^3 :

$$N_d = \Sigma_d(E) \Phi N. \quad (5.16)$$

Очевидно, что дефекты должны возникать во всех столкновениях, для которых угол θ_A имеет значения между $\theta_A = 0$ (лобовое столкновение) и $\theta_{A\max}$, определяемым из условия $E_{A\max} \cos^2 \theta_{A\max} = E_d$, т. е.

$$\cos \theta_{A\max} = \sqrt{\frac{E_d}{E_{A\max}}}. \quad (5.17)$$

Окончательное выражение для $\Sigma_d(E)$ имеет вид *):

$$\Sigma_d(E) = 8\pi\sigma_0 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{x_0^2} - 1 \right) + \pi\alpha\beta \left(\frac{1}{x_0} - 1 \right) + \right. \\ \left. + (\beta^2 + \pi\alpha\beta) \ln x_0 \right], \quad (5.18)$$

где

$$\sigma_0 = \left(\frac{Zq^2}{2mc^2} \right)^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4},$$

$$\alpha = \frac{Zq^2}{hc} = 0,23 \text{ для Ge и } 0,1 \text{ для Si,}$$

$$x_0 = \cos \theta_{A\max} = \sqrt{\frac{E_d}{E_{A\max}}},$$

$$\beta = \frac{\left[\frac{2E}{mc^2} + \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 + \frac{2E}{mc^2} + \left(\frac{E}{mc^2} \right)^2}.$$

*) Приводимое выражение совпадает с формулой в работе К. Ларк-Горовица [4], где используются функции углов θ_e .

Таким образом, функция $\Sigma_d(E)$ в случае кристалла, состоящего из одинаковых атомов, определяется параметром E_d . Вид зависимости $\Sigma_d(E)$ для германия представлен на рис. 67.

В ряде случаев важно знать полное число смещенных атомов, которые должны возникнуть в результате

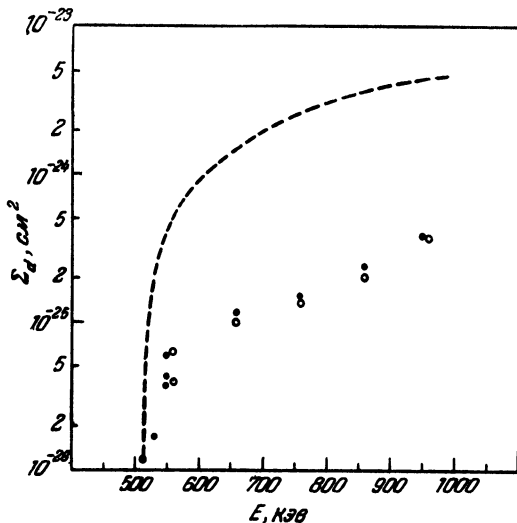


Рис. 67. Зависимость поперечного сечения возникновения дефектов Френкеля для германия, вычисленная в предположении о $E_{\text{min}} = 0,51 \text{ Мэв}$ (пунктирная кривая).

проникновения в кристалл быстрых электронов. Используя приводившиеся выше допущения о существовании пороговой энергии E_d , не зависящей от направления падения электрона, Дж. Кейн [5] вычислил числа смещенных атомов $N^+(E)$ на один падающий электрон для германия и кремния. Построенные им кривые зависимости значения N^+ от энергии электронов E приведены на рис. 68. На рис. 69 дано соотношение пробег — энергия для электронов [6]. Следует помнить, что по оси ординат отложен пробег вдоль траектории и рассеяние пучка электронов по направлениям не учтено. При расчете

числа смещенных атомов предполагалось, что в случае, когда энергия первично смещенного атома E_A превышает $2E_d$, имеет место возникновение вторичных и других дефектов, и полное число дефектов ν при таком столкновении $\nu = \frac{E_A}{2E_d}$, согласно каскадной теории Дж. Кинчина и Р. Пиза [7] (см. § 27 этой главы).

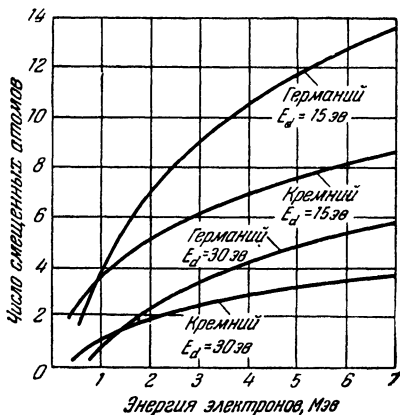


Рис. 68. Количество смещенных атомов на один падающий быстрый электрон для германия и кремния при разных E_d [5].

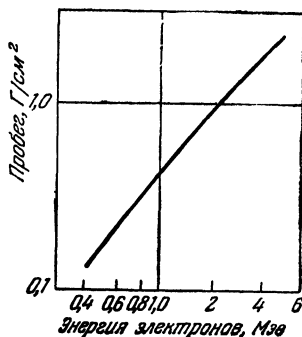


Рис. 69. Соотношение пробег — энергия для электронов.

Теория рассеяния релятивистских электронов ядрами, развитая Н. Моттом, В. Мак-Кинлеем и Х. Фешбахом, была проверена путем исследования рассеяния в тонких металлических фольгах; точность совпадения теории с экспериментом превышает 1% [8]. Поэтому характер первичного акта передачи энергии атомам кристаллов быстрыми электронами, в отличие от дальнейших стадий процесса возникновения и стабилизации дефекта, можно считать надежно установленным.

Силы взаимодействия между атомом, которому передан импульс, и соседними атомами в решетке практически не влияют на его движение в начальный момент (в последующих стадиях процесса «размена» энергии и возникновения дефекта они играют основную роль).

«Время столкновения» τ_i для электронов с кинетической энергией в несколько *Мэв* равно

$$\tau_i \approx \frac{\lambda}{c} \approx 10^{-20} \text{ сек.}$$

(Здесь $\lambda = \frac{h}{mc}$ — комптонова длина волны.) Это время очень мало по сравнению со временем, необходимым для того, чтобы атом сместился на типичное межатомное расстояние в кристалле: начальная скорость смещенного атома (если считать, что вся его энергия — кинетическая) — порядка 10^6 *см/сек*. Таким образом, время смещения на 10^{-8} *см* по порядку величины равно

$$\tau_{\text{смещ}} \approx \frac{10^{-8}}{10^6} = 10^{-14} \text{ сек.}$$

§ 24. Уточненная теория смещения атома из узла в междоузлии для кристаллической решетки типа алмаза (пример германия)

После столкновения электрона с атомом силы, действующие на смещенный атом, стремятся вернуть его в первоначальное положение. Для малых смещений силы можно оценить из известных значений упругих констант. Далее в настоящем разделе будет рассмотрен лишь случай германия. Атом Ge с кинетической энергией 25 *эв* имеет скорость порядка 10^6 *см/сек*, очень малую в сравнении со «скоростями» электронов, соответствующими их энергиям связи в кристалле, достигающими значений около 10^8 *см/сек*. Таким образом, электроны будут в любой заданный момент находиться в состояниях, соответствующих наименьшей энергии для данной конфигурации ядер, так же как в случае упругой деформации кристалла [9]. Далее используются выводы теории упругих констант кристаллов с решеткой типа алмаза, развитой Х. Смит [10] и основанной на некоторых упрощающих предположениях о силах взаимодействия между ближайшими атомами. Согласно этой теории энергия ΔE_A , которую нужно затратить, перемещая

атом в произвольном направлении на малое расстояние x , может быть выражена как

$$\Delta E_A = c \left(\frac{x}{b} \right)^2, \quad (5.19)$$

где значение c для германия равно 18,3 эв, а $b = 1,41 \cdot 10^{-8}$ см — расстояние между двумя ближайшими соседними атомами. Используя выражения (5.19), дан-

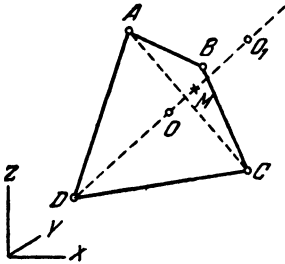


Рис. 70. Расположение ближайших соседних атомов и естественных междоузельных состояний в кристаллической решетке типа алмаза.

ные о наличии в решетке типа алмаза «естественных» междоузельных состояний, а также известные величины энергии связи атомов в кристалле, можно оценить потерю энергии на перемещение атома из узла в ближайшие междоузельные положения. Разумеется, оценки энергий не точны, так как перемещения атомов нельзя считать малыми.

Пусть атом O , которому передана кинетическая энергия в результате рассеяния быстрого электрона, находится в начале координат, а четыре ближайших к нему атома A, B, C, D находятся в точках

$$\begin{aligned} A &- b(1, 1, 1); & B &- b(1, -1, 1); \\ C &- b(1, 1, -1); & D &- b(-1, -1, 1) \end{aligned}$$

(см. рис. 70). Одно из ближайших междоузельных положений O_1 находится в точке $b(1, 1, 1)$ на расстоянии OO_1 , равном $b\sqrt{3} \approx 1,73b$.

Расстояние d от O до точки M с координатами $b\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$, лежащей на пересечении линии OO_1 и плоскости, в которой расположены 3 ближайших атома, $d \approx 0,6b$. Потенциальная энергия $\Delta E_A(OM)$, соответствующая смещению d_{OM} , составляет около 6 эв. Подробное рассмотрение взаимодействия атома O с соседними атомами при смещении атома O в направлении

OO_1 , а также в направлениях других ближайших междоузлий: $(0, 0, 2)$, $(0, 2, 0)$ или $(2, 0, 0)$, проведенное В. Коном, показывает, что энергия, соответствующая смещению ближайших соседних атомов, мала в сравнении с энергией $\Delta E_A (OM)$.

Свободный атом Ge (или Si) имеет конфигурацию внешних электронов $(4S)^2 (4P)^2$. В кристаллической решетке вероятность пространственного распределения внешних электронов соответствует комбинации волновых функций S - и P -состояний. Максимальная вероятность нахождения электрона соответствует линиям, соединяющим соседние атомы. Можно считать приближенно, что «энергию валентной связи» можно вычислить, разделив энергию связи кристалла на учетверенное число атомов. Экспериментально определенная энергия связи кристалла германия W_{Ge} равна 89 кал/моль . Отсюда следует, что «энергия валентной связи» составляет $\frac{W_{Ge}}{4N_{Ge}} \approx 1,92 \text{ эв}$.

Выше был рассмотрен процесс первичной передачи энергии одному из атомов кристалла и даны оценки величин, характеризующих изменение потенциальной энергии атомов при смещении в решетке. На основе этих данных можно дать количественные оценки пороговой энергии E_d , получив которую, атом может переместиться в одно из ближайших междоузлий *).

В кристалле с решеткой типа алмаза атом, находящийся в узле O , имеет следующие ближайшие «естественные» междоузельные положения:

$$\begin{aligned} M_1 - b(1, 1, 1); & \quad M_2 - b(2, 0, 0); \\ M_3 - b(3, 1, -1); & \quad M_4 - b(2, 2, 2). \end{aligned}$$

Как минимальная энергия перехода, так и устойчивость смещенного атома в указанных междоузельных

*) Надо заметить, что, как это будет видно из экспериментальных данных для Ge, а также и для Si, часть выводов теории оправдывается. Однако представление о том, что при энергии выше пороговой ($E_A > E_d$) устойчивый дефект возникает с вероятностью, равной 1, не выполняется ни для Ge, ни для Si, по крайней мере в случае, когда температура кристалла не очень низка.

положениях относительно обратного перехода в O могут быть различными [11].

Переход $O \rightarrow M_1$. При смещении из O в точку M_1 потенциальная энергия возрастает на 6 эв, причем энергия остальных атомов, за исключением рассматриваемого, практически не меняется. Оценивая верхний предел значения E_d для смещения OM_1 , т. е. вдоль оси [111], следует складывать потенциальную энергию $\Delta E_A(OM_1)$ и энергию, необходимую для разрыва четырех валентных связей: таким образом,

$$E_d(OM_1) = (6 + 4 \cdot 1,92) \text{ эв} = 13,7 \text{ эв}.$$

Это значение весьма близко к экспериментальным данным для Ge, полученным в последних работах В. Брауна и В. Аугустиньяка [12], а также Л. С. Смирнова [13]; согласно данным двух первых авторов, значение E_d составляет 15,3 эв; Л. С. Смирновым приводится значение, близкое к 15,7 эв. Однако, с точки зрения теории, для перехода OM_1 отсутствует потенциальный барьер сколько-нибудь значительной высоты, который мог бы стабилизировать возникший дефект.

Переход $O \rightarrow M_2$, т. е. в точки $b(2, 0, 0)$, $b(0, 2, 0)$ или $b(0, 0, 2)$. В этом случае, в отличие от перехода $O \rightarrow M$, атом O должен пройти через точку, лежащую между атомами B и C (рис. 70). Использование выражения для потенциальной энергии смещения атома, с учетом взаимодействия с атомами B и C и необходимости разрыва валентных связей, дает в этом случае существенно более высокое значение пороговой энергии.

$$E_d(OM_2) = [33,5 \pm 4] \text{ эв}.$$

Энергия порядка 3—4 эв в этом случае затрачивается на смещение атомов B и C , последующее возвращение которых в положения, близкие к первоначальным, могут вызвать возникновение потенциального барьера, стабилизирующего дефект.

Переходы $O \rightarrow M_3$ и $O \rightarrow M_4$, с точки зрения рассматриваемой модели, должны сопровождаться возникновением сравнительно неустойчивых дефектов, так как при этих переходах, по-видимому, не возникает потенциальных барьеров.

Остальные естественные междоузельные положения, окружающие атом O , могут быть заняты этим атомом лишь после столкновений с соседними атомами, сопровождаемых значительной передачей энергии, и соответственно, значения E_d должны быть в этих случаях существенно большими, чем для переходов $O \rightarrow M_1$ или $O \rightarrow M_2$.

Рассмотренный пример показывает, что пороговые энергии по своей величине действительно должны быть близкими к значению, указанному Ф. Зейтцом. Кроме того, следует предполагать, что для решеток типа алмаза можно ожидать вблизи «порога», характеризующего появление дефектов структуры, существенной зависимости числа возникающих дефектов от взаимной ориентации осей кристалла и направления падающих электронов.

§ 25. Возникновение радиационных дефектов под действием гамма-лучей

Гамма-лучи так же, как быстрые электроны, приводят к возникновению дефектов структуры «точечного» типа. Как показано в работах В. В. Галаванова [14] и Дж. Кейна [5], вероятность возникновения смещенных атомов в результате непосредственного взаимодействия гамма-квантов с ядрами вещества кристалла очень мала. Основную роль в создании дефектов играет действие на кристалл быстрых электронов, возникающих в результате фотоэффекта и явления Комптона, а также пар электронов и позитронов, возникающих при достаточно высоких энергиях гамма-квантов. Полное сечение поглощения гамма-лучей μ определяется упомянутыми выше тремя процессами; в качестве примера на рис. 71, 72 показаны зависимости полного сечения поглощения гамма-излучения для кремния и германия от энергии фотонов.

Для вычисления концентрации смещенных атомов необходимо пользоваться рассмотренной выше теорией возникновения дефектов Френкеля под действием быстрых электронов и позитронов *). Вычисления количества

*) В последнем случае необходимо учитывать вероятность аннигиляции, что приводит к небольшому снижению числа возникающих дефектов.

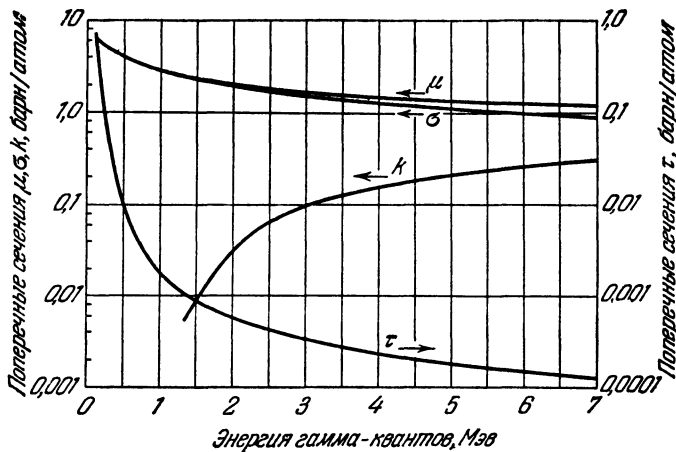


Рис. 71. Поперечное сечение поглощения гамма-квантов для кремния.

τ — фотоэффект; σ — эффект Комптона; k — образование электронно-позитронных пар; μ — полное поперечное сечение.

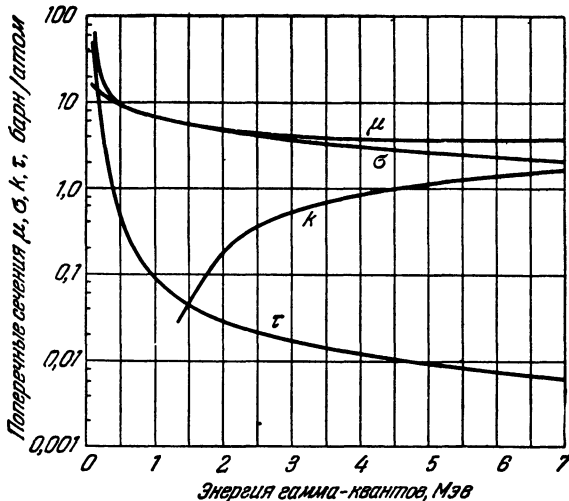


Рис. 72. Поперечное сечение поглощения гамма-квантов для германия.

τ — фотоэффект; σ — эффект Комптона; k — образование электронно-позитронных пар; μ — полное поперечное сечение.

смещенных атомов, возникающих в результате действия гамма-лучей в кремнии и германии, были проведены в уже упоминавшейся работе [5]. В расчетах было использовано обычное предположение о существовании строго определенной пороговой энергии возникновения дефектов E_d и единичной вероятности образования дефектов при $E_A > E_d$. Результаты вычислений Дж. Кейна показаны на рис. 73 и 74.

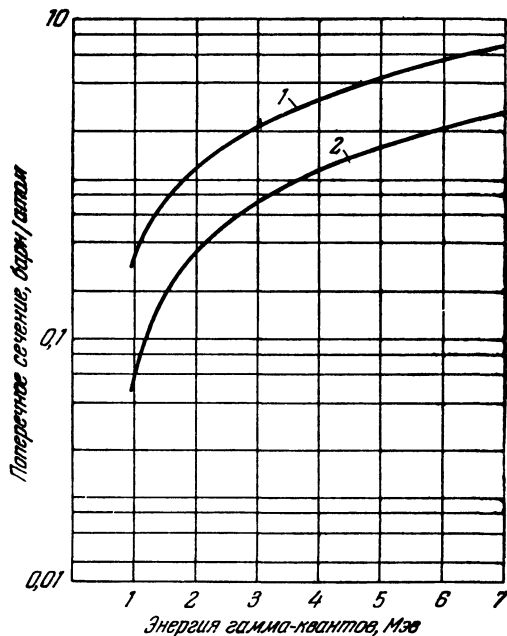


Рис. 73. Поперечное сечение S_d , характеризующее вероятность смещения атомов кремния под действием гамма-лучей в предположении о $E_d = 15$ эв (1) и 30 эв (2).

Аналогичные данные для других элементов имеются в [15], а также в книге Дж. Динса и Дж. Виньярда [16].

Таким образом, вопрос о действии гамма-лучей на полупроводники, представляющий большое практическое значение, сводится к вычислению вероятности появления в кристалле быстрых электронов или позитронов

и к исследованию влияния возникающих дефектов на свойства полупроводника. Судя по имеющимся экспериментальным данным, свойства (например, спектр

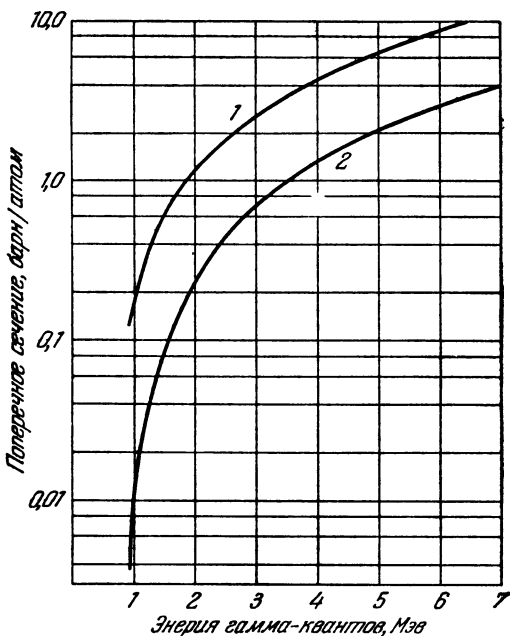


Рис. 74. Поперечное сечение S_d , характеризующее вероятность смещения атомов германия под действием гамма-лучей в предположении о $E_d = 15$ эв (1) и 30 эв (2).

энергетических уровней) дефектов, возникших под действием быстрых электронов и гамма-лучей, вполне совпадают, как это и следует из теории.

§ 26. Действие быстрых нейтронов и тяжелых заряженных частиц

а) Энергия ядер отдачи

Быстрые нейтроны образуют дефекты структуры, передавая часть своей кинетической энергии атомным ядрам. Обычно ядро отдачи увлекает с собой и электрон-

ную оболочку. В упоминавшихся выше работах Ф. Зейтца и Дж. Динса показано, что лишь наиболее слабо связанные электроны внешней оболочки имеют заметную вероятность быть оторванными от атома, с ядром которого столкнулся нейтрон. Наиболее вероятным процессом является упругое рассеяние быстрого нейтрона. Энергия, передаваемая ядрам, имеет значение от нуля до

$$E_{A\max} = \frac{4M_n M_A}{(M_n + M_A)^2} E_n, \quad (5.20)$$

где M_n — масса нейтрона, E_n — его кинетическая энергия. Распределение энергий атомов отдачи связано с угловым распределением рассеиваемых нейтронов. Простейшим, наиболее часто применяемым предположением является изотропное рассеяние нейтронов. В этом случае все значения энергии отдачи от 0 до $E_{A\max}$ равновероятны. Дифференциальное поперечное сечение $d\sigma$ передачи энергии в области E_A , $E_A + dE_A$

$$d\sigma = \frac{\sigma_T}{E_{A\max}} dE_A, \quad (5.21)$$

где σ_T — полное нейтронное сечение, которое считается связанным только с упругим рассеянием. Средняя энергия, передаваемая при рассеянии,

$$\bar{E}_A = \frac{1}{2} E_{A\max}. \quad (5.22)$$

Значение σ_T лежит обычно в области $1 \div 10$ барн для быстрых нейтронов, возникающих при делении ядер. Эти нейтроны имеют энергию в области до 15 Мэв, при средней энергии порядка 2 Мэв. Если считать среднюю энергию нейтронов равной 2 Мэв*, из (5.20) и (5.22) следует, что средняя энергия ядер (атомов) отдачи

$$\bar{E}_A = \frac{4}{A} \left(1 + \frac{1}{A}\right)^{-2} \approx \frac{4}{A} \text{ Мэв}, \quad (5.23)$$

где A — атомный вес.

*) При облучении в реакторе спектр нейтронов, падающих на образец, может быть существенно отличным от спектра «первичных» нейтронов в зависимости от условий опыта, в первую очередь — от геометрии и вещества, используемого в качестве замедлителя.

Средняя энергия атомов отдачи при бомбардировке быстрыми нейтронами во много раз превышает средние энергии атомов отдачи, возникающих при бомбардировке тяжелыми заряженными частицами (α -частицы, протоны) с той же энергией, что является следствием различия в процессах рассеяния.

В последнее время в ряде экспериментальных работ и теоретически было показано, что предположение об изотропном рассеянии быстрых нейтронов не является хорошим приближением. В действительности, нейтроны с энергией порядка миллиона электрон-вольт рассеиваются предпочтительно в направлении вперед. Вследствие этого средняя передаваемая энергия меньше рассчитанной по формуле (5.22). Возможны и процессы неупругого рассеяния, что также должно приводить к снижению средней кинетической энергии ядер отдачи. В [16] для ряда элементов приводятся поправочные коэффициенты f , на которые следует умножить «изотропное» значение \bar{E}_d с тем, чтобы получить правильное значение.

Элемент	Be	C	Al	Cr	Fe	Ni	Cu
Значение f	0,56,	0,84,	0,58,	0,57,	0,57,	0,64,	0,60.

Эффект анизотропии рассеяния снижает величину \bar{E}_d в большинстве элементов на 30—50% для нейтронов с энергией около $1 \div 2$ Мэв. При больших энергиях нейтронов поправка возрастает.

б) Образование вторичных дефектов структуры в результате каскадов упругих столкновений

Выше было показано, что кинетическая энергия, передаваемая ядрам атомов быстрыми нейтронами в актах рассеяния, значительно превышает «порог» образования дефектов (E_d^*). Первично выбитые атомы, в свою

*) Это утверждение справедливо и в случае бомбардировки тяжелыми заряженными частицами с энергиями в области нескольких Мэв. Передача энергии атомам кристалла тяжелыми заряженными частицами рассмотрена в ряде работ [2, 4, 16]; ввиду того, что вторичные процессы «размножения» дефектов зависят лишь от переданной этому веществу энергии, рассматриваемая далее теория справедлива и для интерпретации результатов бомбардировки α -частицами, дейтонами или протонами и т. п.

очередь, способны смещать «каскад» вторичных, в результате чего полное число элементарных структурных дефектов всегда значительно превышает число актов рассеяния быстрых нейтронов в кристаллах. Число первично выбитых в единичном объеме атомов N_p можно выразить как

$$N_p = \Phi t N_0 \sigma_d, \quad (5.24)$$

где Φ — число бомбардирующих частиц, проходящих за 1 сек через площадку в 1 см^2 (плотность потока), t — продолжительность бомбардировки, N_0 — число атомов в 1 см^3 вещества и σ_d — поперечное сечение для столкновений, вызывающих выбивание первичных атомов*). В случае нейтронной бомбардировки, как указывалось выше, обычно считают, что $\sigma_d = \sigma_T$. Обозначим через ν число атомов, смещенных первичным, включая и сам первичный атом. Величина ν зависит от энергии первичного атома; усреднение по энергиям дает значение $\bar{\nu}$. Полное число смещенных атомов в 1 см^3 , N_d , выражается в виде:

$$N_d = \bar{\nu} N_p. \quad (5.25)$$

В дальнейшем все столкновения будут считаться парными. Это предположение оправдывается тем, что радиус действия сил в этом случае значительно меньше межатомных расстояний в кристалле. Предполагается также, что атомы кристаллической решетки вначале покоятся; упорядоченность атомов не учитывается. Перечисленные предположения используются во всех вычислениях каскадного размножения дефектов в кристаллах. Кроме того, авторы работ [17, 2, 18, 7] делали дополнительные предположения и, в зависимости от введенных упрощений, получили несколько различающиеся количественные результаты. Дж. Кинчин и Р. Пиз [7], результаты которых часто используются для интерпретации экспериментальных данных, полагают, что:

*) В дальнейшем термин «первичный атом» будет использоваться для обозначения атома, выбитого из узла и имеющего значительную кинетическую энергию.

а) Первичный атом теряет энергию только на ионизацию в веществе до тех пор, пока его кинетическая энергия не достигнет граничного значения E_I , определяемого согласно Зейтцу, как

$$E_I = \frac{1}{8} \frac{M_1}{m} E_g, \quad (5.26)$$

где M_1 — масса движущегося атома, m — масса электрона, E_g — наименьшая энергия возбуждения электронов, совпадающая с «оптической» шириной запрещенной полосы.

б) Все движущиеся атомы с энергией ниже E_I теряют энергию лишь в результате упругих соударений с атомами решетки.

в) Атом неизбежно уходит из узла, если ударом другого атома ему сообщается кинетическая энергия E_A , превосходящая пороговую энергию E_d , и остается в узле, если $E_A < E_d$.

г) Налетающий атом остается в узле, если другой атом получает энергию больше E_d , а у первого после столкновения $E_A < E_d$. Таким образом, полное число дефектов растет лишь в случае, когда оба атома после столкновения имеют энергии, превышающие E_d .

Согласно рассматриваемой модели процесса, атомы не преодолевают потенциального барьера, перед тем как получают способность сталкиваться с другими атомами и смещать последние. Атом уходит из узла с полной кинетической энергией, переданной в столкновении.

В расчетах Ф. Зейтца [2] и В. Снайдера и Дж. Нейфельда [17], с другой стороны, предполагается, что атом теряет часть кинетической энергии, равную E_d , до того, как получает возможность смещать другие атомы. Одновременно считалось, что налетающий атом не может остаться в узле вместо смещенного. Указанные различия в предположениях в значительной степени компенсируют друг друга в количественных результатах. При анализе каскадного процесса обычно используются законы столкновения твердых шаров; в работе [19] показано, что применение закона Резерфорда, более точно описывающего столкновения в области сравнительно

больших энергий, не приводит к существенному изменению вычисленного количества смещенных атомов.

Зависимость среднего числа дефектов ν от E_A *) может быть вычислена следующим образом: пусть E меньше, чем E_i и больше, чем $2E_d$. При упругом столкновении первый атом передает второму атому энергию E'_2 , сохранив энергию E'_1 , $E'_1 + E'_2 = E_1$. По закону соударения твердых шаров все значения передаваемой энергии от 0 до E равновероятны и дифференциальное поперечное сечение $d\sigma$ для передачи энергии в диапазоне $(E, E + dE)$

$$d\sigma = c' dE, \quad \text{где} \quad c' = \frac{\pi a_1^2}{E_1}; \quad (5.27)$$

здесь a_1 — «радиус атома».

После первого размена энергий число смещений, которое еще может произвести 1-й атом, равно $\nu(E'_1)$, если $E'_1 \geq E_d$, или нулю, если $E'_1 < E_d$. Среднее число смещений, произведенных первым атомом, можно представить в виде

$$\int_{E_d}^{E_1} \frac{1}{E_1} \nu(E'_1) dE'_1. \quad (5.28)$$

Число смещений, вызванных вторым атомом, равно $\nu(E'_2)$, если $E'_2 \geq E_d$, и нулю если $E'_2 < E_d$. Умножая его на вероятность данного распределения энергии и интегрируя по энергиям E'_2 , получаем формулу, аналогичную (5.28).

Складывая оба интеграла, находим основное уравнение для $\nu(E)$, справедливое в области $2E_d \leq E \leq E_i$,

$$\nu(E) = \frac{2}{E} \int_{E_d}^E \nu(E') dE'. \quad (5.29)$$

Умножив обе стороны последнего выражения на E и

*) Далее индекс A будет опущен.

продифференцировав по E , получаем уравнение

$$E \frac{d\nu}{dE} = \nu \quad (\text{в области } 2E_d < E < E_i), \quad (5.30)$$

решение которого $\nu(E) = CE$.

Постоянная C определяется из условия $\nu(2E_d) = 1$ таким образом:

$$\left. \begin{aligned} \nu(E) &= 1 \quad \text{при } 0 < E < 2E_d, \\ \nu(E) &= \frac{E}{2E_d} \quad \text{при } 2E_d < E < E_i, \\ \nu(E) &= \frac{E_i}{2E_d} \quad \text{при } E > E_i. \end{aligned} \right\} \quad (5.31)$$

Таким образом, в среднем половина энергии первичного атома расходуется на образование дефектов; вторая половина теряется в столкновениях, не сопровождающихся смещением атомов.

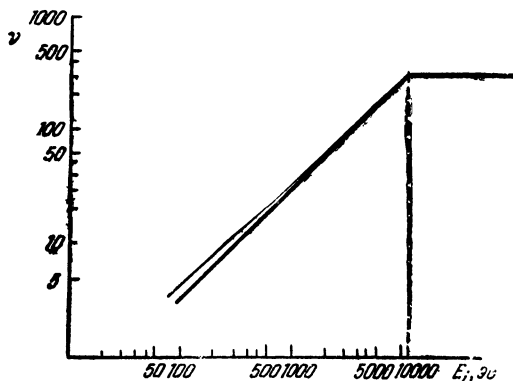


Рис. 75. Зависимость числа смещенных атомов ν от энергии первичного атома (каскадные теории), для германия $E_d = 15$ эв, $E_i \approx 12000$ эв.

На рис. 75 изображены зависимости $\nu(E)$, вычисленные согласно модели Кинчина (нижняя кривая) и Зейтца (верхняя кривая). Вблизи пороговой энергии ($E \approx E_d$) различие между ними существенно, но при больших энергиях они практически совпадают. Результаты

Зейтца можно с хорошим приближением описать формулой

$$\nu(E) = 0,56 + 0,56 \frac{E}{E_d}. \quad (5.32)$$

Для вычисления полного числа дефектов в объеме кристалла значение ν необходимо усреднить по спектру энергий первичных атомов. При бомбардировке быстрыми нейтронами в реакторе веществ с не слишком малым атомным весом большинство первичных атомов имеет энергии в области, где $\nu(E)$ можно считать линейной функцией E . В этом случае усреднение приводит к замене E в выражении $\nu = \frac{E}{2E_d}$ на $\bar{E} = f \cdot \frac{1}{2} E_{A \max}$, т. е.

$$\bar{\nu} = f \frac{2M_n M_A}{(M_n + M_A)^2} \frac{\bar{E}_n}{E_d}, \quad (5.33)$$

где \bar{E}_n — средняя кинетическая энергия нейтронов, f — фактор, учитывающий анизотропию рассеяния.

При бомбардировке легких веществ или облучении нейтронами большой энергии значительная часть энергии первичных атомов тратится на ионизацию, и усреднение усложняется.

При облучении тяжелыми заряженными частицами энергии первичных атомов относительно малы, и $\nu(E)$ нельзя считать линейной функцией энергии E . Используя равенство

$$\bar{\nu} = \nu(\bar{E}), \quad (5.34)$$

где средняя энергия, передаваемая при резерфордском рассеянии,

$$\bar{E} = \left(\frac{E_d E_{\max}}{E_{\max} - E_d} \right) \ln \frac{E_{\max}}{E_d}, \quad (5.35)$$

можно получить грубую оценку значения $\bar{\nu}$. Более точная формула, выведенная Динсом, дает

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} \left(\frac{E_{\max}}{E_{\max} - E_d} \right) \left(1 + \ln \frac{E_{\max}}{2E_d} \right). \quad (5.36)$$

Отсюда видно, что бомбардировка заряженными частицами с энергией порядка нескольких мегаэлектрон-

вольт приводит в основном к появлению очень малых групп дефектов по сравнению со случаем бомбардировки быстрыми нейтронами в реакторе. Это является прямым следствием различия между рассеянием в кулоновском поле и рассеянием нейтронов ядрами.

Любая из каскадных моделей дает грубое приближение и результат расчета может в 2—3 раза отличаться от истинного числа смещенных атомов.

в) Столкновения с перемещением дефектов

Помимо прямого выбивания атомов в междоузлия облучение кристалла может сопровождаться перемещением возникающих дефектов в результате цепочек последовательных передач импульса движущимся атомом атому в узле*). Экспериментальным доказательством подобных процессов служат качественные данные о разупорядочении сплавов, которые не удается согласовать с предсказаниями «каскадных» теорий. Теория каскадного процесса, учитывающая столкновения с замещением, развита в работе [7].

Авторы, как обычно, используют предположение о существовании резко разграниченных областей ионизационных потерь и упругих столкновений и используют в своем анализе законы упругого столкновения твердых шаров. Кроме этого делаются новые предположения:

а) Атом уходит из узла, получив кинетическую энергию, превышающую E_d . Кроме того, в случае, когда переданная атому энергия лежит в области между E_r — «пороговой энергией замещения» и E_d , где $E_r < E_d$, а остаток энергии у налетающего атома меньше E_d , налетающий атом остается в узле решетки на месте выбитого, т. е. дефект смещается в новое положение.

б) Налетающий атом замещает выбитый им атом, если последнему передана энергия, превышающая E_d , а у первого остаток энергии после столкновения меньше, чем E_d .

*) Иногда процессы последовательной передачи энергии и импульса вдоль цепочки атомов называют «фокусированными столкновениями».

Как и в моделях, рассмотренных ранее, увеличение числа дефектов возможно лишь в случае, когда оба атома после столкновения имеют энергии, превышающие E_d . Поэтому полное число дефектов остается прежним. Однако вычисленное число перемещений атомов в решетке увеличивается в зависимости от выбранного значения E_r — «пороговой энергии замещения». Метод вычисления числа замещений аналогичен использованному выше для расчета числа дефектов $\nu(E)$. Среднее число замещений $\xi(E)$, вызываемых первичным атомом, имеющим кинетическую энергию E ,

$$\xi(E) = \frac{E}{2E_d} \left(1,6 \ln \frac{E_d}{E_r} + 1 \right) \quad \text{при } E \geq E_d. \quad (5.37)$$

Сравнивая выражения для $\xi(E)$ и $\nu(E)$, получаем отношение

$$\frac{\xi(E)}{\nu(E)} = 1,6 \ln \frac{E_d}{E_r} + 1. \quad (5.38)$$

Отсюда видно, что если E_r существенно меньше, чем E_d , каждому появлению дефекта сопутствует несколько замещений. Прямых оценок E_r не существует; авторы работы [7] полагают, что $E_d \approx 10E_r$; в этом случае $\xi(E) \approx \approx 5\nu(E)$. Учет числа замещений представляется важным, в частности, в связи с тем, что процессы восстановления дефектов при отжиге кристаллов должны существенно зависеть от пространственного разделения пустых узлов и атомов в междоузлиях.

г) Тепловая теория возникновения групп радиационных дефектов

Значительная энергия, переданная одному атому кристалла в первичном акте рассеяния частицы (например, нейтрона), в последующие моменты распределяется между большим числом атомов. Состояние вещества вблизи точки первоначальной передачи энергии можно приближенно представить как быстрый нагрев ограниченного объема до высокой температуры. Весьма вероятно, что помимо рассмотренного выше каскадного размножения дефектов, их окончательное число,

определяющее изменение свойств облученного кристалла, сильно зависит от скорости выравнивания энергий в области сильного возбуждения. Использование обычной теории теплопроводности позволяет сделать некоторые оценки и построить качественную картину процессов, следующую за передачей энергии первичному атому. Следует помнить, однако, что в области возбуждения не успевает установиться равновесное распределение и, строго говоря, ее состояние нельзя характеризовать температурой. Времена и расстояния, характеризующие рассасывание области возбуждения, так малы, что макроскопические законы теплопроводности можно использовать лишь для качественного описания. Ф. Зейтц и Дж. Келер ([2], см. также [16]) считают, что в начальный момент возбуждение в веществе может быть настолько большим, что значительная часть атомов в возбужденном объеме кристалла разупорядочивается и используют в этом случае термин «*displacement spike*» (клин смещений).

Согласно тепловой теории энергию E_A , переданную одному из атомов частицей, считают внезапно выделившейся в виде тепловой энергии в малом объеме непрерывной среды и распространяющейся по классическим законам теплопроводности. Среда характеризуется коэффициентом диффузии тепла D и температурой $T(r, t)$ в каждой точке r в момент t . Коэффициент диффузии D связан с теплопроводностью C , теплоемкостью c и плотностью d соотношением

$$D = \frac{C}{cd}. \quad (5.39)$$

Теплопроводность полупроводников (и металлов) представляет собой сумму членов, соответствующих теплопроводности кристаллической решетки и вкладу в теплопроводность электронов в зоне проводимости [20]. Можно считать, что рассматриваемый вид возбуждения в кристалле, который в первую очередь связан с перемещением атомов, т. е. решеткой, не распространится (по крайней мере в начальной, более важной стадии) на носители тока. Таким образом, значение C должно соответствовать теплопроводности решетки. Значение D

обычно близко к 10^{-3} см²/сек [19]. Температура в области возбуждения подчиняется уравнению теплопроводности

$$\nabla^2 T = \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (5.40)$$

Решение этого уравнения, соответствующее выделению энергии E_A в начале координат в момент времени $t = 0$, при условии, что исходная температура вещества равна T_0 , а r — расстояние от начала координат, имеет вид:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{E_A}{(4\pi)^{3/2} cd} \frac{1}{(Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}. \quad (5.41)$$

В любой момент времени температура максимальна вблизи начала: в этой области избыточная температура падает пропорционально $t^{-3/2}$.

Если энергия первичного атома велика и точки его столкновений с атомами кристалла достаточно удалены друг от друга, то области ударного теплового возбуждения можно считать сферическими. По мере замедления первичного атома эти области начинают перекрываться; можно рассматривать процесс как равномерное выделение тепловой энергии вдоль пути первичного атома. Если тепловая энергия, отнесенная к единице длины трека частицы, равна Q' , а ρ — радиус, решение уравнения теплопроводности

$$T(\rho, t) = T_0 + \frac{Q'}{4\pi cd} \frac{1}{Dt} e^{-\frac{\rho^2}{4Dt}}. \quad (5.42)$$

Количественные оценки скоростей распространения области ударного разогрева и оценки вероятных температур даны для некоторых металлов в работе [16].

Наиболее радикальная точка зрения на процесс образования дефектов в случае больших энергий первичных атомов была высказана Дж. Бринкменом [21]. Согласно расчетам последнего среднее расстояние между столкновениями, сопровождаемыми выбиванием вторичных атомов, становится равным расстоянию между атомами уже при энергии первичного атома порядка $2 \cdot 10^4$ эв. Из этого следует, что как только энергия первичного атома упадет до указанного значения, он тормозится чрезвычайно быстро, создавая плотную область

вторичных смещений. Рассматривать в пределах этой области каждое смещение (дефект) в отдельности невозможно, т. е. большое число атомов приблизительно в цилиндрическом объеме перейдет в совершенно разупорядоченное состояние, подобное расплавленной жидкости или пару вещества. Бринкмен считает, что вблизи трека первичного атома произойдет «инверсия», т. е. атомы, находившиеся вначале вблизи трека, будут выброшены на наибольшее расстояние от него. Разупорядоченная область кристаллизуется вновь в течение $10^{-10} - 10^{-12}$ сек, начиная от внешней границы. Можно ожидать, что большая часть атомов вновь расположится подобно первоначальной решетке кристалла. К сожалению, представления Бринкмена не приводят к сколько-нибудь определенным количественным результатам. Исходные предположения его теории (большая частота столкновения между атомами в области упругого взаимодействия в сравнении с принятой в других теориях) были подвергнуты критике Ф. Зейтцем [2]. Л. С. Смирнов [78] высказал предположение, что представления «тепловой» теории возникновения радиационных дефектов могут быть применены и в случае бомбардировки кристаллов быстрыми электронами, когда первично передается энергия E_A порядка нескольких десятков электрон-вольт.

Некоторые возможности экспериментальной проверки представлений о «тепловом разупорядочении» сравнительно больших областей в кристаллах при бомбардировке частицами связаны с тем, что в этом случае должна значительно облегчиться диффузия примесей и самодиффузия.

Б. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ (ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ)

§ 27. Цели и методы изучения радиационных дефектов в полупроводниках

При изучении радиационных нарушений структуры в полупроводниках преследуются цели, которые частью можно отнести к общим вопросам физики твердого тела, частью — к проблемам получения новых полу-

проводниковых материалов с особыми свойствами, определенными в первую очередь природой и спектром энергетических уровней радиационных дефектов или химических примесей, возникающих вследствие ядерных реакций *).

Полупроводники представляют собою особенно удобные объекты для исследования вопроса о пороговых энергиях образования дефектов и получения сведений о процессе возникновения и природе простых и более сложных радиационных нарушений.

Важные результаты для физики реальных кристаллов дает изучение восстановления равновесного состояния в полупроводниках, которое имеет место при отжиге радиационных нарушений. С другой стороны, изучение устойчивости дефектов чрезвычайно важно и с практической точки зрения. Действительно, в случае, когда дефекты приводят к появлению новых ценных свойств полупроводника (например, к возникновению области инфракрасной фотопроводимости), важно, чтобы эти свойства сохранились в течение срока службы полупроводникового прибора. Напротив, вредное влияние дефектов, выражающееся, например, в повышении скорости объемной рекомбинации, в принципе можно устранить, выбирая полупроводниковые материалы, в которых дефекты мало устойчивы, или материалы с достаточно высокими пороговыми энергиями образования дефектов.

Перед тем, как переходить к экспериментальным данным о радиационных дефектах, целесообразно кратко рассмотреть некоторые из методов исследования, оказавшихся особенно результативными в этой области.

С целью изучения количества возникающих под действием жестких излучений дефектов, а также для получения сведений о системе энергетических уровней дефектов систематически применяются измерения электропроводности и эффекта Холла. Совокупность данных,

*) Интересный обзор теории, целей и методов изучения радиационных дефектов в твердых телах и современного состояния этой области физики был сделан Г. Бруксом [22]. Однако его содержание выходит за пределы вопросов, относящихся к области физики полупроводников.

полученных из опытов, проведенных с кристаллами германия и кремния, а также и с другими полупроводниками, убедительно показывает, что радиационные дефекты (даже в наиболее простом с точки зрения теоретических представлений случае электронной бомбардировки) имеют сложный спектр мелких и глубоких энергетических уровней в запрещенной полосе. Наличие нескольких глубоких уровней дефектов в кристаллах с достаточно широкой запрещенной полосой качественно объясняют, распространяя представление об уменьшении энергии связи электрона средой с высокой диэлектрической проницаемостью на случай многократной ионизации (например, для междоузельного атома Ge или Si). Аналогичным образом считают, что незаполненные валентные связи в области пустого узла (вакансии) приводят к существованию нескольких уровней захвата электронов. Эти представления были впервые высказаны в работе Джемса и Ларк-Горовица [23], согласно гипотезе которых междоузельный атом является донором, вакансия — акцептором.

Как правило, возникновение радиационных дефектов в кристаллах полупроводников сопровождается изменением равновесной концентрации носителей тока вследствие захвата носителей уровнями дефектов или из-за ионизации последних. В принципе, сведения о положении и числе энергетических уровней дефектов в запрещенной полосе можно получить, анализируя изменения концентрации свободных носителей, отнесенные к интегральному потоку частиц Φ , т. е. значение $\frac{\Delta n}{\Phi}$ или $\frac{\Delta p}{\Phi}$ при разных положениях уровня Ферми. Предполагая, что число дефектов пропорционально потоку, можно записать (для конкретного случая, когда убывает концентрация электронов в полупроводнике n -типа):

$$\frac{-\Delta n + \Delta p}{\Phi} = \sum_m A_m f_m(E_F) - \sum_n D_n [1 - f_n(E_F)], \quad (5.43)$$

где D и A равны соответственно числам донорных и акцепторных уровней, созданных на единице длины про-

бега. Функция $f_i(E_F)$ есть вероятность того, что i -й уровень занят электроном. Она зависит от глубины уровня и степени его вырождения. В случае, если с одним дефектом связано несколько уровней, $f_i(E_F)$ для отдельного уровня зависит от степени заполнения уровней, лежащих от него на расстояниях, сравнимых с kT или меньших, чем kT . Однако, при достаточно удаленных друг от друга уровнях, $f_i(E_F)$ соответствует выражению для распределения Ферми и меняется почти от 0 до 1 при изменении расстояния между уровнями дефекта и уровнем Ферми E_F в пределах $4kT$.

Поэтому, если уровни достаточно разделены, кривая $\frac{-\Delta n + \Delta p}{\Phi} = \psi(E_F)$ должна обнаружить скачки при совпадении E_F и энергии уровней [24]. Чтобы получить разные положения уровня Ферми, в принципе удобнее всего пользоваться набором образцов полупроводника с разными концентрациями легирующей химической примеси (например, доноров). Однако обнаруженное в последнее время взаимодействие химических примесей с дефектами в таких полупроводниках, как кремний, осложняет интерпретацию подобных экспериментов.

Помимо определения относительных изменений концентрации в зависимости от положения уровня Ферми, для определения положения уровней дефектов и концентрации носителей, захватываемых или освобождаемых этими уровнями, часто используют температурную зависимость эффекта Холла. Применение первого и второго метода будет подробнее рассмотрено на примерах кремния и германия.

Сведения об энергетических уровнях дефектов могут быть также получены в результате измерений инфракрасного поглощения за краем основной полосы. Оптический метод особенно интересен тем, что позволяет получать сведения о возбужденных состояниях центров (дефектов) с глубокими уровнями. Одной из трудностей оптической методики является необходимость достаточно больших концентраций исследуемых центров (по крайней мере 10^{16} см^{-3}). В дополнение к этому часто возникает необходимость в охлаждении образцов.

С другой стороны, исследование спектров фотопроводимости, связанной с уровнями радиационных дефектов, иногда позволяет обнаруживать уровни центров при очень малой концентрации последних. Необходимо заметить, что при изучении примесной фотопроводимости требуются тщательные контрольные опыты для отделения эффектов, связанных с центрами в объеме кристаллов, от явлений, обусловленных фотоионизацией центров в поверхностном слое образца, где спектр уровней может быть иным, чем в объеме. Методы исследования кинетики примесной фотопроводимости, развитые в последнее время С. М. Рывкиным, Л. Г. Парицким и другими [25], позволяют получить данные о сечениях захвата носителей на локальные уровни в дополнение к данным о положении уровня.

Важным вопросом представляется изучение влияния возникающих дефектов на скорость рекомбинации неравновесных носителей. В значительной мере эта задача связана с практическим использованием полупроводников. В ходе изучения центров рекомбинации, возникающих в полупроводниках под действием жестких излучений, применялись разные экспериментальные методы определения рекомбинационных констант. Примеры использования отдельных методов будут даны ниже. Уместно заметить, что изменение скорости объемной рекомбинации неравновесных носителей, по-видимому, представляет собою один из наиболее чувствительных индикаторов возникновения дефектов в кристалле полупроводника, что оказалось удобным для использования в «пороговых» экспериментах с монокристаллами германия и кремния.

§ 28. Радиационные дефекты в монокристаллах кремния

Некоторые из важных особенностей спектра энергетических уровней радиационных нарушений в кремнии были выяснены в первых экспериментах, выполненных группой К. Ларк-Горовица [4]. В связи с тем, что их опыты проводились с образцами кристаллов, содержащими значительные концентрации химических примесей,

в основном использовалось облучение нейтронами в ядерных реакторах, а также бомбардировка тяжелыми частицами. Это позволяло достичь достаточно больших концентраций дефектов, необходимых для надежной регистрации изменений свойств кристаллов.

Основными качественными результатами этих работ (в значительной мере определившими методику последовавших за ними более подробных исследований) было установление следующего факта: независимо от знака электропроводности и типа химических примесей, определявших ее в исходном кремнии, в результате возникновения радиационных нарушений структуры происходит захват носителей основного типа. Вследствие этого электропроводность кремния монотонно падает с ростом интегральной дозы облучения, приближаясь к значению, которое должно характеризовать кремний с собственной электропроводностью (около $2 \cdot 10^5 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 300°K).

Уменьшение электропроводности, в первую очередь, связано с падением концентрации носителей; одновременно с этим наблюдается уменьшение подвижности, играющее роль эффекта второго порядка.

а) Порог образования радиационных дефектов

Все известные данные о пороговых энергиях возникновения дефектов в полупроводниках, в том числе и в кремнии, были получены в опытах с моноэнергетическими электронами с энергиями от 0,1 до 1 Мэв, так как электростатические генераторы и другие типы электронных ускорителей, дающие энергии этого диапазона, представляют собою удобный источник достаточно интенсивной радиации. Недостатком электронов является то, что по мере приближения к пороговой энергии глубина слоя, в котором возникают дефекты, уменьшается, стремясь к нулю.

Чувствительными «индикаторами» присутствия радиационных нарушений в полупроводниках являются изменения электропроводности, а в случае кремния и германия в еще большей мере — скорость объемной

рекомбинации, возрастающая вследствие появления глубоких уровней дефектов в запрещенной полосе.

Непосредственных определений пороговой энергии возникновения дефектов в кремнии по изменению электропроводности до настоящего времени не проводилось. Согласно данным Лоферского и Раппапорта [26] минимальная энергия быстрых электронов, бомбардировка которыми приводит к снижению времени жизни неравновесных носителей τ , равна 145 Кэв , чему соответствует граничная энергия смещения атомов $E_d = 12,9 \text{ эв}$. Метод определения τ в упоминаемых экспериментах состоял в измерении тока короткого замыкания J_{pn} между p - и n -областями кристалла с p — n -переходом. Ток J_{pn} возникал за счет ионизации тем же пучком быстрых электронов, под действием которого в кремнии появлялись радиационные дефекты. В условиях опытов значение J_{pn} было пропорциональным $\tau^{1/2}$. В случае достаточно высоких исходных значений τ возникновение 10^{10} — 10^{12} см^{-2} рекомбинационных центров приводит к значительному уменьшению τ , легко обнаруживаемому по падению тока J_{pn} . Однако, как будет показано далее, рекомбинационные центры, возникающие в кремнии при бомбардировке электронами, могут иметь более сложную природу, чем дефекты типа Френкеля. Вследствие этого для окончательного решения вопроса о пороговой энергии необходимо сравнение результатов опытов, проводимых разными методами. Данные о пороговой энергии на основании изменения электропроводности облученного электронами кремния были получены В. С. Вавиловым, В. М. Пацкевичем, Б. Я. Юрковым и П. Я. Глазуновым [27], которым кроме этого удалось наблюдать зависимость вероятности возникновения радиационных дефектов от взаимной ориентации кристаллографических осей образца и направления падения электронов. В опытах использовался моноэнергетический пучок электронов с энергией 500 кэв и пластины кремния вырезанные из одного и того же весьма однородного монокристалла p -типа с исходным $\rho = 160 \text{ ом} \cdot \text{см}$ таким образом, что пучок падал нормально к их поверхности вдоль осей $[111]$, $[110]$ и $[100]$. О наличии и распределении дефектов по глубине образца судили, сравнивая ме-

жду собою кривые распределения потенциала, полученные до и после бомбардировки электронами *). Контрольные измерения эффекта Холла показали, что подвижность носителей при комнатной температуре менялась настолько мало, что, предполагая дефекты, возникавшие на разных глубинах, одинаковыми, можно было считать убыль электропроводности пропорциональной их концентрации. На рис. 76 приведены зависимости удельного сопротивления ρ от глубины проникновения электронного пучка x для трех различно ориентированных монокристаллов. Максимальная глубина, на которой удавалось обнаружить возрастание удельного сопротивления, составляла примерно 0,6 мм и не зависела от ориентации кристалла, что естественно объяснить сильным рассеянием электронов по направлениям в глубине кристалла. Однако, как видно из рисунка, вблизи поверхности бомбардировка вдоль оси [111] вызывает большее возрастание удельного сопротивления, чем в случае двух других ориентаций.

Чтобы оценить значения E_d , определенное экспериментально изменение концентрации носителей с расстоянием от поверхности (т. е. зависимость — $\Delta p = f(x)$) сравнивалось с теоретическими кривыми, построенными с учетом рассеяния электронов для граничных энергий E_{\min} , равных 280 кэв **) и 145 кэв [26]. Кривые были нормализованы в точке $x = 0$, что допустимо, если предположить, что заполнение уровней дефектов вблизи поверхности и в глубине кристалла одинаково. Так как положение уровня Ферми в действительности меняется в зависимости от появления дефектов, последнее допущение приводит к некоторой ошибке. Однако из данных о спектре уровней дефектов, которые мы рассмотрим ниже, следует, что эта ошибка мала.

*) Образец имел форму прямоугольного бруска с электродами толщиной порядка 1 мк по торцам. Пропуская ток вдоль образца и проводя зондовые измерения, можно было с достаточной точностью получать данные об удельном сопротивлении ρ и его зависимости от расстояния до бомбардировавшейся электронами поверхности.

**) В ранней работе Дж. Лоферского и П. Раппапорта указывалось значение 280 кэв, замененное в [26] на 145 кэв.

Из кривых рис. 77 видно, что теоретическая кривая для 145 кэв (1) значительно лучше совпадает с данными опыта, чем кривая распределения дефектов для 280 кэв (2).

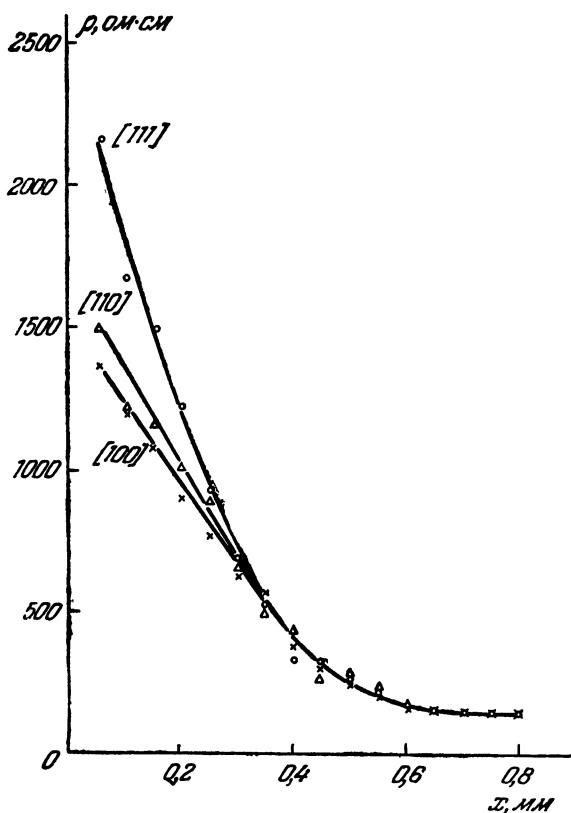


Рис. 76. Зависимости удельного сопротивления ρ от глубины проникновения электронного пучка x для трех различно ориентированных монокристаллов кремния [27].

С другой стороны, обращает на себя внимание то обстоятельство, что предсказываемая теорией для решетки типа алмаза ориентационная зависимость проявляется вблизи поверхности кристалла, где энергия электронов близка к 500 кэв, т. е. $E > 3E_{\text{min}}$, и большинство

актов рассеяния сопровождается передачей атомам импульсов под большим углом, превышающим 60° с направлением бомбардировки [111]. Поэтому приходится

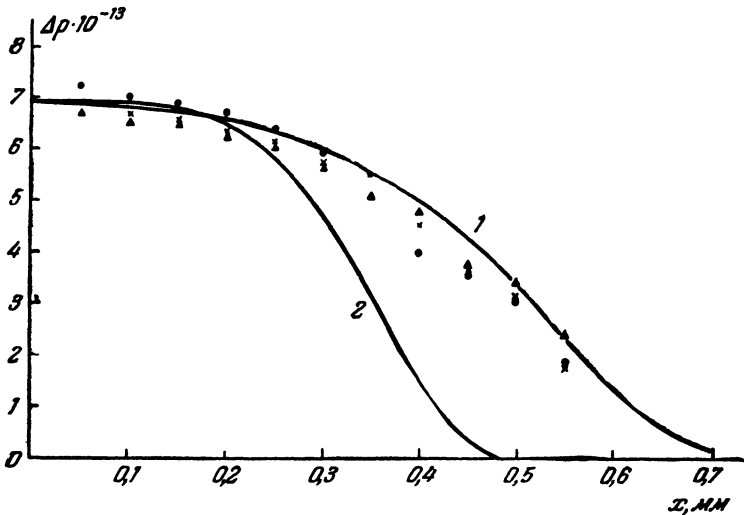


Рис. 77. Распределение концентрации дефектов по глубине в монокристаллах кремния, подвергнутых бомбардировке электронами для трех образцов рис. 76 [27].

предполагать, что актам возникновения устойчивых радиационных дефектов в кремнии соответствует первоначальное смещение атомов не вдоль оси [111], а вдоль осей [010], [001] и [100].

б) Влияние радиационных дефектов на равновесную концентрацию носителей тока

Одним из качественных выводов, который был сделан в упоминавшихся выше первоначальных исследованиях кремния, облученного большими дозами тяжелых заряженных частиц или нейтронов, было существование мелких уровней дефектов, расположенных вблизи каждой из зон. Несколько позже Вертгейм [28] исследовал действие на кремний быстрых электронов, проводя измерения температурной зависимости эффекта Холла, удельного сопротивления и времени жизни неравновесных

носителей. Из результатов его экспериментов следовало, что помимо упомянутых выше мелких уровней в запрещенной полосе возникают глубокие уровни, действующие в качестве центров захвата носителей. Подробные данные о системе энергетических уровней дефектов в кремнии, включая сюда и мелкие уровни, получил Д. Хилл [29], основным методом которого было определение относительных количеств равновесных носителей, захватываемых из зон дефектами. Для этой цели применялись образцы с исходными концентрациями носителей, различавшимися в широких пределах. Для облучения кремния применялись электроны с энергиями от 0,2 до 5,5 Мэв. Бомбардировка проводилась в вакууме, в устройстве, позволявшем поддерживать постоянную температуру образца, начиная от 10° К. Использовались небольшие интегральные потоки электронов, что позволяло сравнительно просто интерпретировать результаты, не учитывая смещения уровня Ферми в результате облучения. В результате измерений были получены данные о значениях постоянной Холла R и удельного сопротивления облученного кремния. Для носителей одного типа

$$R = \pm \frac{sr}{nq}, \quad (5.44)$$

где n — концентрация носителей. Численные коэффициенты s и r имеют значения, близкие к единице, и определяются несферичностью поверхностей постоянной энергии и типом рассеяния носителей. Согласно работе [30] для кремния n -типа $s = 0,87$; для кремния p -типа предполагалось, что $s = 1$. Значения r были взяты для невырожденного кремния из [31] и для вырожденного из [32].

Анализ данных опыта был основан на зависимости вероятности заполнения уровней дефектов от положения уровня Ферми E_F . Рассмотрим, в качестве примера, полупроводник n -типа с химическими донорами одного вида; пусть концентрация последних равна N_D , и при температуре опыта практически все они ионизованы. Пусть в результате бомбардировки возникают дефекты, концентрация которых равна N_B , имеющие единственный энергетический уровень в верхней половине запрещенной полосы на расстоянии E_B от края зоны про-

димости. До возникновения дефектов равновесная концентрация электронов $n = N_D$. После бомбардировки новое значение равновесной концентрации n' можно выразить как

$$n' = N_D - N_B \left[1 + \alpha \exp \frac{E_B - E_F}{kT} \right]^{-1}, \quad (5.45)$$

где α — отношение статистических весов незанятого состояния к занятому для рассматриваемого уровня, которое обычно предполагают равным 2 [33]. Считая, что число дефектов пропорционально интегральному потоку электронов Φ , т. е. $N_B = A_B \Phi$, можно записать выражение для относительного изменения n :

$$\frac{\Delta n}{\Phi} = \frac{n' - n}{\Phi} = A_B \left[1 + \alpha \exp \frac{E_B - E_F}{kT} \right]^{-1}, \quad (5.46)$$

где постоянная A_B , имеющая размерность $см^{-1}$, представляет собою «эффективность введения частицами дефектов в единице объема для единичного потока». Как уже указывалось выше, в случае возникновения нескольких уровней правая сторона последнего равенства будет состоять из суммы членов, каждый из которых соответствует отдельному уровню.

Возвращаясь к случаю одного уровня дефектов и рассматривая выражение для n' , можно видеть, что при изменении температуры зависимость n' от T будет представлять собою ступенчатую кривую, причем высота ступеньки соответствует концентрации дефектов N_B . При совпадении уровня Ферми с уровнем дефектов концентрация носителей будет равна $N_D - N_B(1 + \alpha)^{-1}$. В случае, если $N_B > N_D$, наклон линейного участка зависимости $(\ln n) T^{3/2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ соответствует энергии уровня E_B ; в этом случае значение α не используется при определении положения уровня.

На рис. 78 и 79 приведены данные работы [29] о значениях $-\frac{\Delta p}{\Phi}$ и $-\frac{\Delta n}{\Phi}$ для образцов кремния p - и n -типа, подвергавшихся облучению 4,5 Мэв электронами при температуре 0° С *). То обстоятельство, что наиболь-

*) В опытах Хилла изучались монокристаллы, содержавшие кислород, по-видимому, в концентрации выше $10^{17} см^{-3}$.

шие значения $-\frac{\Delta p}{\Phi}$ и $-\frac{\Delta n}{\Phi}$ наблюдаются при облучении вырожденных материалов и довольно быстро уменьшаются по мере перемещения уровня Ферми к середине запрещенной полосы, указывает на преобладание мелких

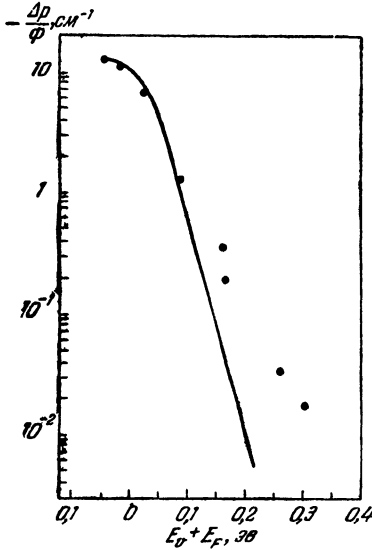


Рис. 78. Начальная эффективность удаления дырок из валентной зоны кремния p -типа, облучавшегося $4,5 \text{ Мэв}$ электронами при 0° С [29], в зависимости от положения уровня Ферми E_F .

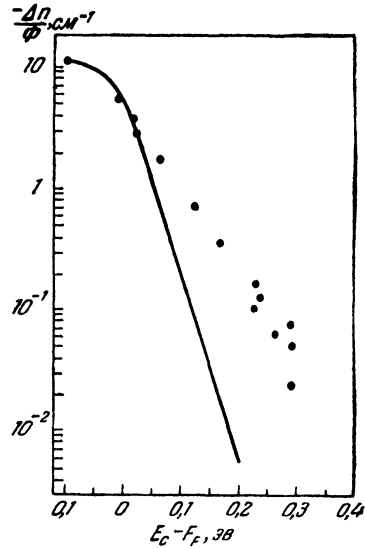


Рис. 79. Начальная эффективность удаления электронов из зоны проводимости кремния n -типа, облучавшегося $4,5 \text{ Мэв}$ электронами при 0° С [29], в зависимости от наложения уровня Ферми E_F .

уровней у радиационных дефектов. Если бы удаление носителей из зоны было обусловлено уровнями, расположенными на одной глубине, используя выражение (5.46), можно было бы получить согласие с данными опыта.

Сплошные линии на рис. 78 и 79 проведены через верхние экспериментальные точки в соответствии с выражением (5.46). Эти линии проходят намного ниже экспериментальных точек, соответствующих уровням Фер-

ми, удаленным от края зоны более, чем на $0,1 \text{ эв}$, т. е. убывание концентрации равновесных носителей во много раз превышает величины, вычисленные в предположении о существовании одних только мелких уровней дефектов. Естественно считать, что одновременно с мелкими уровнями возникают глубокие уровни, концентрации которых, однако, существенно меньше. К вопросу о положении глубоких уровней и природе дефектов, к которым они относятся, мы вернемся ниже.

Мелкие уровни дефектов согласно [29] расположены в кремнии n -типа на расстоянии $0,03 \text{ эв}$ от зоны проводимости. Эффективность введения этих уровней A_B равна 11 см^{-1} . Для кремния p -типа мелкие уровни дефектов расположены на $0,05 \text{ эв}$ от валентной зоны, и эффективность их введения составляет 13 см^{-1} .

Теоретические вычисления вероятности возникновения дефектов согласно формулам, приводившимся в начале данной главы, в предположении о $E_d = 15 \text{ эв}$, дают значение скорости введения, равное примерно 7 см^{-1} для электронов с энергиями $4,5 \text{ Мэв}$. Естественно поэтому связывать мелкие уровни вблизи зон с возникновением в кремнии дефектов типа Френкеля.

Положение более глубоких уровней дефектов определялось в работе [29], а также в других работах, например [34], по данным о температурной зависимости коэффициента Холла и проводимости. В настоящее время можно считать надежно установленными с помощью этого метода положения уровней, указанные на схеме рис. 80, где сопоставляются данные, полученные рассмотренными выше методами и иными, независимыми способами, к которым мы перейдем ниже. Значительная разница в скоростях введения разных уровней дефектов не согласуется с простейшим предположением о том, что вся система уровней связана с дефектами типа Френкеля. В последнее время было показано, что скорость введения отдельных уровней дефектов определяется не только энергией и потоком частиц, но и наличием химических примесей, в частности, кислорода и фосфора. Это привело к предположению о том, что глубокие уровни связаны с взаимодействием структурных точечных дефектов

Энергетические уровни центров, возникших в кремнии после облучения
быстрыми электронами и нейтронами

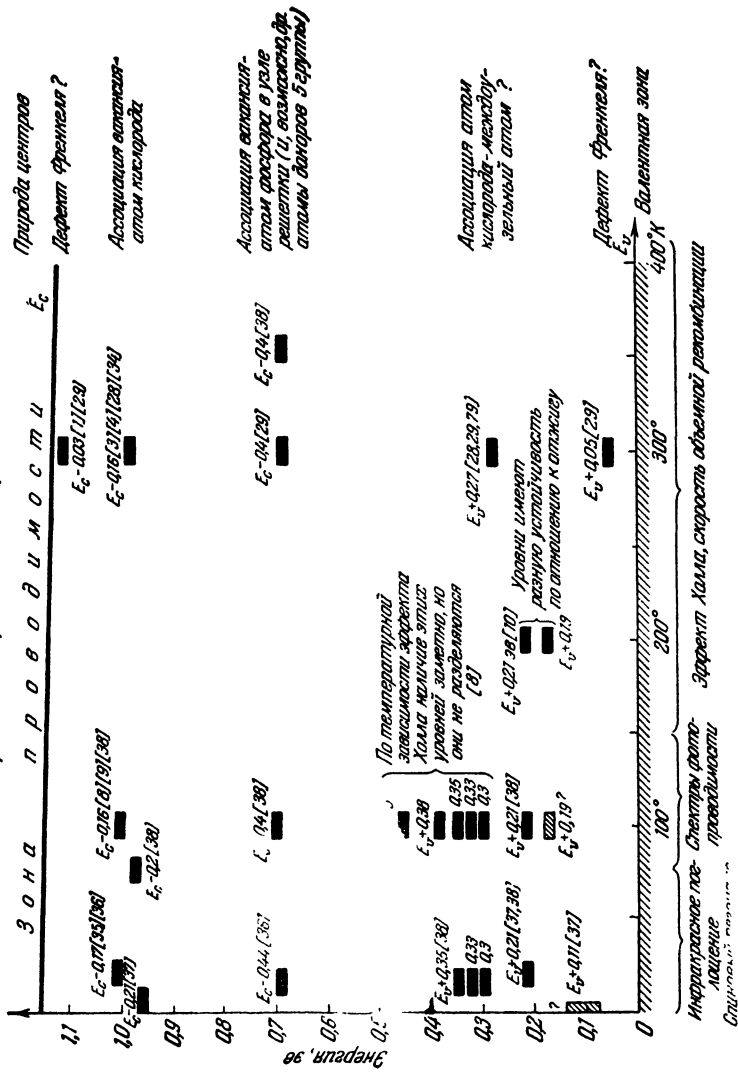


Рис. 80. Схема энергетических уровней радиационных дефектов в монокристаллах кремния.

и примесей, образующих ассоциации, характеризуемые определенными энергиями связи. Решение вопроса о природе некоторых из подобных ассоциаций было получено после привлечения метода парамагнитного (спинового) электронного резонанса для изучения кремния, подвергнутого облучению частицами высоких энергий. Так, в работе Дж. Бемского [35], исследовавшего спиновый резонанс в кремнии *n*-типа, облученном быстрыми электронами, были обнаружены линии поглощения вблизи частот 9000 *Мгц* и 24 000 *Мгц* в кристаллах, выращенных путем вытягивания из расплава в кварцевых тиглях и содержащих около 10^{18} *см*⁻³ атомов кислорода. Эти линии не обнаруживались в кристаллах кремния с концентрацией кислорода ниже 10^{17} *см*⁻³, полученных методом зонной очистки в вакууме. Поглощение не зависело от типа легирующей донорной примеси (фосфор или мышьяк). В результате подробного изучения спектра спинового резонанса, в частности, его ориентационной зависимости, и сопоставления полученных данных с данными об энергетических уровнях дефектов автором была дана модель центра, с которым связан резонанс. Эта модель, схема которой приводится на рис. 81, основана также и на данных о положении атомов кислорода, внедренных в решетку кремния (гл. 1). Согласно Бемскому, вакансия, возникающая вследствие ухода смещенного атома из узла, перемещается в область напряжения вблизи атома кислорода, занимающего положение в междоузлии. Вероятно, вакансия действует как акцепторный центр, захватывающий неспаренный электрон, что и ведет к возникновению резонансного поглощения микроволн. Уровень E_c — 16 эв, существование которого подтверждено несколькими независимыми методами, принадлежит именно этому сложному локальному центру. В работе Дж. Уоткинса и др. [36] подтверждены эти результаты и, кроме того, показано, что в кристаллах кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки в вакууме и облученных быстрыми электронами, обнаруживается максимум, принадлежащий центру с акцепторным уровнем, удаленным примерно на 0,43 эв от зоны проводимости. Резонансное поглощение наблюдается

только в тех случаях, когда уровень не заполнен электроном. Выяснено, что этот уровень принадлежит ассоциации атомов химической примеси со спином ядра,

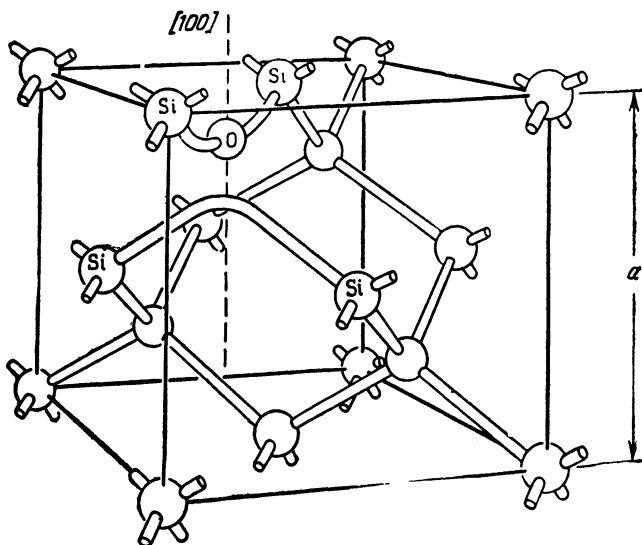


Рис. 81. Модель сложного центра, возникающего в кремнии, содержащем кислород, при электронной бомбардировке. Вакансия связана с атомом кислорода. В кремнии *n*-типа с малым удельным сопротивлением этот центр захватывает электрон.

равным $1/2$, и простого дефекта, т. е. вакансии или междоузельного атома кремния. Более вероятным представляется первое, т. е. возникновение ассоциаций подвижных вакансий с атомами примеси. Данные работы [36] представляются дополнительным подтверждением того факта, что возникновение центров с глубокими уровнями в облученном кремнии является результатом первичного акта передачи атому энергии и возникновения дефекта Френкеля с последующей миграцией точечных дефектов на расстояния, значительно превышающие междуатомные.

в) *Инфракрасное поглощение и фотопроводимость, связанные с радиационными дефектами в кремнии*

Исследование спектров инфракрасного поглощения и фотопроводимости за пределами собственной полосы поглощения позволило получить независимые данные об электронных переходах и энергетических уровнях радиационных дефектов в кремнии. Оптические методы исследования оказались удобными в значительной степени благодаря тому, что одновременно с увеличением дозы облучения и, следовательно, концентрации дефектов вследствие захвата ими носителей поглощение носителями тока резко уменьшается, облегчая обнаружение полос селективного поглощения, связанных с дефектами.

Исследования инфракрасного поглощения в облученном частицами большой энергии кремнии проводились Х. Фэнном и А. Рамдасом [37], а также в физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР [38]. Помимо возрастания прозрачности кремния обнаруженные эффекты, обусловленные возникновением радиационных нарушений, сводятся к следующему: в области длин волн, непосредственно прилегающей к краю собственной полосы, поглощение возрастает. Кроме того, в области более длинных волн возникают полосы селективного поглощения, максимумы которого при комнатной температуре расположены при 1,8 мк; 3,3 мк; 3,9—4,1 мк; 5,5 мк; 5,9—6,0 мк; 20,5 мк; 27 мк и 30,1 мк. Исследование спектров фотопроводимости показало, что в благоприятных условиях эксперимента удается наблюдать четко выраженные «ступеньки», соответствующие порогам фотоионизации, при 4,1 мк; 3,8 мк; 3,3 мк; 2,8 мк; 1,62 мк и 1,23 мк. Для интерпретации упомянутых данных оптических экспериментов во многих случаях необходимо знать не только тип проводимости исследуемого кристалла, но и положение уровня Ферми для температуры, при которой проводятся оптические измерения. Ниже будут кратко рассмотрены результаты экспериментов.

Кремний *n*-типа. Исходные монокристаллы имели удельное сопротивление 0,03—0,04 ом·см и содержали фосфор. Облучение проводилось в реакторе при температуре не выше 60°С. Как и в других работах [39, 40],

в облученном кремнии наблюдалась широкая полоса поглощения, примыкавшая к собственной полосе, с максимумом вблизи 1,8 мк. В кристаллах *n*-типа, у которых при температуре опыта уровень Ферми лежал выше $E_c - 0,16$ эв, полоса при 1,8 мк не обнаруживалась. Более слабые полосы поглощения имели максимумы в областях 3,3—3,7 мк и 5,5 мк. При температурах, близких к 100° К и ниже, все полосы поглощения сужались.

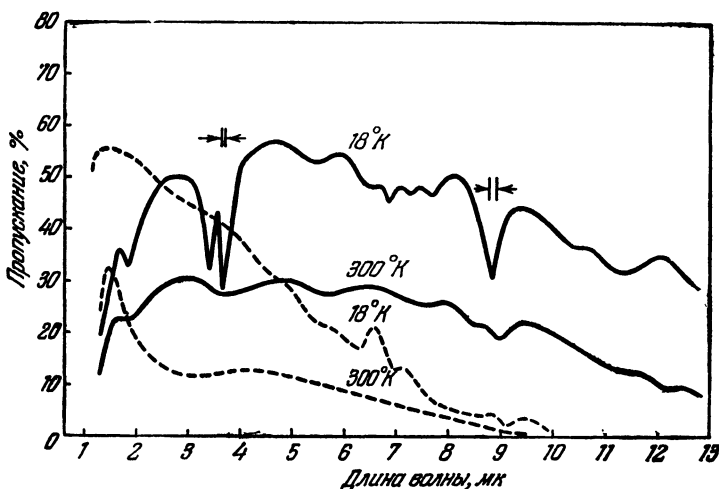


Рис. 82. Спектры пропускания кремния *n*-типа до и после облучения нейтронами [38].

Кремний *n*-типа, $\rho_0 = 0,04$ ом · см; пунктир — не облученный кремний, $d = 0,05$ см; сплошные линии — облученный потоком $\Phi = 6 \cdot 10^{17}$ н/см², толщина образца $d = 0,05$ см.

При этом полоса 1,8 мк не обнаруживала структуры, а полоса 3,7 мк расщеплялась. Согласно данным [37] подобное расщепление имеет место и для кремния *n*-типа, облученного электронами, причем при температуре 4,2° К появляются максимумы, соответствующие энергиям 0,374 эв, 0,359 эв и 0,343 эв. Проводя аналогию с расстояниями между уровнями возбужденных состояний донорных центров элементов 5 группы в кремнии, авторы [37] предполагают, что эта система полос может быть связана с возбуждением электрона, связанного

с двукратно заряженным центром, основываясь на том, что протяженность «орбит» возбужденных электронов и в этом случае достаточно велика по сравнению с постоянной решетки.

Полоса с максимумом вблизи 5,5 мк, по-видимому, связана с фотоионизацией уровня, лежащего на 0,2—0,16 эв от края зоны проводимости (см. рис. 82).

Фотопроводимость кремния *n*-типа, облученного нейтронами, также исследовалась в работе Фэна и Рамдаса [37], не обнаруживших особенностей спектра, связанных с полосой поглощения 3,3—3,7 мк, и заметивших отчетливый порог при энергиях фотонов 0,16—0,22 эв.

Кремний *p*-типа. В облученном нейтронами (а также быстрыми электронами [37]) кремнии *p*-типа, содержащем в качестве акцепторной примеси бор, также обнаруживается полоса 1,8 мк. Ее симметричная форма и другие данные указывают на то, что она, по-видимому, связана с возбуждением, а не с фотоионизацией.

Полоса с максимумом 3,9—4,1 мк обнаруживается в кремнии *p*-типа, облученном нейтронами, при условии, что уровень Ферми удален от валентной зоны не более чем на 0,25 эв.

Полоса с максимумом 5,9—6,0 мк также наблюдается в облученных кристаллах *p*-типа при условии, что уровень Ферми при температуре опыта лежит достаточно близко к валентной зоне. Наконец, полоса вблизи 20,5 мк наблюдается в кристаллах, проводимость которых в результате облучения большим интегральным потоком нейтронов стала близкой к собственной [37].

Высказано предположение, что эта полоса поглощения соответствует одной из частот оптических колебаний решетки кремния, которая в кристалле, не содержащем дефектов, не возбуждается. Действительно, энергия фотона 0,0605 эв близка к энергии рамановских фононов в кремнии, определенной в опытах по рассеянию холодных нейтронов и равной $0,063 \pm 0,013$ эв [41].

Исследование спектров и кинетики фотопроводимости, связанной с радиационными дефектами в кремнии *p*-типа, проводилось при температуре около 100°К, причем для создания дефектов использовались меньшие

потоки нейтронов или быстрых электронов, чем в экспериментах, где изучалось инфракрасное поглощение. Интегральный поток быстрых нейтронов не превышал $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [38]. Во всех случаях при измерении фотопроводимости в области за краем собственной полосы для устранения рассеянного света использовались

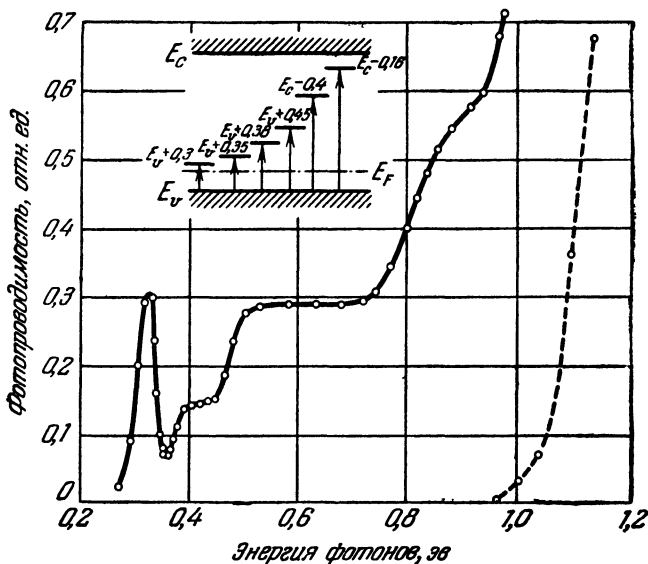


Рис. 83. Спектр фотопроводимости кристалла кремния p -типа, связанный с возникшими радиационными нарушениями [38].

достаточно толстые германиевые или кремниевые фильтры. На спектрах фотопроводимости обнаруживались отчетливо выраженные ступеньки, по положению которых (в работе [38] — по «полувысоте» ступенек) оценивались пороговые энергии фотоионизации уровней дефектов.

При изучении примесной фотопроводимости чрезвычайно важно отделить объемные эффекты от поверхностных, для чего можно использовать сравнение измерений на образцах разной толщины, а также сопоставление спектров фотопроводимости с вычисленными положениями уровня Ферми. В случае фотопроводимости

в кремнии p -типа, облученном нейтронами и электронами, изучавшейся в работе [38], имел место объемный эффект. Согласно полученным данным пороговые энергии фотоионизации уровней радиационных дефектов соответствуют (при температуре, близкой к 100°K) следующим положениям уровней:

$$\left. \begin{array}{l} E_v + 0,3 \text{ эв (4,1 мк)} \\ E_v + 0,33 \text{ эв (3,8 мк)} \\ E_v + 0,38 \text{ эв (3,3 мк)} \\ E_v + 0,45 \text{ эв (2,8 мк)} \end{array} \right\} \text{ в нижней половине} \\ \left. \begin{array}{l} E_c - 0,4 \text{ эв (1,62 мк)} \\ E_c - 0,16 \text{ эв (1,23 мк)} \end{array} \right\} \text{ в верхней половине} \\ \text{запрещенной полосы}$$

На рис. 83 показан спектр фотопроводимости кристалла кремния p -типа, облученного нейтронами, снятый в области энергий фотонов примерно до $0,2 \text{ эв}$ [42].

г) Влияние радиационных дефектов на рекомбинацию неравновесных носителей в кремнии

Как было указано выше, возникновение радиационных дефектов, имеющих глубокие энергетические уровни, приводит к возрастанию скорости объемной рекомбинации, т. е. к снижению времени жизни пар неравновесных носителей в кремнии. Это явление было использовано в работе [26] для определения пороговой энергии E_d , необходимой для возникновения рекомбинационных центров. Однако, как в этом, так и в других исследованиях, посвященных вопросам прямого преобразования энергии бета-излучения в электрическую с помощью кристаллов кремния с $p-n$ -переходами, авторы ограничивались данными зависимости времени жизни носителей от интегрального потока частиц, не определяя положения уровня и сечений захвата. Более подробные исследования, проводившиеся Г. Вертгеймом [28], а также Г. Н. Галкиным, Н. С. Рытовой и В. С. Вавиловым [34], позволили в некоторых случаях определить физические параметры доминирующих рекомбинационных центров, возникающих при облучении кремния

быстрыми электронами, гамма-лучами и нейтронами, и связать эти параметры с данными о радиационных дефектах, полученными иными методами.

Во всех упоминавшихся работах для определения параметров рекомбинационных центров использовался анализ температурной зависимости времени жизни неравновесных носителей на основе статистики Холла — Шокли — Рида для одного уровня. Было показано, что в случае, когда радиационные дефекты в кремнии создавались быстрыми электронами и гамма-лучами, рекомбинация происходила путем захвата носителей либо на уровень $E_c - 16$ эв, либо на уровень $E_v + 0,27$ эв. Число центров, имеющих эти уровни, согласно данным контрольных измерений эффекта Холла, возрастало пропорционально полному числу быстрых электронов, упавших на кристалл. Исследование подвижности носителей в облученных кристаллах показало, что, когда уровень Ферми находится выше уровня $E_c - 0,16$ эв, дефект структуры, вызывающий уменьшение подвижности, имеет единичный отрицательный заряд, причем число рассеивающих центров равно числу электронов, захваченных из зоны проводимости. Когда уровень Ферми расположен ниже уровня $E_v + 0,27$ эв, то дефект, ответственный за уменьшение подвижности, имеет единичный положительный заряд. Эти результаты можно интерпретировать, считая уровень $E_c - 0,16$ эв акцепторным, а уровень $E_v + 0,27$ эв — донорным. Однако значения сечений захвата электронов и дырок, полученные Вертгеймом для этих неравновесных носителей, потребовали использования более сложной модели. Сечения захвата электрона на уровень $E_v + 0,27$ эв ($\sigma_n = 9,5 \cdot 10^{-15}$ см², $\sigma_p = 8 \cdot 10^{-13}$ см²) соответствовали акцепторному уровню. Сечения захвата электрона и дырки для уровня $E_c - 0,16$ эв оказались равными между собой ($\sigma_n \approx \sigma_p \approx 1,8 \cdot 10^{-15}$ см²) и по порядку величины соответствовали нейтральному атому. Чтобы согласовать значения сечений захвата с полученными в той же работе данными об изменении подвижности и концентрации равновесных носителей в облученном электронами кремнии, автор предположил, что дефекты, ответственные за изменение подвижности, представляют собой дефекты Френкеля.

При этом учитывалось, что захватывать электроны может не только акцептор, но и донор, если имеется акцепторный уровень, расположенный ниже уровня донора. Аналогично этому захват дырок может производиться как обычным донором, так и акцепторным уровнем с расположенными выше него уровнями донора. Тогда, согласно Вертгейму, изменение подвижности дырок в кремнии p -типа может быть обусловлено их рассеянием на полном заряде «далеких» пар (дефектов Френкеля), т. е. вакансий и междоузельных атомов, разделенных не менее чем на 50 \AA ; уровень $E_v + 0,27 \text{ эв}$ принадлежит акцепторному центру пары и вместе с уровнем ее донорного центра, расположенным вблизи зоны проводимости, служит в кремнии p -типа уровнем захвата дырок. Рассеяние электронов, определяющее изменение их подвижности в облученном кремнии n -типа, согласно этой модели, обусловлено зарядом «близких» пар (расстояние между центрами по оценке Вертгейма около $2,5 \text{ \AA}$), донорный центр которых с уровнем $E_c - 0,16 \text{ эв}$ в комбинации с акцепторным уровнем, лежащим вблизи валентной зоны, захватывает электроны из зоны проводимости. Согласно сказанному, в каждом случае дефект Френкеля имеет как глубокий уровень, так и мелкий уровень, близкий к краю одной из зон. Мелкие уровни, вероятно действительно принадлежащие дефектам Френкеля, были обнаружены в работе [29]; однако оказалось, что концентрации центров с глубокими уровнями значительно меньше концентраций центров с мелкими уровнями. Кроме того, данные работ [29] и [28], относящиеся к изменениям подвижности в результате облучения, не согласуются друг с другом. Результаты работы [34] показали, что при облучении электронами кремния n -типа с удельным сопротивлением около $5 \text{ ом}\cdot\text{см}$, содержащего помимо донорной примеси (фосфора) растворенный кислород, доминирующим рекомбинационным уровнем в области температур $200^\circ\text{—}400^\circ\text{ К}$ является уровень $E_c - 0,16 \text{ эв}$. В этой работе был применен метод определения времени жизни, предложенный С. Г. Калашниковым и Н. А. Пениным [43], основанный на изменении параметров $p - n$ -перехода, определяемых временем жизни носителей вблизи перехода, в зависимости от частоты

Таблица 10
Энергетические уровни радиационных нарушений в кремнии *)

Положение уровня, эв	Тип центра	Вид излучения	Скорость введения уровня, с.к ⁻¹	Метод эксперимента	Сечения захвата и температуры, при которых они определены	Литература **)
$E_c - 0,03$	$\bar{\square}$	e (4,5 Мэв)	11	З		[1] D. Hill, Phys. Rev. 114, 1414 (1959)
$E_c - 0,025$	$\bar{\square}$	d (9,6 Мэв)	670	З		[2] T. Longo, K. Lark-Horovitz Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II 2, 157 (1957)
	$\bar{\square}$	γ (Co ⁶⁰)	~0,001	Х		[3] Sonder, L. Templeton, J. Appl. Phys. 31, 1279 (1960)
	\oplus	e (0,7 Мэв)	0,18	Х, Р	$\sigma_{n,p} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (300° К)	[4] G. Wertheim, Phys. Rev. 105, 1730 (1957), Phys. Rev. 110, 1272 (1958)
	$\bar{\square}$	e (1,0 Мэв)	—	Ф		[5] В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, ЖФТТ 3, 2455 (1961)
	$\bar{\square}$	e (4,5 Мэв)	0,5	Х		[1] G. Bemski, J. Appl. Phys. 30, 1195 (1959)
	$\bar{\square}$	e (0,5 Мэв)	—	С		[7] G. Wotkins, J. Corbett, R. Wolker, J. Appl. Phys. 30, 1198 (1959)
$E_c - 0,16$ (0,17)	\ominus	e (1,5 Мэв)	—	С		[8] C. Klein, J. Appl. Phys. 30, 1222 (1959)
	\ominus	n (реактор)	—	Х		[9] Г. Н. Галкин, Н. С. Рытова, В. С. Вавилов, ЖФТТ 2, 9 (1960)
	\ominus	e (Sr ⁹⁰ — Y ⁹⁰)	—	Х Р	$\sigma_p = 4 \cdot 10^{-14}$; $\sigma_n = 1 \cdot 10^{-15}$ (300° К)	

$E_c - 0,21$	\ominus	Co^{60}	P	$\sigma_p = 2,5 \cdot 10^{-14}$, $\sigma_n = 0,8 \cdot 10^{-16}$ (300° K)	[10] Г. Н. Галкин, ЖФТТ 3, 630 [1961] [11] H. Fan, A. Ramdas, J. Appl. Phys. 30, 1195 (1959) [1]
$E_c - 0,40$	$\boxed{-}$	n, e e (4,5 Мэв) e (0,7 Мэв) e (1,0 Мэв) e (1,0 Мэв) n (деление урана)	3, X X, C Ф P		[7] [5] [12] G. Wertheim, J. Appl. Phys. 30, 1166 (1959)
Уровни вблизи середины запрещенной полосы $E_v + 0,45$		e (1,0 Мэв) n (реактор)	X, Ф	$\sigma_p \approx 10^{-17}$ (100° K)	[5] [13] А. Ф. Плотников, В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, ЖФТТ III, 3253 (1961)
$E_v + 0,38$		e (1,0 Мэв) n (реактор)	Ф	$\sigma_p \approx 5 \cdot 10^{-17}$ (100° K)	[5] [13]
$E_v + 0,33$		e (1,0 Мэв) n (деление урана)	P		[14] G. Wertheim, J. Appl. Phys. 30, 1166 (1959)
Уровни вблизи середины запрещенной полосы $E_v + 0,45$		e (1,0 Мэв) n (реактор)	X, Ф X, Ф	$\sigma_p \approx 10^{-17}$ (100° K)	[5] [15] А. Ф. Плотников, В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, ЖФТТ III, 3253 (1961)
$E_v + 0,38$		e (1,0 Мэв) n (реактор)	Ф	$\sigma_p \approx 5 \cdot 10^{-17}$ (100° K)	[5] [15]
$E_v + 0,33$		e (1,0 Мэв) n (реактор)	Ф Ф		[13]
$E_v + 0,31$	$\boxplus \ominus$	n (реактор)	Ф	$\sigma_p = 8 \cdot 10^{-18}$;	[8]
$E_v + 0,30$		n (реактор) e (0,7 Мэв)	X, P X, P	$\sigma_n = 9,5 \cdot 10^{-16}$ (300° K)	[4], [14]

Продолжение табл. 10

Положение Уровня, эв	Тип центра	Вид излучения	Скор- рость введе- ния уровня, с.ж^{-1}	Метод экспе- римен- та	Сечения захвата и темпе- ратуры, при которых они определены	Литература **)
$E_v + 0,27$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	e (4,5 Мэв) e (0,7 Мэв) n (реактор)	0,3 0,05	З, Х Х, Ф, Р	$\sigma_p = 3 \cdot 10^{-14}$ (100° К)	[1]
$E_v + 0,21$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	e (1,0 Мэв) e (1,0 Мэв)	0,03	Х, Ф		[5] [13] [5] [4]
$E_v + 0,19$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	e (1,0 Мэв)	0,007	Х, Ф		[16] В. С. Вавилов, В. М. Ма- ловецкая, Г. Н. Галкин, А. Ф. Плотников, ФТТ 4, 1969 (1962)
$E_v + 0,16$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	n (реактор)	0,35	Х		[8]
$E_v + 0,05$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	e (4,5 Мэв)	13	З		[1]
$E_v + 0,06$	$\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \end{array}$	d (9,6 Мэв) n (реактор)	750 <0,65	З Х		[2] [8]

*) Принятые в таблице обозначения и сокращения: \square — захват электронов, \oplus — захват дырок, \ominus — акцептор, \oplus — донор. Вид излучения: γ — гамма-лучи, e — электроны, d — дейтроны, n — нейтроны. Искованные экспериментальные методы: З — захват носителей, Х — температурная зависимость эффекта Холла, Р — температурная зависимость скорости объемной рекомбинации неравновесных носителей, О — инфракрасное поглощение и эффект Холла, Ф — спектры фотопроводимости, С — спиновый электронный резонанс и эффект Холла.

***) Номера ссылок относятся только к данной таблице.

приложенного переменного напряжения. Результаты экспериментов, проводившихся с кристаллами кремния, облученными электронами (бета-частицами препарата $\text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$ со средней энергией, близкой к 1 Мэв) и гамма-лучами Co^{60} , совпали друг с другом.

В отличие от результатов Вертгейма, сечения захвата носителей уровнем $E_c - 0,16$ эв оказались неодинаковыми и равными: $\sigma_p = 4 \cdot 10^{-14}$ см², $\sigma_n = 1 \cdot 10^{-15}$ см². Отсюда следует, что уровень рекомбинационного захвата является акцепторным. Полученные данные не допускают использования гипотезы о «близкой паре» атома в междоузлии и вакансии. С другой стороны, вывод об акцепторной природе уровня $E_c - 0,16$ эв находится в согласии с упоминавшимися выше результатами исследования облученного кремния методом спинового резонанса [35, 36], согласно которым рассматриваемый уровень захвата обусловлен не изолированной вакансией или междоузельным атомом, а ассоциацией вакансии с атомом кислорода.

Исследование рекомбинации неравновесных носителей в кремнии, облученном быстрыми нейтронами в реакторе [44], показало, что в этих кристаллах доминирующие уровни находятся вблизи середины запрещенной полосы; это резко отличается от проводившихся выше данных, относящихся к облучению электронами и гамма-лучами. По мнению автора (главным образом, на основании сильной зависимости времени жизни от уровня инъекции), можно предполагать, что глубина уровней различна. Детального анализа рекомбинационного захвата в работе не дано. Имеются также данные, основанные на изменении параметров кремниевых триодов, облучавшихся в реакторе [45]. В последней работе положения уровней рекомбинации и их параметры не определялись. Указывается лишь зависимость времени жизни в базовой области триодов τ от интегрального потока нейтронов Φ . Для кремния *n*-типа эта эмпирическая зависимость имеет вид $\tau = [3 \cdot 10^6 \Phi^{-1}]$ сек, для *p*-типа $\tau = [2 \cdot 10^6 \Phi^{-1}]$ сек. Эти результаты дают значения τ , примерно на порядок превышающие данные Вертгейма. К сожалению, во многих из экспериментов, проводившихся в реакторах без специальных предосторож-

ностей, не учитывался нагрев кристаллов и связанная с этим возможность отжига радиационных нарушений структуры.

В настоящее время преждевременно говорить о детальном количественном описании, которое позволило бы связать имеющиеся данные о свойствах радиационных дефектов в кремнии в единую систему. Главной причиной возникающих затруднений представляется то, что реальная система нарушений структуры определяется не только первичным процессом передачи энергии и импульса атомам кремния, но и взаимодействием вакансий и междоузельных атомов с примесями. Однако, как показывают данные, приведенные на схеме уровней радиационных нарушений (рис. 80), между положениями, определенными независимыми методами, существует удовлетворительное соответствие. Интересным обстоятельством является хорошее совпадение друг с другом данных об уровнях, возникающих при облучении кремния нейтронами в реакторе и быстрыми электронами, что, по-видимому, свидетельствует о достаточном удалении друг от друга дефектов внутри групп, возникающих под действием нейтронов. Единственной работой, результаты которой не согласуются с этим утверждением, является [44]. В таблице 10 приводятся, в дополнение к рис. 80, данные различных авторов о положении уровней радиационных нарушений в запрещенной полосе.

§ 29. Радиационные дефекты в монокристаллах германия

Несмотря на то, что исследованию радиационных дефектов в кристаллах германия уделялось довольно большое внимание, вопрос об их физической природе, устойчивости и положениях локальных уровней далеко не выяснен. В отличие от экспериментов с кремнием, где много интересных данных было получено с помощью оптических методов и наблюдений электронного резонанса, в случае германия в основном изучались изменения концентрации носителей, а также рекомбинации через уров-

ни дефектов. Воспроизводимые результаты удавалось получить в первую очередь для кристаллов n -типа; в случае бомбардировки кристаллов p -типа изменения физических свойств обычно оказывались неустойчивыми, так как процесс восстановления дефектов шел уже при температурах порядка 300°K (а иногда и более низких) достаточно интенсивно. Первым экспериментальным фактом, выясненным в опытах по облучению германия, было то обстоятельство, что в кристаллах n -типа после облучения равновесная концентрация электронов всегда убывает, и при достаточно большой интегральной дозе в кристалле начинает преобладать дырочная электропроводность. Это обстоятельство было использовано для создания p — n -переходов в кристаллах германия.

а) Зависимость вероятности возникновения радиационных дефектов от энергии, передаваемой атомам при бомбардировке электронами

Эксперименты по бомбардировке быстрыми электронами полупроводников с целью обнаружить «порог» возникновения радиационных нарушений были впервые проведены с кристаллами германия в 1950 г. [4]. Появление радиационных дефектов в этой работе регистрировалось по данным об изменении равновесной электропроводности сравнительно толстых (0,5 мм) пластинок германия n -типа, подвергавшихся облучению моноэнергетическими электронами при температуре 78°K . В этой работе указано значение пороговой энергии электронов $E_{\text{min}} = 630 \text{ кэв}$, чему соответствует $E_d = 30 \text{ эв}$. Вслед за упомянутой работой Дж. Лоферским и П. Раппапортом [80] были проведены эксперименты по облучению кристаллов германия n -типа электронами различных энергий в области от 0,3 до 1 Мэв. Наличие радиационных нарушений обнаруживалось на основании данных о снижении времени жизни неравновесных носителей. В условиях экспериментов последних авторов ток короткого замыкания во внешней цепи облучаемого кристалла с p — n -переходом был пропорционален $\tau^{1/2}$.

В хороших монокристаллах германия время жизни неравновесных носителей определяется рекомбинационными центрами, концентрация которых не превышает 10^{10} — 10^{12} см^{-3} . Появление радиационных дефектов концентрации 10^{12} см^{-3} , имеющих уровни рекомбинационного захвата, при условии, что их сечения захвата и сечения захвата существовавших (исходных) центров близки друг к другу, снизит время жизни примерно вдвое, в то время как концентрация равновесных носителей изменится лишь на 10^{12} см^{-3} . Вначале этим методом было получено значение E_{min} , равное 500 кэв , позднее, в 1958 г. [26], теми же авторами было указано новое значение, составляющее 360 кэв (т. е. $E_d = 14,5$ эв). В работе, выполненной в 1955 г. в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР [46], была сделана попытка, помимо определения порога возникновения дефектов Френкеля в германии n -типа, проследить за изменением относительной концентрации дефектов при энергиях электронов выше пороговой. По данным серии измерений удельного сопротивления, проводившихся на тонких (50 $\mu\text{к}$) монокристаллических пластинках Ge n -типа, подвергнутых бомбардировке моноэнергетическими электронами на ускорителе, была построена кривая зависимости поперечного сечения возникновения дефектов от энергии быстрых электронов (рис. 67). При этом использовалось предположение о том, что в исследовавшихся образцах ($\rho < 25$ $\text{ом} \cdot \text{см}$) при 300° К каждый дефект захватывает один электрон из зоны проводимости. Оказалось, что экспериментальные точки лежат значительно ниже теоретической кривой, что могло быть объяснено как малым заполнением уровней захвата, положение которых не определялось независимыми методами, так и особенностями истинного процесса возникновения дефектов в сравнении с простой теорией. По данным указанных измерений пороговая энергия была принята равной 0,5 Мэв ; впоследствии В. Браун и В. Аугустинык [12], а также, независимо от них, Л. С. Смирнов и П. Я. Глазунов [13], проводившие тщательные измерения, пришли к выводу о том, что пороговая энергия близка к 360—380 кэв . Браун и Аугустинык устано-

вили, что при энергиях вблизи пороговой (в области 370—420 кэв) имеет место бóльшая вероятность возникновения дефектов в случае падения электронов вдоль оси [111], чем при других ориентациях образца. Разница между вероятностями для направлений [111] и [110] достигает 40% при $E = 420$ кэв. Однако, в противоположность тому, чего можно было бы ожидать в соответствии с теорией, при приближении энергии E к «порогу» ориентационный эффект также уменьшается. Более того, слабые изменения концентрации носителей имеют место даже при энергиях падающих электронов, значительно меньших «пороговой».

Обнаруженный эффект является объемным, однако до настоящего времени не выяснено, не связан ли этот остаточный эффект с более слабо связанными атомами в кристалле вблизи дислокаций или примесями.

В опытах, описанных в [12], [46] (так же как и в упоминавшейся работе советских авторов), было установлено, что концентрации центров захвата носителей, обусловленных дефектами, при энергиях электронов выше пороговой оказываются значительно меньшими вычисленных согласно простой теории о существовании порога E_{min} и единичной вероятности образования устойчивого дефекта при $E_A > E_d$. В работе приводится полуэмпирическая кривая, хорошо описывающая данные опыта и построенная в предположении о том, что при $E_A > 60$ эв дефект всегда стабилен, и о плавном возрастании вероятности «стабилизации» дефекта при $15 \text{ эв} < E_A < 60 \text{ эв}$ [12]. Сравнение изменений концентрации носителей в результате бомбардировки электронами при разных температурах показало, что, вообще говоря, в области температур ниже 300°K число дефектов уменьшается с уменьшением температуры, при прочих равных условиях. Этот эффект, вполне аналогичный наблюдавшемуся в кремнии, по мнению Вертгейма [45] может быть обусловлен тем, что «близкие пары Френкеля», возникающие в первоначальный момент, нестабильны, причем энергия активации, необходимая для исчезновения дефекта, несколько меньше минимальной энергии, необходимой для дальнейшего разделения вакансии и междоузельного атома.

б) Энергетические уровни радиационных дефектов в германии и влияние дефектов на рекомбинацию неравновесных носителей

Методы определения положения уровней дефектов, которыми пользуются при изучении облученного германия, в основе своей аналогичны рассмотренным выше в разделе, посвященном кремнию.

При сравнении друг с другом результатов опытов, проведенных с использованием быстрых нейтронов, с одной стороны, и электронов и гамма-лучей — с другой, было выяснено, что системы возникающих уровней различаются. Наиболее вероятным объяснением этого факта представляется взаимодействие дефектов внутри тесных групп или скоплений в первом случае, не имеющее места в кристаллах, облученных гамма-лучами и электронами.

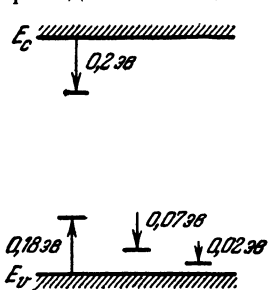


Рис. 84. Система энергетических уровней дефектов, возникающих в германии при бомбардировке быстрыми нейтронами [47].

Система энергетических уровней, возникающих при бомбардировке быстрыми нейтронами в германии, изображена на рис. 84 [47] *).

Те же авторы изучали рекомбинацию неравновесных носителей при различной концентрации дефектов и температуре. Согласно их интерпретации, рекомбинационный уровень лежит на 0,23 эв ниже зоны проводимости. Измерения проводились на однородных брусках германия, в которые носители инжектировались с поверхностно-барьерного контакта. Сечение захвата дырок на ре-

*) В известном обзоре К. Ларк-Горовица и Г. Фэна [24] приводится более сложная система уровней, положение которых частично определялось по данным о фотопроводимости. Однако впоследствии Спир [48] показал, что некоторые из этих уровней принадлежат не радиационным дефектам в объеме, а примесным центрам на поверхности германия. Мы ограничиваемся данными о глубоких уровнях, заведомо связанных с радиационными дефектами в объеме монокристаллов германия.

комбинационный уровень оказалось близким к $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

Аналогичные эксперименты, с использованием германиевых триодов типа *p-n-p*, облученных в реакторе, были проведены Мессенджером [49], согласно результатам которого сечение захвата дырок близко к 10^{-15} см^2 , а сечение захвата электронов — к $4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Авторы [49] также считают, что уровень лежит в верхней половине запрещенной полосы, на 0,23 эв от зоны проводимости. Небольшая разница между сечениями захвата носителей разного знака позволяет считать, что уровень $E_c - 0,23 \text{ эв}$ не связан с переходами между однократно и двукратно заряженными состояниями центра.

В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, А. В. Спицын и М. В. Чукичев [50] исследовали рекомбинацию в германии *n*-типа, облученном моноэнергетическими 14 Мэв нейтронами в отсутствии гамма-фона. Согласно данным этой работы (см. также [51]) уровень рекомбинационных центров, возникающих при бомбардировке, лежит в верхней половине запрещенной полосы, и максимальное возможное сечение захвата дырок составляет около 10^{-15} см^2 .

О. Кертис и Дж. Клеланд [52], также проводившие эксперимент с моноэнергетическими 14 Мэв нейтронами, пришли к выводу о том, что доминирующий рекомбинационный уровень дефектов близок к середине запрещенной полосы, и центр имеет акцепторную природу. Этот результат расходится с данными остальных работ. Согласно данным работы [53] уровень $E_c - 0,23 \text{ эв}$ определяет основные рекомбинационные переходы и в германии *p*-типа, причем предполагается, что этот уровень принадлежит дефекту, имеющему более глубокий уровень в нижней половине запрещенной полосы. Благодаря этому перемещение уровня Ферми через положение, соответствующее нижнему уровню, может оказать сильное влияние на скорость рекомбинации, как и в других случаях многозарядных центров (напр., никель в германии) [54]. В случае, когда уровень Ферми лежит на несколько kT ниже первого (нижнего) уровня дефекта, уровень $E_c - 0,23 \text{ эв}$ отсутствует и таким образом время жизни в кристаллах *p*-типа при низких

температурах значительно больше, чем если его вычислять с помощью обычных формул, полагая, что уровень $E_c - 0,23$ эв всегда существует.

С помощью предположения о том, что дефект представляет собою многозарядный центр, данные о сечениях захвата в облученном нейтронами германии n - и p -типа могут быть согласованы [45].

В работе Р. Хасигути и др. [55], изучавших влияние бомбардировки дейтронами на время жизни носителей в германии, нет данных о положении возникающих уровней и их результаты трудно сравнивать с другими данными.

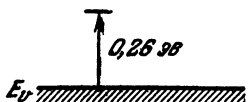
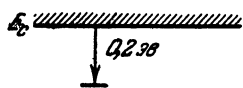


Рис. 85. Система глубоких энергетических уровней дефектов, возникающих в германии, облученном гамма-лучами Co^{60} (1,17 и 1,38 Мэв) [56].

Положения уровней, определенные по данным об эффекте Холла и из рекомбинационных экспериментов, хорошо согласуются друг с другом. С другой стороны, эффективность или «скорость» введения дефектов при нейтронной бомбардировке в разных работах сильно различается, что, вероятно, обусловлено малой точностью в определении интегральной дозы, а также вероятными ошибками в оценке температурного режима при облучении в реакторе.

Ниже мы рассмотрим последствия бомбардировки электронами и γ -облучения германия. На рис. 85 дана схема глубоких энергетических уровней дефектов, возникающих в германии под действием гамма-лучей [56].

Очевидно, что электронная бомбардировка должна приводить к возникновению той же системы уровней.

Согласно опытам Кертиса и др. [53], доминирующим рекомбинационным уровнем является верхний из уровней: $E_c - 0,20$ эв. Положение этого уровня почти совпадает с уровнем дефектов, возникающих под действием нейтронов, однако сечение захвата дырок составляет всего $4 \cdot 10^{-16}$ см², т. е. на порядок величины меньше, чем в случае нейтронной бомбардировки. Исследования рекомбинации в облученном германии p -типа заставили

авторов [53] предполагать, что уровень $E_c - 0,20$ эв представляет собой верхний уровень дефекта, которому соответствует еще один, более глубокий уровень. Разница в сечении захвата может быть связана с взаимодействием отдельных дефектов внутри их скопления (для случая нейтронного облучения); в случае электронного или гамма-облучения этот эффект не должен иметь места. Согласно оценке сечения захвата дырок, данной в работе [57], оно близко к 10^{-16} см². Позднее, в результате тщательных измерений температурной зависимости времени жизни в германии *n*-типа, облученном электронами, Л. Г. Шарендо и Л. С. Смирнов [58] пришли к выводу о том, что доминирует рекомбинационный захват на уровень $E_v + 0,26$ эв; согласно их данным, сечение захвата дырок близко к $6 \cdot 10^{-15}$ см², что указывает на акцепторную природу центра. П. Барюш [59], использовавший облучение германия 2 Мэв электронами, пришел к выводу о том, что рекомбинационный уровень расположен вблизи $E_c - 0,18$ эв. С. М. Рывкин, Р. Ю. Хансеров и И. Д. Ярошецкий [60], исследовавшие примесную фотопроводимость, связанную с радиационными дефектами в германии *n*-типа, облученном гамма-лучами, установили, что энергия фотоионизации двух уровней дефектов соответствует их положениям вблизи $E_c - 0,2$ эв и $E_v + 0,26$ эв.

Данные об энергиях электронных переходов через уровни радиационных дефектов были получены также в результате изучения спектров рекомбинационного излучения германия *n*-типа, облученного электронами [61].

Энергии фотонов, излучавшихся в примесной полосе облученного германия, соответствуют удалению уровней от одной из зон на $0,20 \div 0,25$ эв. Положение основных уровней радиационных дефектов в германии *n*-типа достаточно надежно установлено, однако вопрос о природе центров, которым они принадлежат, еще нуждается в выяснении.

При достаточно низких температурах, начиная с 230° К, в германии *n*-типа с радиационными дефектами наблюдается захват дырок ловушками. Согласно

исследованиям Шульмана [62], уровни захвата дырок лежат вблизи $E_v + 0,28 \text{ эв}$; сечение захвата при 200° К близко к $6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и экспоненциально зависит от температуры с энергией активации $\Delta E \approx 0,05 \text{ эв}$.

§ 30. Радиационные дефекты в полупроводниковых соединениях

В связи с широкими перспективами практического применения полупроводниковых соединений, вопрос о действии жесткой радиации на эти вещества представляется очень важным. Теоретический анализ возможных случаев возникновения точечных дефектов в этих кристаллах значительно более сложен, чем в одноатомных веществах. Например, в бинарном соединении со структурой цинковой обманки в результате смещения или замещения атомов могут возникать точечные дефекты восьми типов: два типа вакансий, 4 типа междоузельных атомов (междоузельный атом может быть в одном случае окружен подобными ему атомами, в другом случае — атомами второго элемента) и, наконец, два типа дефектов, возникающих вследствие замещения.

Трудности анализа явлений заставляют в настоящее время подходить к вопросу о радиационных нарушениях в полупроводниковых соединениях феноменологически, исходя из результатов применения методов исследования, рассмотренных выше. Определяя изменения равновесной концентрации носителей, удаляющихся из той или другой зоны в результате захвата уровнями радиационных дефектов, можно получить сведения о концентрации дефектов и положении принадлежащих им уровней захвата. Для первоначальных оценок особенно удобно использовать вырожденные или почти вырожденные образцы. Например, если концентрация носителей в материале n -типа в результате облучения уменьшается, из этого следует, что радиационные дефекты имеют преимущественно акцепторные уровни. Подобным же образом уменьшение концентрации дырок в материале p -типа указывает на возникновение донорных центров. Экспериментальные данные показывают, что под действием жестких излучений во всех изучавшихся полу-

проводниках возникают как донорные, так и акцепторные центры. По мере возрастания числа радиационных нарушений до значений, сильно превосходящих исходные

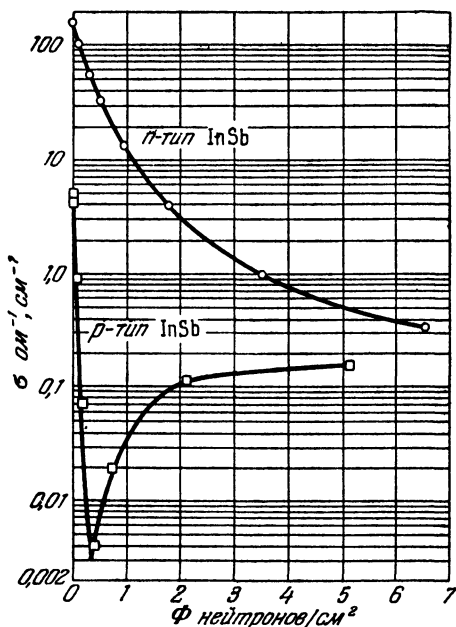


Рис. 86. Изменение электропроводности антимонида индия InSb, облученного нейтронами в реакторе. Бомбардировка проводилась при комнатной температуре, а измерения — при 77° К [63].

концентрации химических примесей равновесная концентрация носителей и связанное с ней положение уровня Ферми приближаются к предельным значениям (насыщение). Эти предельные значения определяются системой возникающих энергетических уровней радиационных нарушений.

Изменение электропроводности антимонида индия под действием облучения быстрыми нейтронами исследовалось в работе Дж. Клеланда и Дж. Кроуфорда [63]. На рис. 86 приведены их результаты, относящиеся

к InSb *n*- и *p*-типа. На кривых отчетливо видно, что вначале в каждом из случаев электропроводность σ резко падает (в основном вследствие уменьшения концентрации носителей). Облучение кристаллов *n*-типа сопровождается монотонным уменьшением электропроводности, в то время как в кристаллах *p*-типа меняется тип проводимости, после чего обе кривые стремятся к предельному значению σ , лежащему при 77°К вблизи $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Интерпретация данных облучения InSb нейтронами осложняется возникновением донорных центров в результате ядерной реакции; однако есть основания считать, что и в отсутствие этих центров переход в *n*-тип должен иметь место, хотя устанавливаемая при большой концентрации дефектов электропроводность должна быть несколько меньше наблюдавшейся.

Выяснено, что системы энергетических уровней дефектов, возникающих в InSb при бомбардировке электронами, сильно различаются в зависимости от температуры, при которой проводится облучение. Весьма вероятно, что это же имеет место и в случае нейтронного облучения, однако, насколько известно, опыты по облучению InSb нейтронами при низких температурах еще не проводились.

Данные о действии нейтронного облучения в реакторе на кристаллы GaAs *n*-типа, опубликованные в [64], указывают на то, что в этом полупроводнике, при значительных концентрациях дефектов, концентрация носителей резко падает, приближаясь к значению, характерному для собственной проводимости.

В экспериментах по облучению кристаллов AlSb было обнаружено аналогичное явление, которое заметно при условии, что поверхностный слой облученных кристаллов удаляется (например, путем пескоструйной обработки).

Приблизительные значения относительных изменений концентрации носителей в некоторых из полупроводниковых соединений, облученных быстрыми нейтронами при температурах, близких к комнатной, приведены в табл. 11 (данные работы [64]).

Таблица 11

Вещество	Образцы	Образцы	Тип проводимости после облучения большим потоком	Средняя масса атомов	Концентрация носителей до облучения, $см^{-3}$
	n -типа $\frac{\Delta n}{\Delta \Phi}$, $см^{-1}$ (в начале облучения)	p -типа $\frac{\Delta p}{\Delta \Phi}$, $см^{-1}$			
SiC	2	—	—	20	10^{18}
SiC	—	5	собственная	28	10^{16}
GaAs	4	—	собственная	72	10^{16}
InP	5	—	—	73	10^{16}
Ge	3	3	—	73	10^{16}
AlSb	6	4,5	—	75	$10^{15}—10^{17}$
GaSb	3	0,4	—	86	10^{17}
CdTe	—	1	—	120	10^{16}

Обращает на себя внимание, что значения $-\frac{\Delta n}{\Delta \Phi}$ и $-\frac{\Delta p}{\Delta \Phi}$ имеют одинаковый порядок величины в разных соединениях, и, кроме того, результаты для одноатомных полупроводников и соединений не сильно различаются. Последнее обстоятельство можно считать аргументом в пользу того, что число столкновений с замещением не преобладает значительно над числом столкновений, сопровождаемых возникновением обычных дефектов.

Согласно данным работы [65] в арсениде индия InAs, в отличие от многих других полупроводниковых соединений, концентрация электронов в зоне проводимости возрастает с увеличением дозы как в случае нейтронной бомбардировки, так и при облучении электронами. Это имеет место даже при облучении вырожденных образцов n -типа. Упомянутые выше результаты могут быть полезными в ходе дальнейших исследований и в практике, но не содержат сведений об энергетических уровнях радиационных дефектов. Такие сведения в настоящее время имеются лишь для антимонида индия, облученного 4,5 Мэв электронами [66]. Приводимые ниже данные, полученные Окерманом, относятся к радиационным нарушениям, отжиг которых имеет место уже при температурах до 300° К.

Данные о температурной зависимости концентрации электронов в кристаллах n -типа не удается интерпретиро-

вать с помощью системы дискретных уровней. Наиболее вероятным представляется существование уровней разной глубины, группирующихся в области от $E_c - 0,04$ эв до $E_c - 0,1$ эв. Обращает на себя внимание то, что согласно [66], облучение электронами образцов InSb n -типа при достаточно больших дозах переводит эти образцы в p -тип, т. е. окончательный эффект противоположен наблюдавшемуся при бомбардировке нейтронами при $T \approx 300^\circ \text{K}$. Природа возникающих в облученном InSb локальных центров и влияние на них примесей не изучены. Некоторые данные об отжиге радиационных дефектов в InSb и других соединениях приведены в работе Окермана [66]. Однако, с нашей точки зрения, их следует рассматривать как предварительные.

§ 31. Отжиг радиационных дефектов в полупроводниках

Кристалл, в котором существуют радиационные дефекты, представляет собою неустойчивую систему и, вообще говоря, с течением времени при температуре, отличной от нуля, должен приближаться к устойчивому состоянию, т. е. число дефектов должно уменьшаться. Экспериментальное исследование отжига радиационных дефектов в кристаллах позволяет получить сведения о движении вакансий и междоузельных атомов и взаимодействии этих простейших точечных дефектов структуры с нарушениями иного типа, в частности, химическими примесями и дислокациями. Насколько можно судить по результатам довольно подробных исследований восстановления структуры, нарушенной облучением в таких полупроводниках, как германий и кремний, процессы отжига сильно зависят от типа и концентрации химических примесей в кристаллах. Таким образом первоначальные теоретические интерпретации экспериментов, в которых предполагалось, что существуют и взаимодействуют лишь структурные точечные дефекты, оказываются чрезмерно упрощенными [67]. Мы ограничимся далее качественным рассмотрением процессов отжига дефектов в кристаллах германия и кремния. С точки зрения представлений об отжиге, как о «реакции, ограниченной диффузией», наиболее простым слу-

чаем должен быть отжиг дефектов, возникающих под действием быстрых электронов или гамма-лучей, когда первоначально возникающие пары (дефекты Френкеля) можно считать равномерно распределенными по объему кристалла.

Линия на рис. 87 изображает зависимость потенциальной энергии дефекта Френкеля от расстояния, разделяющего междоузельный атом и вакансию.

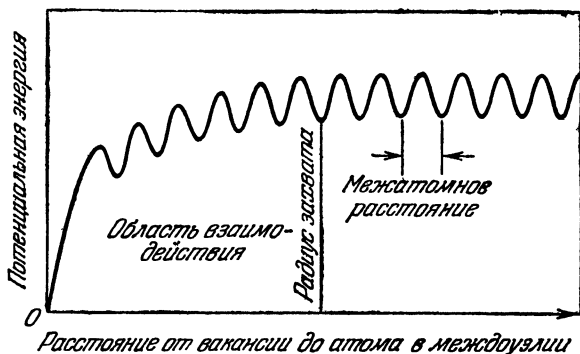


Рис. 87. Простейшая энергетическая схема, используемая для интерпретации явлений отжига радиационных нарушений.

При очень малых разделяющих расстояниях энергия круто возрастает, что соответствует работе, необходимой для удаления атома из узла; переводу атома в одно из ближайших «естественных» междоузлий соответствует первый мелкий минимум. Последующие мелкие минимумы на кривой рис. 87 соответствуют междоузлиям, удаленным от оставленного атомом начального узла различные расстояния. На очень больших расстояниях от начала глубина всех таких минимумов должна быть одинаковой. Однако следует предположить, что вблизи вакансии на смещенный атом действует сила, обусловленная искажением решетки и направленная к вакансии. Действие этой силы сводится к снижению энергии минимумов по мере приближения к вакансии. Как уже указывалось в начале главы, согласно более детальной теории Кона для алмазной решетки ближайшему междо-

узлию вдоль оси [111] может соответствовать очень мелкая потенциальная яма, и это состояние, вероятно, мало стабильно. Надежных количественных данных о состоянии, на котором имеет место искажение решетки и сильное взаимодействие вакансии и атома, еще не получено, но, согласно косвенным оценкам, для решетки типа алмаза оно не может превышать нескольких междуатомных расстояний [67].

Как было показано выше, электроны с энергией около 1 Мэв могут передавать ядрам атомов германия или кремния энергию, достигающую примерно ста электрон-вольт. Столкновения, сопровождающиеся передачей энергии, близкой к максимальной, сравнительно редки, и в большинстве случаев атомы уходят из узлов в результате передачи энергии, лишь незначительно превышающей пороговую. Вследствие естественного разброса величин импульсов, передаваемых смещенным атомам, и направлений движения этих атомов, последние будут занимать различные междуузельные состояния, схематически изображенные на рисунке. В плотно упакованных кристаллах, таких как медь, возможно значительное возрастание разделения пар Френкеля за счет «фокусированных соударений» вдоль определенных кристаллографических осей. Однако в неплотной решетке типа алмаза подобные процессы маловероятны.

Таким образом, первоначальным результатом электронной бомбардировки должно быть возникновение сравнительно близких пар Френкеля. В результате движения дефектов после их возникновения для пар, разделенных меньшими расстояниями, согласно рассматриваемой модели, вероятность сближения больше, чем вероятность дальнейшего увеличения разделения. Энергия активации, характеризующая движение дефектов, согласно данной модели, должна быть меньше для близких пар, чем для более далеких (т. е. разделенных большими расстояниями). Исследование отжига радиационных дефектов в металлах (медь) позволило выделить явления восстановления близких пар Френкеля [68]. Возможно, что явления восстановления, обнаруженные в кристаллах германия, подвергнутых бомбарди-

ровке при низкой температуре, также обусловлены исчезновением близких пар Френкеля [69].

Дефекты, разделенные расстояниями, превышающими радиус действия сил притяжения, вызванных искажением решетки, а также, возможно, и электростатическим взаимодействием, должны совершать беспорядочное движение в кристалле, активируемое тепловым возбуждением. Если более подвижным является междоузельный атом, то он, перескакивая из одного междоузлия в другое, может случайно оказаться в пределах сферы захвата вакансии, после чего перескоки станут частыми и пара исчезнет.

Движение всех удаленных междоузельных атомов относительно всех вакансий (или относительное движение тех и других) должно приводить к процессу восстановления «второго порядка», т. е. к гиперболической зависимости от времени в случае, если концентрации рекомбинирующих партнеров равны. Теория процессов подобного рода была развита В. В. Антоновым-Романовским [70], Р. Флетчером и В. Брауном [11] и обобщена Т. Уэйтом [71].

Естественно, что в случаях, когда рекомбинация пары Френкеля осуществляется лишь после перемещения точечных дефектов на много междоатомных расстояний, химические примеси и дислокации могут оказывать влияние на процесс отжига, взаимодействуя с точечными дефектами. Поверхность кристалла и дислокации должны действовать в качестве «стоков», приближаясь к которым точечные дефекты могут исчезать. Однако во многих случаях, в том числе и в обычных монокристаллах германия и кремния, размеры достаточно велики по сравнению с расстояниями,ходимыми дефектами при отжиге, и плотность дислокаций настолько мала, что основную роль играет взаимодействие дефектов друг с другом и с атомами примесей.

Германий. Результаты исследования отжига радиационных дефектов, созданных бомбардировкой 3 Мэв электронами, были описаны в работе [72], в которой изучались лишь дефекты, устойчивые при комнатной температуре. В качестве меры концентрации дефектов использовались изменения концентрации электронов в зоне

проводимости, причем для удобства интерпретации данных вводилась безразмерная величина

$$f(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_{AB}}, \quad (5.47)$$

где σ_0 — исходная электропроводность при комнатной температуре, σ_{AB} — электропроводность, изменившаяся в результате бомбардировки и возникновения дефектов, $\sigma(t)$ — электропроводность после отжига в течение времени t . Использование при анализе отжига величин $f(t)$, т. е. «доли остаточного изменения электропроводности», позволяет судить о процессе отжига при условии, что отжиг представляет собою истинную рекомбинацию точечных дефектов, при которой исчезают и их энергетические уровни в запрещенной полосе. Если дефекты образуют комплексы друг с другом (например, дивакансии) или с примесями, или, если один, более подвижный, тип дефектов исчезает, подходя к дислокациям, в кристалле остаются дефекты менее подвижного типа. В этом случае простая интерпретация изменений электропроводности при отжиге как восстановления первоначальной структуры будет ошибочной. Типичные кривые отжига по данным об электропроводности германия n -типа представлены на рис. 88 [67]. Из них видно, что отжиг не представляет собой процесс первого порядка, который можно было бы ожидать для близких пар Френкеля. По данным, подобным представленным на рис. 88, нельзя установить, какой из точечных дефектов является более подвижным. С другой стороны, из этих опытов удастся определить энергию активации перескоков из одного положения в другое. В случае монокристаллов германия n -типа эта энергия близка к 1,4 эв.

Подробный обзор экспериментов по отжигу радиационных дефектов в германии, проведенных до 1959 г., содержится в [67]. По мнению авторов, восстановление исходных свойств облученного германия не может быть описано с помощью простой модели, рассматривавшейся нами выше, хотя механизм «дискретной диффузии» дефектов, характеризуемой единой энергией активации, правильно описывает их движение в кристалле. Следует

заметить, что на процессы отжига иногда влияет зарядовое состояние движущихся дефектов: замечено, что отжиг зависит от положения уровня Ферми и что освещение образца, вызывающее фотоионизацию дефектов, влияет на скорость отжига. Вероятно, что в отличие от

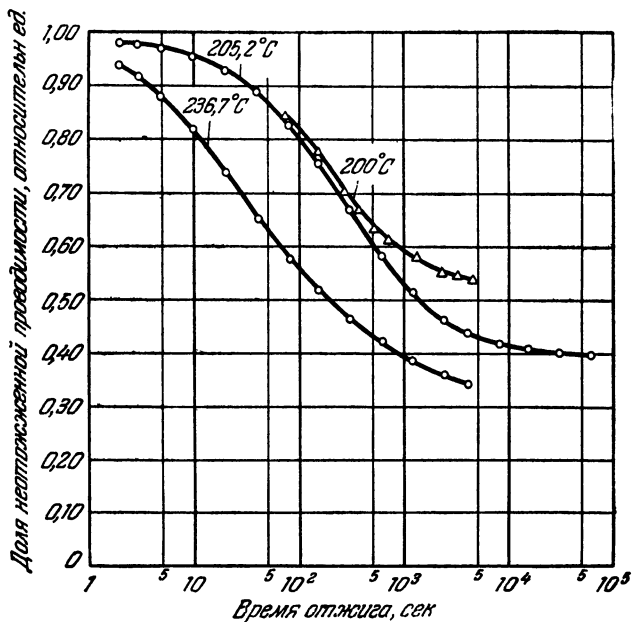


Рис. 88. Кривые восстановления электропроводности при отжиге облученного быстрыми электронами германия n-типа [67], [72].

простой модели, изображенной на рис. 87, в действительности между вакансией и междоузельным атомом может возникнуть дополнительный потенциальный барьер за счет взаимодействия зарядов каждого из точечных дефектов, что влияет на вероятность их рекомбинации.

Кремний. До настоящего времени подробных исследований отжига радиационных нарушений в кремнии, основанных на измерениях проводимости и эффекта Холла, не проводилось. Как уже указывалось, в кристаллах, подвергавшихся облучению при комнатной

температуре, в области температур примерно до 150°C восстановление практически отсутствует. Было замечено, однако, что в случае облучения при низких температурах, при последующем нагреве в области $70^{\circ}\text{—}300^{\circ}\text{K}$ имеет место восстановление [28].

Для изучения высокотемпературного отжига радиационных дефектов в кремнии в работе [74] использовались измерения времени жизни неравновесных носителей. Результаты измерений, полученные при разных температурах отжига для серии одинаковых образцов, подвергнутых облучению электронами, удалось связать в одну кривую, изображающую зависимость величины, пропорциональной относительному количеству неотожженных рекомбинационных центров, от логарифма «эквивалентного времени отжига». Анализ этой кривой показал, что процесс управляется единой энергией активации, равной $1,3\text{ эв}$. Авторы считают, что отжиг описывается экспоненциальным законом, переходящим в бимолекулярный на последней стадии. Процесс первого порядка (экспоненциальный) связывается ими со взаимодействиями дефектов с электрически неактивными центрами, присутствовавшими в кристалле до облучения.

Восстановление времени жизни при отжиге облученных электронами кристаллов кремния *n*- и *p*-типа происходит практически одинаковым образом. Имеются данные о том, что присутствие примеси меди, искусственно вводимой в кремний до облучения, увеличивает относительную роль бимолекулярного процесса, что может быть объяснено изменением радиуса сферы захвата одним из дефектов дефекта противоположного типа. В кристаллах с очень высокой плотностью дислокаций (более 10^5 см^{-2}) скорость восстановления возрастает, при прочих равных условиях, почти в 100 раз. Сопоставление данных о восстановлении времени жизни при отжиге с данными о спиновом электронном резонансе [35, 36], связанном с центром, образующим рекомбинационный уровень $E_c - 0,16\text{ эв}$, показало, что восстановление времени жизни неравновесных носителей обусловлено исчезновением именно этих центров.

§ 32. Последствия ядерных реакций в полупроводниках

Облучение тяжелыми заряженными частицами и нейтронами помимо передачи энергии ядрам атомов кристалла в результате рассеяния приводит к ядерным реакциям, в результате которых в кристалле полупроводника могут возникать химические примеси элементов, отсутствовавших в исходном материале. На это важное обстоятельство впервые обратил внимание К. Ларк-Горовиц [4], проанализировавший последствия ядерных реакций с участием изотопов германия и влияние возникающих химических примесей на электрические свойства облученных кристаллов. При его участии в ядерной лаборатории Ок Ридж были проведены эксперименты по облучению германия медленными нейтронами. Результаты опытов хорошо совпали с вычислениями, основанными на данных о нейтронных сечениях для изотопов германия. В табл. 12, заимствованной из упомянутой работы, перечислены наиболее важные случаи ядерных реакций с отдельными изотопами германия. Следует заметить, что для германия имеются данные не только о полном поперечном сечении активации для тепловых нейтронов, равном $2,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$, но и о поперечных сечениях отдельных изотопов (табл. 13). Из этой таблицы видно, что в результате ядерных превращений в облученном медленными нейтронами германии возникают атомы галлия (акцептор) и мышьяка (донор), причем имеется возможность вычислить разность их концентраций, т. е. в данном случае — избыток акцепторов над донорами.

Для каждого из типов ядерных превращений концентрация возникающих атомов N_i вычисляется по простой формуле:

$$N_i = (n_n vt) \bar{\sigma}_i N_{\text{Ge}} P_i,$$

где $n_n vt = \Phi$ — интегральный поток нейтронов, $\bar{\sigma}_i$ — поперечное сечение захвата, N_{Ge} — число атомов германия в 1 см^3 , P_i — процентное содержание изотопа.

В опытах К. Ларк-Горовица и др. монокристаллы германия, облученные медленными нейтронами, после удаления из реактора подвергались длительному

Таблица 12

Ядерные реакции в германии

Содержание изотопа %	Изо- топ	I. Основные реакции с дейтронами и медленными нейтронами	
21,2	Ge ⁷⁰	$^{71}_{71}\text{Ge} \xrightarrow{11,4 \text{ дн.}} ^{71}_{71}\text{Ga}$	$^{71}_{71}\text{As} \xrightarrow{50 \text{ час.}} ^{71}_{71}\text{Ge} \xrightarrow{11 \text{ дн.}} ^{71}_{71}\text{Ga}$
27,3	Ge ⁷²	$^{73}_{73}\text{Ge}$	$^{73}_{73}\text{As} \xrightarrow{76 \text{ дн.}} ^{73}_{73}\text{Ge}$
7,9	Ge ⁷³	$^{74}_{74}\text{Ge}$	$^{74}_{74}\text{As} \xrightarrow{17,5 \text{ дн.}} ^{74}_{74}\text{Ge}$
37,1	Ge ⁷⁴	$^{75}_{75}\text{Ge} \xrightarrow{82 \text{ мин.}} ^{75}_{75}\text{As}$	$^{75}_{75}\text{As} \xrightarrow{40 \text{ час.}} ^{75}_{75}\text{Se}$
6,5	Ge ⁷⁶	$^{77}_{77}\text{Ge} \xrightarrow{12 \text{ час. 59 сек.}} ^{77}_{77}\text{As} \xrightarrow{40 \text{ час.}} ^{77}_{77}\text{Se}$	$^{77}_{77}\text{As} \xrightarrow{40 \text{ час.}} ^{77}_{77}\text{Se}$
II. Основные реакции с быстрыми нейтронами			
21,2	Ge ⁷⁰	$^{70}_{70}\text{Ga} \xrightarrow{20 \text{ мин.}} ^{70}_{70}\text{Ge}$	$^{67}_{67}\text{Zn} \xrightarrow{40 \text{ час.}} ^{69}_{69}\text{Ga}$
27,3	Ge ⁷²	$^{72}_{72}\text{Ga} \xrightarrow{14,3 \text{ час.}} ^{72}_{72}\text{Ge}$	$^{71}_{71}\text{Zn} \xrightarrow{11,4 \text{ дн.}} ^{71}_{71}\text{Ga}$
7,9	Ge ⁷³	$^{73}_{73}\text{Ga} \xrightarrow{5 \text{ час.}} ^{73}_{73}\text{Ge}$	$^{72}_{72}\text{Zn} \xrightarrow{14 \text{ час. 52 мин.}} ^{69}_{69}\text{Ga}$
37,1	Ge ⁷⁴	$^{74}_{74}\text{Ga} \xrightarrow{?} ^{74}_{74}\text{Ge}$	$^{70}_{70}\text{Zn} \xrightarrow{2,2 \text{ мин.}} ^{71}_{71}\text{Ga}$
6,5	Ge ⁷⁶	$^{76}_{76}\text{Ga} \xrightarrow{?} ^{76}_{76}\text{Ge}$	$^{73}_{73}\text{Zn} \xrightarrow{<2 \text{ мин.}} ^{73}_{73}\text{Ga} \xrightarrow{73,5 \text{ час.}} ^{73}_{73}\text{Ge}$
III. Основные реакции с α -частицами			
21,2	Ge ⁷⁰	$^{73}_{73}\text{Se} \xrightarrow{7,1 \text{ час.}} ^{73}_{73}\text{As} \xrightarrow{76 \text{ дн.}} ^{73}_{73}\text{Ge}$	$^{73}_{73}\text{As} \xrightarrow{76 \text{ дн.}} ^{73}_{73}\text{Ge}$
27,3	Ge ⁷²	$^{75}_{75}\text{Se} \xrightarrow{127 \text{ дн.}} ^{75}_{75}\text{As}$	$^{75}_{75}\text{As} \xrightarrow{26,8 \text{ час.}} ^{76}_{76}\text{Se}$
7,9	Ge ⁷³	$^{76}_{76}\text{Se} \xrightarrow{127 \text{ дн.}} ^{76}_{76}\text{As}$	$^{77}_{77}\text{As} \xrightarrow{40 \text{ час.}} ^{77}_{77}\text{Se}$
37,1	Ge ⁷⁴	$^{77}_{77}\text{Se} \xrightarrow{?} ^{77}_{77}\text{As}$	$^{79}_{79}\text{As} \xrightarrow{?} ^{79}_{79}\text{Se}$
6,5	Ge ⁷⁶	$^{79}_{79}\text{Se} \xrightarrow{?} ^{79}_{79}\text{As}$	$^{79}_{79}\text{As} \xrightarrow{?} ^{79}_{79}\text{Se} \xrightarrow{?} ^{79}_{79}\text{Br}$

Таблица 13

**Поперечные сечения захвата медленных нейтронов
изотопами германия**

Изотоп	Содержание, %	Поперечное сечение захвата 10^{-24} , <i>барн</i>		Стабильный элемент
		для изотопа	для атома	
Ge ⁷⁰	21,2	3,25	0,69	Ga
Ge ⁷²	27,3	0,94	0,26	Ge
Ge ⁷³	7,9	13,69	1,08	Ge
Ge ⁷⁴	37,1	0,60	0,22	As
Ge ⁷⁶	6,5	0,35	0,02	Se

(24 часа) отжигу при 450°С (дальнейший отжиг не сопровождался изменением электропроводности). Целью отжига было восстановление структурных радиационных дефектов, которые возникали под действием гамма-излучения в реакторе. Точность полученных К. Ларк-Горвицем результатов позволила подтвердить предположение о том, что каждый атом элемента 5 группы в германии отдает электрон в зону проводимости, а каждый атом элемента 3 группы захватывает электрон, приводя к возникновению дырки, что имело во время проведения этих опытов (1951 г.) принципиально важное значение в физике полупроводников. Впоследствии аналогичная методика была использована Н. П. Кекелидзе [73] для проверки способа отдельного определения концентрации донорных и акцепторных центров в германии по данным измерений эффекта Холла при низких температурах.

Хотя количественные данные о возникновении химических примесей в результате нейтронного облучения в настоящее время имеются лишь для германия, можно ожидать, что этот метод внесения локальных центров найдет применение в работах по исследованию и практическому использованию других полупроводников, в частности, — полупроводниковых соединений.

Х. Швейнлер [75], а также М. В. Чукичев и В. С. Вавилов [76] обратили внимание на то, что отдача возникающих при захвате нейтронов ядер вследствие

испускания ими гамма-квантов может сопровождаться возникновением значительного числа дефектов. В частности, в случае облучения кремния в реакторах, число дефектов, возникающих за счет отдачи, по данным [76] оказалось сравнимым с числом дефектов, образовавшихся при рассеянии быстрых нейтронов. Указанный эффект особенно велик в случае полупроводников, имеющих компоненты с малым атомным весом A , так как энергия отдачи ядра выражается в виде

$$E_A = \frac{537}{A} (h\nu)^2, \quad (5.48)$$

где $h\nu$ — энергия испускаемого γ -кванта. Вычисления эффекта требуют использования полных и надежных данных о системе переходов возбужденных ядер. Такие данные можно найти, например, в атласе Л. В. Грошева и др. [77].

ЛИТЕРАТУРА

Литература к предисловию

1. В. К. Субашиев, М. С. Соминский, Полупроводниковые фотоэлементы, Сб. «Полупроводники в науке и технике» под ред. акад. А. Ф. Иоффе, ч. II, стр. 115—217, изд. АН СССР, 1958.
2. В. С. Вавилов, Полупроводниковые преобразователи энергии излучений, УФН 56, 111 (1955).
3. Сб. ст. «Полупроводниковые преобразователи энергии излучений» под ред. Ю. П. Маслаковца и В. К. Субашиева, ИЛ, 1959.
4. Р. Ньюмен, В. Тайлер, Фотопроводимость в германии, УФН 72, 587 (1960).
5. Р. Смит, Ф. Джонс, Р. Чесмер, Обнаружение и измерение инфракрасного излучения, гл. 4, 5, 6, 7. ИЛ, 1959.
6. Н. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов, Генерация, усиление и индикация инфракрасного и оптического излучений с помощью квантовых систем, УФН 72, 161 (1960).
7. Г. Трупп, Квантовые усилители и генераторы, ИЛ, 1961.
8. А. Шавлов, Оптические мазеры, УФН 75, 569 (1961).
9. Труды Симпозиума по полупроводниковым детекторам ядерных излучений (США), IRE Transactions on Nuclear Science, N S-8, № 1 (1961).

К главе 1

1. Х. И. Фэн, Инфракрасное поглощение в полупроводниках, УФН 64, стр. 316 (1958).
2. H. Rank, Phys. Rev. 90, 202 (1953).
3. H. Briggs, Phys. Rev. 78, 287 (1958).
4. Н. Хэнней, «Полупроводники», гл. 10, ИЛ, 1962.
5. Н. Мотт, Р. Герни, «Электронные процессы в ионных кристаллах», стр. 185, ИЛ, 1950.
6. W. Dash, R. Newman, Phys. Rev. 99, 1151 (1955). (См. также [1])
7. F. Herman, Phys. Rev. 95, 847 (1954).
8. J. Vardeen, F. Blatt, L. Hall, Труды Конференции по фотопроводимости, N.-Y., Wiley (1954).
9. O'Brien, Journ. of Opt. Soc. of Amer. 26, 122 (1936).
10. W. Scanlon, J. Phys. Chem. of Solids 8, 423 (1959).
11. D. Bell и др., Proc. Roy. Soc. A217, 71 (1953).
12. G. Parkinson и др., Proc. Phys. Soc. B67, 644 (1954).
13. M. Tanenbaum, H. Briggs, Phys. Rev. 91, 1561 (1953).
14. G. Kimball, J. Chem. Phys. 3, 560 (1935). См. также Ф. Зейтц «Современная теория твердого тела», стр. 480, ИЛ, 1949.

15. H. Fan, Phys. Rev. **78**, 808 (1950).
16. H. Fan, M. Shepherd, W. Spitzer, Труды Конференции по фотопроводимости, N.-Y., Wiley (1954).
17. Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1961.
18. J. R. Haun, M. Lax, W. Flood, J. Phys. Chem. of Solids **8**, 394 (1959).
19. W. Shockley, J. Vardeen, Phys. Rev. **77**, 407 (1950).
20. G. MacFarlane, T. MacLean, J. Quarrington and V. Roberts, J. Phys. Chem. Solids **8**, 388 (1959).
21. W. Spitzer и др. Phys. Rev. **98**, 228 (1955); D. Warshauer и др. Phys. Rev. **98**, 1193 (1955).
22. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **34**, 1138 (1958).
23. W. Franz, Zs. Naturforsch. **13-a**, 484 (1958).
24. Л. В. Келдыш, В. С. Вавилов, К. И. Брицын, Труды 2 Международной конференции по полупроводникам, стр. 824, Прага, 1961.
25. Ф. Ф. Волькенштейн, Труды ФИАН СССР, т. 1, 123 (1937).
26. В. С. Вавилов, К. И. Брицын, ЖФТТ **2**, 1937 (1960).
27. H. Fan, A. Ramdas, J. Appl. Phys. **30**, 1127 (1959).
28. В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, Г. В. Захваткин, ЖФТТ **1**, 976 (1959).
29. К. И. Брицын, В. С. Вавилов, ЖФТТ **3**, 2497 (1961).
30. S. Zwerdling и др. Phys. Rev. **108**, 1402 (1957).
31. F. Seitz, Modern Theory of Solids, стр. 583, N.-Y., Mc Graw Hill, 1940.
32. L. Arker, E. Taft, Phys. Rev. **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1950); **82**, 814 (1951).
33. Е. Ф. Гросс, УФН **63**, 576 (1957); E. F. Gross, J. Phys. Chem. of Solids **8**, 172 (1959).
34. H. Fan, P. Fischer, J. Phys. Chem. of Solids **8**, 270 (1959).
35. C. Kittel, A. Mitchell, Phys. Rev. **96**, 1488 (1954). Перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», стр. 505, ИЛ (1957).
36. W. Kohn, J. Luttinger, Phys. Rev. **98**, 915 (1955).
37. W. Kohn, Сб. «Solid State Physics» под ред. Ф. Зейтца **5**, стр. 257; Academic Press, N.-Y. (1958).
38. В. С. Вавилов, Э. Н. Лоткова, А. Ф. Плотников, Photoconductivity, стр. 31, Pergamon Press, Lond. (1962).
39. Р. Ньюмен, В. Тайлер, УФН **72**, 587 (1960).
40. В. С. Вавилов, ЖФТТ **2**, 364 (1960).
41. R. Kronig, Proc. Roy. Soc. **A133**, 255 (1931).
42. А. Н. Кане, Phys. Rev. **97**, 1647 (1955).
43. P. Wolfe, Proc. Phys. Soc. **A67**, 74 (1954).
44. P. Dexter, В. Lax, Phys. Rev. **96**, 223 (1954).
45. В. И. Звягин, В. С. Вавилов, ПТЭ **1**, 86 (1956).
46. В. А. Яковлев, ЖФТТ **2**, 1624, 2639 (1960).
47. H. Briggs, Fletcher, Phys. Rev. **91**, 1342 (1953).
48. N. Harrick, Phys. Rev. **101**, 491 (1956).
49. K. Lehovec, Proc. IRE **40**, 1407 (1952).
50. Ю. И. Уханов, ДАН СССР **III**, 1238 (1956).
51. F. Stern, Phys. Rev. **108**, 158 (1957).
52. A. Ramdas, H. Fan, Bull. Am. Phys. Soc. **3**, 121 (1958).

53. W. Kaiser, P. Keck, J. Appl. Phys. 28, 882 (1957).
54. H. Hrostowski, R. Kaiser, Phys. Rev. 107, 966 (1957).
55. W. Kaiser, Phys. Rev. 105, 1751 (1957).
56. V. Sziget, Proc. Roy. Soc. A204, 52 (1950).
57. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, гл. 4, Гостехиздат, 1957.
58. R. Collins, H. Fan, Phys. Rev. 93, 674 (1954).
59. M. Lax, E. Burstein, Phys. Rev. 97, 39 (1955).

К главе 2

1. С. М. Рывкин, Рекомбинация в полупроводниках, Сб. «Полупроводники в науке и технике», том II, стр. 463, АН СССР (1958).
2. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, гл. 3, 10, 11, ИЛ, 1962.
3. Б. М. Вул, ЖФТТ 3, 2264 (1961).
4. В. Gudden, Lichtelectrische Erscheinungen, Berlin, 1928.
5. П. С. Тартаковский, Внутренний фотоэффект в диэлектриках, Гостехиздат, 1940.
6. В. С. Вавилов, Процессы радиационной ионизации в кристаллах германия и кремния, УФН 75, 263 (1961).
7. В. Шокли, Проблема $p-n$ -переходов в кремнии, УФН, май, 1962.
8. С. М. Рывкин, ДАН СССР 72, № 3, 481 (1950).
9. F. S. Goucher, Phys. Rev. 78, 816 (1950).
10. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, гл. 3 и 4, ИЛ, 1950.
11. J. Tauc, J. Phys. Chem. of Solids 8, 219 (1958).
12. В. К. Субашиев, М. С. Соминский, Полупроводниковые фотоэлементы, Сб. «Полупроводники в науке и технике», 2, стр. 115 (1958).
13. W. Pfann, W. VanRoosbroeck, J. Appl. Phys. 25, 1422 (1954).
14. В. С. Вавилов, В. М. Маловецкая, Г. Н. Галкин, Атомная энергия 4, 571 (1958).
15. С. И. Вавилов, Люминесценция и ее длительность, 1947. Собр. сочинений, т. 2, 293, изд. АН СССР, 1952.
16. Ф. А. Бутаева, В. А. Фабрикант, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 541 (1957).
17. S. Kos, Czechoslov. Casopis pro fisicu 6, 668 (1956).
18. В. С. Вавилов, Phys. and Chem. of Solids 8, 223 (1959).
19. К. И. Брицын, В. С. Вавилов, Оптика и спектроскопия 8, 861 (1960).
20. В. С. Вавилов, К. И. Брицын, ЖЭТФ 34, 1354 (1958).
21. Г. И. Фэн, УФН 64, 315 (1958).
22. В. М. Пацкевич, В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, ЖЭТФ 33, 804 (1957).
23. К. И. Брицын, диссертация (МГУ, 1961).
24. К. Мас-Кау, Phys. Rev. 108, 20 (1957).
25. P. Wolfe, Phys. Rev. 95, 1415 (1954).
26. В. С. Вавилов, Действие излучений на германий и кремний, докторская диссертация, Физический институт им. П. Н. Лебедева АН СССР, М. (1960), см. также [6].

27. E. Antoncik, *Czechoslov. Casopis pro fisiku* 7, 651 (1957).
28. J. Drahošoupil, M. Malkovska, J. Таус, *Czechoslov. J. of Phys.* 7, 521 (1957).
29. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, *ЖФТТ* 3, 935 (1961).
30. F. Herman, *J. Phys. Chem. Solids* 2, 72 (1957).
31. N. Sclar, E. Burstein, *Phys. Rev.* 98, 1757 (1955).
32. H. Gummel, M. Lax, *Phys. Rev.* 97, 1469 (1955).
33. R. H. Hall, *Phys. Rev.* 87, 387 (1952).
34. W. Shockley, W. Read, *Phys. Rev.* 87, 835 (1953).
35. J. Burton и др., *J. Phys. Chem.* 57, 853 (1953).
36. С. Г. Калашников, Труды 2 Международной конференции по полупроводникам, стр. 241, Прага (1960).
37. W. Shockley, T. Sah, *Phys. Rev.* 109, 1103 (1958).
38. С. Г. Калашников, *ЖФТТ* 2, 2743 (1960).
39. С. Г. Калашников, К. П. Тиссен, *ЖФТТ* 1, 1754 (1959).
40. T. Okada, *J. Phys. Soc. of Japan* 10, 1110 (1955).
41. S. Kulini и др., *J. Appl. Phys.* 27, 1287 (1956).
42. Н. Хэнней, «Полупроводники», ИЛ, 1962.
43. Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников, гл. 16, ИЛ, 1961.
44. G. Wertheim, *Phys. Rev.* 104, 662 (1956).
45. Дж. Хейнс, Дж. Хорнбек, Сб. «Проблемы физики полупроводников», стр. 167, 187, ИЛ, 1957.
46. R. Shulman, *Phys. Rev.* 102, 1451 (1956).
47. R. Shulman, B. Wyluda, *Phys. Rev.* 102, 1455 (1956).
48. См. в [42] гл. 11.
49. H. Hrostowski, R. Kaiser, *Phys. Rev.* 107, 966 (1957).
50. См. в [42] гл. 16.
51. C. Garret, W. Brattain, *Phys. Rev.* 99, 376 (1955).
52. A. Rose, Сб. «Проблемы физики полупроводников», стр. 130, ИЛ, 1957.
53. См. [2], гл. 11.
54. Б. Борщевский, *J. Phys. Chem. USSR* 21, 1007 (1947).
55. Е. Г. Миселюк, Е. Б. Мертенс, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 16, 115 (1952).
56. М. Борисов, С. Канев, *Z. Phys. Chem.* 205, 56 (1955).
57. F. Stockmann, *Zs. f. Phys.* 143, 348 (1955).
58. В. Л. Бонч-Бруевич, *ЖТФ* 28, 67 (1955).
59. Р. Ньюмен, В. Тайлер, Фотопроводимость в германии, УФН 72, 587 (1960).
60. D. Wright, *Britt. J. Appl. Phys.* 9, 205 (1958).
61. С. М. Рывкин, *ЖФТТ* 2, 2411 (1960).
62. В. П. Доброго, С. М. Рывкин, *ЖФТТ* 4, 553 (1962).

К главе 3

1. Экспериментальная ядерная физика, под ред. Э. Сегре, т. 1, ч. II, стр. 143—291, ИЛ, 1956.
2. Н. Бор, Прохождение атомных частиц сквозь вещество, ИЛ, 1950.
3. H. Bethe, *Ann. d. Phys.* 5, 325 (1930).
4. F. Seitz, *Discussions of Faraday Soc.* 5, 271 (1949).

5. Характеристические потери энергии электронами, Сб. под ред. А. Р. Шульмана, ИЛ, 1959.
6. L. Spenser, Phys. Rev. **98**, 1597 (1955).
7. Б. Я. Юрков, ЖТФ **28**, 1159 (1958).
8. Б. М. Вул, В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, Г. Н. Галкин, Атомная энергия **2**, 533 (1957).
9. А. Чиновт, Обзор «Кристаллические счетчики проводящего типа» в сб. «Действие излучений на полупроводники и изоляторы», стр. 160, ИЛ, 1954.
10. R. Hofstadter, Nucleonics, № 4, стр. 2; № 5, стр. 29 (1949). См. также УФН **39**, 462 (1949).
11. В. Шокли, Электронная теория полупроводников, ИЛ, 1953.
12. К. Мас-Кау, Phys. Rev. **84**, 829 (1951).
13. К. Мас-Кау, К. Мас-Аффе, Phys. Rev. **91**, 1079 (1953).
14. В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, В. М. Пацкевич, ДАН СССР **112**, 1020 (1957).
15. В. М. Пацкевич, В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, ЖЭТФ **33**, 804 (1957).
16. В. С. Вавилов, J. Phys. Chem. of Solids **8**, 223 (1958).
17. В. С. Вавилов, В. М. Маловецкая, Г. Н. Галкин, Журн. «Атомная энергия» **4**, 571 (1958).
18. P. Kennedy, Proc. Roy. Soc. **253**, 37 (1959).
19. К. Мас-Кау, Phys. Rev. **77**, 817 (1950).
20. В. Шокли, УФН **77**, 161 (1962).
21. J. Таус, J. Phys. Chem. of Solids **8**, 219 (1958).
22. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, ЖФТТ **3**, 935 (1961).
23. J. Drahoкупil, M. Malkovska, I. Таус, Czechoslov. J. of Phys. **7**, 521 (1957).

К главе 4

1. О. В. Лосев, Телеграфия и телефония, № 18, стр. 61 (1923); № 26, стр. 403 (1924); № 44, стр. 485 (1927); № 53, стр. 153 (1929); Phil. Mag. **7**, 1024 (1928).
2. F. S. Goucher, Phys. Rev. **78**, 816 (1950).
3. W. Van Roosbroeck, W. Shockley, Phys. Rev. **94**, 1558 (1954). Русский перевод: сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ (1957), стр. 122.
4. H. Briggs, Phys. Rev. **77**, 287 (1950).
5. Э. Бурштейн, П. Эгли, сб. «Физика полупроводников», 1957, обзор «Физика полупроводников».
6. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, гл. 6, Гостехиздат, 1956.
7. Сб. «Проблемы физики полупроводников» под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, разд. 4, ИЛ (1957).
8. J. Hauney, Phys. Rev. **98**, 1866 (1953).
9. J. Hauney, H. Briggs, Phys. Rev. **86**, 647 (1952).
10. P. Aigrain, C. Benoit à la Guillaume, J. de Phys. **17**, 709 (1956).
11. R. Newtman, Phys. Rev. **91**, 1313 (1953).
12. R. Smith, Adv. Phys. **2**, 321 (1953). Перевод в сб. «Действие излучений на полупроводники и изоляторы», ИЛ (1954), стр. 226.

13. Г. Фань, УФН **64**, 315 (1958).
14. J. Haynes, M. Lax, W. Flood, J. Phys. Chem. Solids **8**, 392 (1959).
15. G. G. Macfarlane и др., Phys. Rev. **111**, 1245 (1958).
16. В. В. Brockhouse, J. Phys. Chem. Solids **8**, 400 (1959).
17. R. Newnham, Phys. Rev. **105**, 1715 (1957).
18. A. Tweet, Phys. Rev. **99**, 1245 (1955).
19. В. С. Вавилов, А. А. Гиппиус, М. М. Горшков, Б. Д. Копыловский, ЖЭТФ **37**, 23 (1959).
20. C. Benoit à la Guillaume, C. R. Acad. Sci. **243**, 704 (1956).
21. J. Haynes, W. Westphal, Phys. Rev. **101**, 1676 (1956).
22. F. Morin и др., Phys. Rev. **96**, 833 (1954).
23. E. Burstein и др., J. Phys. Chem. **57**, 849 (1953).
24. T. Moss, T. Hawkins, Phys. Rev. **101**, 1609 (1956).
25. Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников, гл. 6, гл. 16, ИЛ, 1961.
26. Н. Г. Басов, Б. Д. Осипов, А. Н. Хвощев, ЖЭТФ **40**, 1880 (1961).
27. R. Braunstein, Phys. Rev. **99**, 1892 (1955).
28. E. Blount и др., Phys. Rev. **96**, 576 (1954).
29. H. Welker, Physica **20**, 893 (1954).
30. Л. Н. Галкин, Н. В. Королев, ДАН СССР **92**, 529 (1953).
31. W. Scanlon, Phys. Rev. **109**, 47 (1958).
32. Н. Г. Басов, Ю. М. Попов, О. Н. Крохин, УФН **72**, 161 (1960).
33. Г. Трууп, Квантовые генераторы и усилители, ИЛ, 1961.
34. Н. Г. Басов, Б. М. Вул, Ю. М. Попов, ЖЭТФ **37**, 587 (1959).
35. О. Н. Крохин, Диссертация, ФИАН СССР (1962).
36. Л. В. Келдыш, ЖЭТФ **37**, 713 (1959).
37. В. Лак, Quantum Electronics, New York, 1960.
38. Н. Г. Басов, О. Н. Крохин, Ю. М. Попов, Вестник АН СССР, № 3, 61 (1961).
39. О. Н. Крохин, ЖФТТ **4**, 829 (1962).
40. L. Davies, Phys. Rev. Letters **4**, 11 (1960).
41. Д. Н. Наследов, А. А. Рогачев, С. М. Рывкин и Б. В. Царенков, ЖФТТ **4**, 1062 (1962).
42. R. N. Hall, G. E. Fenner, I. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson, Phys. Rev. Letters, **9**, 336, 1962.
43. В. С. Багаев и др., ДАН СССР **150**, 67 (1963).

К главе 5

1. Ф. Зейтц, в сб. «Действие излучений на полупроводники и изоляторы» под ред. С. М. Рывкина, стр. 9, ИЛ (1954).
2. F. Seitz, J. Kohler, Solid State Physics, т. 2, стр. 307—442, N.-Y., 1956.
3. W. MacKinley, Phys. Rev. **74**, 1759 (1948).
4. К. Ларк-Горовиц, сб. «Полупроводниковые материалы» под ред. В. М. Тучкевича, стр. 62—95, ИЛ, 1954.
5. J. Kahn, J. Appl. Phys. **30**, 1310 (1959).
6. L. Katz, A. Penfold, Rev. Mod. Phys. **24**, 28 (1952).
7. G. Kinchin, R. Pease, Repts. on Progress in Phys. **18** (1955), см. также УФН **60**, 590 (1956).

- 8 R. Van de Graaf и др., Phys. Rev. **69**, 452 (1946).
9. W. Kohn, Phys. Rev. **94**, 1409 (1954).
10. Helen Smith, Phil. Trans. of Roy. Soc., Ser. **A241**, 105 (1948).
11. R. Fletcher, W. Brown, Phys. Rev. **92**, 585 (1953).
12. W. Brown, W. Augustiniak, J. Appl. Phys. **30**, 1300 (1959).
13. Л. С. Смирнов, П. Я. Глазунов, ЖФТТ **1**, 1376 (1959).
14. В. В. Галаванов, ЖФТТ **1**, 432 (1959).
15. O. Oen, D. Holmes, J. Appl. Phys. **30**, 1289 (1959).
16. Дж. Динс, Дж. Виньярд, Радиационные эффекты в твердых телах, гл. 3, ИЛ, 1960.
17. W. Snyder and J. Neufeld, Phys. Rev. **97**, 1636 (1955).
18. J. Sampson, Phys. Rev. **99**, 1657 (1955).
19. G. Dienes, G. Vineyard, Radiation damage in Solids, Interscience Publ., N.-Y., 1957.
20. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, стр. 332, Изд. АН СССР, 1957.
21. J. Brinkman, J. Appl. Phys. **25**, 961 (1954).
22. Н. Brooks, J. Appl. Phys. **30**, 1118 (1959).
23. H. James, K. Lark-Horowitz, Z. phys. Chem. (Leipzig) **198**, 107 (1951).
24. Г. Фэн, К. Ларк-Горовиц, сб. «Физика полупроводников» под ред. В. С. Вавилова, стр. 161, ИЛ, 1957.
25. С. М. Рывкин, Л. Г. Парицкий, Р. Ю. Хансеваров, И. Д. Ярошецкий, ЖФТТ **3**, 252 (1961).
26. J. Loferski, P. Rappaport, Phys. Rev. **111**, 432 (1958).
27. В. С. Вавилов, В. М. Пацкевич, Б. Я. Юрков, П. Я. Глазунов, ЖФТТ **2**, 1431 (1960).
28. G. Wertheim, Phys. Rev. **105**, 1730 (1957); там же **110**, 1272, 1958.
29. D. Hill, Phys. Rev. **114**, 1414 (1959).
30. V. Abeles, S. Meiboom, Phys. Rev. **95**, 31 (1957).
31. V. Johnson, K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. **82**, 977 (1951).
32. F. Shipley, V. Johnson, Phys. Rev. **90**, 523 (1953).
33. Н. Fan, Solid State Physics, Academic Press, New York, (1955), т. 1, стр. 288.
34. Г. Н. Галкин, Н. С. Рытова, В. С. Вавилов, ЖФТТ **2**, 2025 (1960).
35. G. Bemski, J. Appl. Phys. **30**, 1195 (1959).
36. G. Watkins и др., J. Appl. Phys. **30**, 1198 (1959).
37. Н. Fan, A. Ramdas, J. Appl. Phys. **30**, 1127 (1959).
38. В. С. Вавилов, Э. Н. Лоткова, А. Ф. Плотников, Труды 2 Международной Конференции по фотопроводимости, стр. 31, Pergamon Press, London, 1962.
39. M. Becker, H. Fan and K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. **85**, 730 (1952).
40. В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, Г. В. Захваткин, ЖФТТ **1**, 976 (1959).
41. В. Brockhouse, J. Phys. Chem. Solids **8**, 400 (1959).
42. В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, ЖФТТ **3**, 2455 (1961).
43. С. Г. Калашников, Н. А. Пенин, ЖТФ **25**, 111 (1955).
44. G. Wertheim, Phys. Rev. **111**, 1500 (1958).
45. G. Wertheim, J. Appl. Phys. **30**, 1166 (1959).

46. В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, Г. Н. Галкин, А. В. Спицын, В. М. Пацкевич, *ЖТФ* **26**, 1865 (1956), там же **28**, 960 (1958).
 47. J. Cleland, J. Crawford, Pigg. *Phys. Rev.* **98**, 1742 (1955); там же **99**, 1170 (1955).
 48. W. Spear, *Phys. Rev.* **112**, 362 (1958).
 49. Messenger, Spratt, *Proc. IRE* **46**, 1038 (1958).
 50. В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, А. В. Спицын, М. В. Чукичев, *ЖЭТФ* **32**, 702 (1957).
 51. А. В. Спицын, В. С. Вавилов, *ЖЭТФ* **34**, № 2 (1958).
 52. O. Curtis, J. Cleland, *Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II* **4**, 47 (1959).
 53. O. Curtis, J. Cleland, J. Crawford, *J. Appl. Phys.* **29**, 1722 (1958).
 54. С. Г. Калашников, *ЖТФ* **26**, 241 (1956).
 55. R. Nasiguti и др., *J. Phys. Soc. of Japan* **12**, 1351 (1957).
 56. J. Cleland, J. Crawford, D. Hoemes, *Phys. Rev.* **102**, 722 (1956).
 57. В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, *ЖТФ* **27**, 427 (1957).
 58. Л. Г. Шарендо, Л. С. Смирнов, *ЖФТТ* **4**, 2137 (1962).
 59. P. Varuch, *J. Phys. Chem. of Solids* **8**, 153 (1959).
 60. С. М. Рывкин, Р. Ю. Хансеваров, И. Д. Ярошецкий, *ЖФТТ* **3**, 3211 (1961).
 61. В. С. Вавилов, А. А. Гиппиус, М. М. Горшков, Б. Д. Копыловский, *ЖЭТФ* **37**, 23 (1959).
 62. R. Shulman, *Phys. Rev.* **102**, 1451 (1956).
 63. J. Cleland, J. Crawford, *Phys. Rev.* **96**, 1177 (1954).
 64. L. Aukerman, *J. Appl. Phys.* **30**, 1239 (1959).
 65. J. Cleland, J. Crawford, *Bull. Am. Phys. Soc.* **2**, 3, 142 (1958).
 66. L. Aukerman, K. Lark-Horowitz, *Bull. Am. Phys. Soc.* **2**, 1, 332 (1956).
 67. W. Brown, W. Augustiniak, T. Waite, *J. Appl. Phys.* **30**, 1258 (1959).
 68. J. Corbett, R. Walker, *Phys. Rev.* **110**, 767 (1958).
 69. J. Mac-Kay, E. Klontz, *J. Appl. Phys.* **30**, 1269 (1959).
 70. В. В. Антонов-Романовский, *J. of Phys. USSR* **6**, 120 (1942); **7**, 153 (1943); *Оптика и спектроскопия* **3**, 592 (1957).
 71. T. Waite, *Phys. Rev.* **107**, 471 (1957).
 72. W. Brown, R. Fletcher, D. Wright, *Phys. Rev.* **92**, 591 (1953).
 73. Н. П. Кекелидзе, Труды Симпозиума МАГАТЭ по хим. последствиям ядерных превращений, Прага, октябрь 1960 г.
 74. G. Bemski, W. Augustiniak, *Phys. Rev.* **108**, 645 (1957).
 75. H. Schweinler, *J. Appl. Phys.* **30**, 1125 (1959).
 76. М. В. Чукичев, В. С. Вавилов, *ЖФТТ* **3**, 1522 (1961).
 77. Л. В. Грошев и др., Атлас спектров γ -лучей радиационного захвата тепловых нейтронов (1958).
 78. Л. С. Смирнов, *ЖФТТ* **2**, 1669 (1960).
 79. В. С. Вавилов, Г. Н. Галкин, В. М. Маловецкая, А. Ф. Плотников, *ЖФТТ* **4**, 1969 (1962).
 80. I. Loferski, P. Rappaport, *J. Appl. Phys.* **30**, 1296 (1959).
-

