

ИНСТИТУТ НАНОТЕХНОЛОГИЙ  
МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

# **ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Под редакцией  
Академика РАН, профессора А. Н. Саурова  
члена-корреспондента АН Татарстана,  
профессора С. В. Булярского

Москва  
2018

УДК 621.382  
ББК 22.37  
Ф50

**Физика полупроводниковых преобразователей** / под ред. Академика РАН, профессора А. Н. Саурова, члена-корреспондента АН Татарстана, профессора С. В. Булярского. М.: РАН, 2018. – 280 с.

В коллективной монографии излагаются физические процессы и механизмы, приводящие к снижению эффективности преобразования неэлектрических величин в электрический ток. Изучается природа возрастания обратных токов р-п-переходов и диодов Шоттки, связанная с образованием рекомбинационных центров в областях пространственного заряда этих приборов. Разработана модель переноса носителей заряда, которая объединяет и обобщает известные механизмы формирования обратных токов, а именно диффузионный, прыжковый и туннельный, а также формулирует критерии преобладания конкретного механизма. В работе рассчитана вероятность электронных переходов с учетом электрон-фононного взаимодействия, которая объясняет быстрое нарастание обратных токов с ростом приложенного напряжения. В монографии развиваются методики определения параметров рекомбинационных центров и электрон-фононного взаимодействия, рассчитываются обратные токи и эффективность преобразователей. На конкретных примерах показаны причины снижения эффективности приемников рентгеновского излучения, ядерных батареек, регистраторов частиц высоких энергий.

Книга содержит материалы как обучающего, так и научного характера. Она будет полезна ученым и инженерам, работающим в полупроводниковой отрасли, а также студентам и аспирантам, обучающимся в этом направлении.

ISBN 978-5-907036-30-7  
DOI: 10.31857/S9785907036307000001

© Академик РАН А. Н. Сауров,  
член-корреспондент АН Татарстана  
С. В. Булярский, 2018

# Оглавление

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	<b>6</b>
<b>Глава 1. Сауров А. Н. Полупроводниковые преобразователи</b> .....	<b>8</b>
1.2. Твердотельные приемники рентгеновского и оптического излучения .....	11
1.1. Кремниевые полупроводниковые преобразователи.....	8
1.3. Ядерные батарейки.....	15
1.4. Показатели качества полупроводниковых преобразователей. ....	19
<b>Глава 2. Булярский С. В. Обобщенная модель переноса носителей заряда в полупроводниковых структурах</b> .....	<b>23</b>
2.1. Области пространственного заряда полупроводникового прибора. ....	23
2.2. Неравновесные носители заряда, рекомбинация и генерация. ....	28
2.3. Основные понятия и приближения, характеризующие электрон-фононное взаимодействие. ....	32
2.4. Квантово-механический расчет вероятности электронно-колебательного перехода с локализованных состояний глубоких центров. ....	38
2.5. Связь вероятности перехода с коэффициентом поглощения света. ....	41
2.6. Локализация носителей заряда в пространственно-неоднородных структурах.....	48
2.7. Обобщенная модель переноса носителей заряда в пространственно-неоднородных структурах. ....	51
2.8. Вольт-амперная характеристика при туннельной рекомбинации.....	58
2.9. Индуцированная рекомбинация.....	68
<b>Глава 3. Булярский С. В., Грушко Н. С., Лакалин А. В. Рекомбинационная спектроскопия электронных состояний в области пространственного заряда полупроводниковых преобразователей</b> .....	<b>72</b>
3.1. Прямая вольт-амперная характеристика, обусловленная рекомбинацией в области пространственного заряда.....	72
3.2. Рекомбинационная спектроскопия. Приведенная скорость рекомбинации... ..	82
3.3. Рекомбинационная спектроскопия. Производная приведенной скорости рекомбинации .....	87
3.4. Рекомбинационная спектроскопия. Метод, основанный на разделении зависимости $R_{np}^2(U)/\exp(eU/2kT)$ на составляющие.....	89
3.5. Рекомбинационная спектроскопия. Дифференциальный показатель наклона ВАХ $\beta$ .....	91
3.6. Прямые вольт-амперные характеристики при рекомбинации через многозарядные рекомбинационные центры. ....	93
3.7. Определение параметров центров рекомбинации золота в кремнии по вольт-амперным характеристикам р-п-переходов.....	102
<b>Глава 4. Булярский С. В. Экспериментальное определение кинетических коэффициентов генерационно-рекомбинационных процессов и параметров их электрон-фононного взаимодействия</b> .....	<b>106</b>
4.1. Кинетические уравнения генерационно-рекомбинационных процессов. ....	106
4.2. Изотермическое определение параметров центров рекомбинации и его разновидность нестационарная спектроскопия глубоких уровней.....	109
4.3. Термостимулированные эксперименты по определения параметров рекомбинационных центров. ....	117

4.4. Измерение полевой зависимости скорости эмиссии дырок с глубокого уровня комплекса VGaSAs в GaAs. ....	123
4.5. Измерение сечений фотоионизации электронов на примере рекомбинационного центра комплекса VGaSAs в GaAs. ....	125
4.6. Расчет форм-функции полосы поглощения комплекса VGaSAs из экспериментальных спектров сечения фотоионизации. ....	129
4.7. Расчет форм-функции излучения для комплекса VGaSAs в GaAs из экспериментальной полосы люминесценции. ....	131
4.8. Расчет форм-функции полосы поглощения комплекса VGaSAs из форм-функции полосы его излучения. ....	135
4.9. Определение параметров электрон-фононного взаимодействия. Построение конфигурационно-координатных диаграмм. ....	139
4.10. Влияние процессов нестационарного изменения степени заполнения глубоких уровней ловушки EL2 на спектр термостимулированной емкости. ...	142
<b>Глава 5. Булярский С. В. Вычисление обратных токов с учетом изменения кинетических коэффициентов в сильных электрических полях и электрон-фононного взаимодействия.....</b>	<b>149</b>
5.1. Механизмы формирования обратных токов р-п-переходов и контактов металл-полупроводник. ....	149
5.2. Расчет вероятности фотоионизации глубоких центров в сильных электрических полях. ....	158
5.3. Расчет полевых зависимостей скоростей термической эмиссии. ....	162
5.4. Ток СВЧ варикапов и диодов Шоттки Ni-GaAs при обратном смещении. ....	166
5.5. Обратные токи светодиодов на основе арсенида галлия. ....	170
<b>Глава 6. Басаев А. С., Булярский С. В. Полупроводниковые преобразователи рентгеновского излучения на основе кремниевых р-і-п-диодов.....</b>	<b>173</b>
6.1. Коэффициент полезного действия полупроводниковых преобразователей рентгеновского излучения. ....	173
6.2. Характеристики области пространственного заряда преобразователей рентгеновского излучения. ....	177
6.3. Определение параметров рекомбинационных центров методом термостимулированной емкости. ....	179
6.4. Изменение состава глубоких центров в области пространственного заряда при термостимулированном нагреве. ....	184
6.5. Рекомбинационные процессы в области пространственного заряда рентгеночувствительных приемников. ....	192
6.6. Температурные зависимости коэффициентов захвата центров рекомбинации. ....	197
6.7. Рекомбинация с участием многозарядных центров в преобразователях рентгеновского излучения. ....	199
6.8. Влияние электрон-фононного взаимодействия на обратные вольт-амперные характеристики преобразователей рентгеновского излучения. ....	202
6.9. Анализ путей снижения концентрации центров рекомбинации. ....	206
<b>Глава 7. Булярский С. В., Абанин И. Е., Лакалин А. В., Светухин В. В. Полупроводниковые преобразователи β-излучения в электрическую энергию .....</b>	<b>210</b>
7.1. Источники питания, использующие энергию β-распада ядер. ....	210

7.2. Прямое преобразование $\beta$ -излучения в электрический ток с помощью кремниевых p-i-n-диодов.....	213
7.3. Анализ потерь, которые возникают за счет самопоглощения в $\beta$ -источнике.....	220
7.4. Рекомбинационные процессы в преобразователях $\beta$ -излучения на базе p-i-n-переходов.....	229
7.5. Обратные вольт-амперные характеристики преобразователей.....	236
7.6. Оценка рекомбинационных потерь и потерь в преобразователе.....	238
7.7. Бета-батареи с непрямым преобразованием через стадию радиостимулированной люминесценции.....	247

<b>Глава 8. Светухин В. В. Детекторы частиц высоких энергий на основе германия, легированного литием .....</b>	<b>256</b>
8.1. Детекторы частиц на основе германия.....	256
8.2. Распад твёрдого раствора лития в германии.....	258
8.3. Моделирование роста фрактальных кластеров в решетке типа алмаз методом Монте-Карло.....	263
8.4. Экспериментальное исследование кинетики образования кластеров лития в детекторном германии.....	265
8.5. Центры зарождения кластеров лития в германии.....	268
8.6. Исследование кинетики разрушения кластеров лития в детекторном германии.....	269
8.7. Деградации n-слоя германиево-литиевого детектора гамма-излучения... ..	273
8.8. Моделирование деградации и восстановления n-слоя германиево-литиевого детектора.....	273

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Преобразование разнообразных неэлектрических сигналов в электрические занимает в современной технике важное место. Это информационные системы контроля, принимающие сигналы от разнообразных датчиков, приемники излучений (оптического, рентгеновского), сигналы от частиц высоких энергий, «ядерные» батарейки и многие другие устройства. Преобразователь в обязательном порядке содержит полупроводниковый диод или транзистор, которые участвуют в процессе преобразования и усиления сигналов. Эффективность преобразования определяется величиной обратных токов. Механизмы их формирования достаточно сложные; именно они и являются главным предметом обсуждения в предлагаемой на суд читателей монографии.

В научно-технической литературе для описания работы преобразователей чаще всего применяется диффузионная теория Шокли, которая была разработана в 50-х гг. прошлого века. В целом она описывает процессы выпрямления тока, однако не учитывает всю сложность процессов, которые происходят в области пространственного заряда полупроводникового р-п-перехода или диода Шоттки. Важную роль в формировании обратного тока диодов играют рекомбинационные центры, которые создают в запрещенной зоне уровни, энергия которых находится в запрещенной зоне и отделена от разрешенных зон на величину десятки  $kT$  ( $kT$  – наиболее вероятная кинетическая энергия свободного электрона). Эти центры определяют генерационно-рекомбинационные процессы; их параметры, а именно энергия активации и кинетические коэффициенты рекомбинационных процессов, зависят от напряженности электрического поля в области пространственного заряда полупроводникового прибора. Эти зависимости могут быть сильными, если генерационно-рекомбинационные центры имеют квазилокальную природу. В этом случае возрастает влияние электрон-фононного взаимодействия, которое увеличивает вероятность чисто электронных переходов как с изменением энергии частицы, так и туннельных.

В настоящей монографии разработана обобщенная модель переноса носителей заряда в пространственно-неоднородных структурах и приборах с областью пространственного заряда. Из предложенной модели в качестве частных случаев вытекают модели генерации-рекомбинации Шокли, прыжковой проводимости Мотта и туннелирования. Она описывает генерационно-рекомбинационные процессы в двух соседних областях, способных обмениваться электронами и дырками. Для вероятности перехода получено выражение, которое учитывает электрон-фононное взаимодействие.

Большая часть книги посвящена приложению развитых теоретических моделей к реальным процессам, происходящим в областях пространственного заряда преобразователей. Приводятся разнообразные методики определения параметров центров рекомбинации и их электрон-фононного взаимодействия с решеткой полупроводника. В том числе подробно описывается и применяется на практике метод рекомбинационной спектроскопии, который позволяет определять параметры центров рекомбинации по прямым

вольт-амперным характеристикам. Приведено несколько алгоритмов реализации данного метода. Подробно описана роль электрон-фононного взаимодействия при формировании величины обратного тока. Приведены методики определения этих параметров и расчетов обратных вольт-амперных характеристик, сопоставление результатов расчета с результатами многочисленных экспериментов на различных типах преобразователей. Описаны механизмы, определяющие эффективность приемников рентгеновского излучения, «ядерных» батареек, возбуждаемых  $\beta$ -излучением, германиевых регистраторов частиц высоких энергий и светодиодов.

Книга написана простым языком, подробно разъясняет процессы в полупроводниковых приборах, учитывая при этом сложность происходящих физических явлений. Поэтому она будет доступна для широкого круга читателей: студентов, аспирантов, инженеров и ученых, которые работают в области полупроводниковой силовой и микроэлектронной технике.

*Академик РАН, профессор А. Н. Сауров.*

# Глава 1.

Сауров А. Н.

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

### 1.1. Кремниевые полупроводниковые преобразователи.

Автоматическое управление в настоящее время обеспечивает все сферы деятельности человека: промышленность, транспорт, быт. Система автоматического управления состоит из датчиков сигналов о состоянии управляемых объектов, интерфейсов связи этих датчиков с микроконтроллерами и силовыми исполнительными механизмами. Система измеряет неэлектрические величины, преобразует эти величины в электрические, а затем обрабатывает полученные значения и формирует управляющий сигнал, который посредством исполнительных механизмов оказывает влияние на управляемый объект. Преобразование неэлектрических величин в электрические сигналы происходит с помощью полупроводниковых преобразователей. Полупроводниковые преобразователи и силовые полупроводниковые приборы используются в интерфейсах, исполнительных механизмах и источниках питания. Данные приборы обязательно содержат область пространственного заряда (ОПЗ), созданную тем или иным способом: *p-n*-переход, диод Шоттки или структуру металл-окисел-полупроводник.

На рис. 1.1. приведены модели некоторых современных силовых полупроводниковых приборов. Эти модели достаточно полно описаны в научной литературе, например, [1].

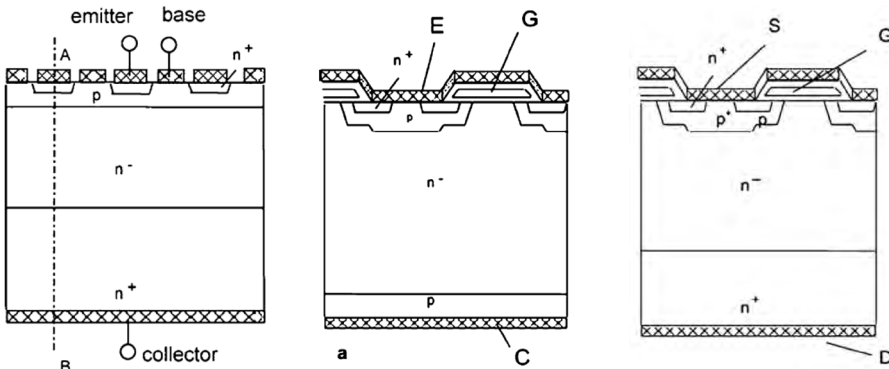


Рис. 1.1. Модели мощных силовых приборов [1].

Биполярный транзистор.

Биполярный транзистор с изолятором – IGBT–транзистор. E–эмиттер, G–затвор, C–коллектор.

Вертикальный DMOS транзистор. S–исток, G–затвор, D–сток.

Биполярный транзистор был разработан в 1947 г. Бардиным и Браттэйном [2]. Впервые это прибор был создан на германии. Кремниевый транзистор появился в 1956 г. и последующие десятилетия доминировал на рынке.



Этот широко известный полупроводниковый прибор не нуждается в дополнительном описании. В настоящее время он уступает иным силовым приборам, а кремний постепенно отступает перед карбидом кремния и нитридом галлия, сохраняя свои позиции, в том числе и на перспективу (рис. 1.2).

Полевой транзистор на основе структуры Металл-Оксид-Полупроводник – MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) был впервые исследован в 1963 г. [3] Под окислом существует канал, по которому носители заряда от истока движутся к стоку, создавая электрический ток. Величиной тока управляет поле, создаваемое затвором. Поле проникает в полупроводниковый канал через окисел. По этой причине такой транзистор называется полевым, а в его названии присутствует слово «окисел». Обычно применяются латеральные структуры, на которых основывается вся цифровая электроника, однако в силовом варианте используют не только латеральные, но и вертикальные структуры, изображенные на рис. 1.1.

Биполярный транзистор с изолятором (insulated gate bipolar transistor (IGBT)) был создан Wheatley и Becke [4]. Его описание и сравнение с биполярным прибором было сделано несколько позже [5]. Первоначально IGBT транзистор представлял MOSFET структуру, у которой со стороны стока сильно легированная область  $n$ -типа была заменена на область  $p$ -типа. Позже разрабатывались и другие модификации приборов.

Описание, принцип действия, технология и характеристики всех упомянутых полупроводниковых приборов хорошо известны. Отметим только, что все они содержат область сильного электрического поля, которая обеднена свободными носителями заряда, но обладает зарядом связанных электронов и дырок. Эта область называется областью пространственного заряда (ОПЗ). Она формируется на контакте полупроводников с различным типом проводимости, контактом металла с полупроводником, либо образуется полем, которое создается затвором и прикладывается через окисел на поверхности полупроводника.

Качество ОПЗ и протекающие в ней физические процессы полностью определяют качество силового полупроводникового прибора, а, следовательно, и системы управления в целом. В научной и учебной литературе до сих пор доминируют самые простые модели работы силового полупроводникового прибора, которые разработаны на основе знаний, полученных в 50-х и 60-х гг. прошлого века. При этом игнорируются многие достаточно сложные процессы, которые протекают в ОПЗ: генерация и рекомбинация, ускорение процессов эмиссии и захвата носителей заряда в сильных электрических полях, влияние на эти процессы электрон-фононного взаимодействия, и т. д. В то же время эти непростые процессы ограничивают ресурс полупроводниковых приборов, а именно: возрастает величина обратных токов, снижаются пробивные напряжения, увеличиваются время переключения и опасность выхода из строя прибора при повышении температуры. Эти факторы снижают надежность изделия и накладывают ограничения на условия его работы. В то же время современное производство требует эксплуатации оборудования в жестких условиях, как энергетических, так и климатических. Растут мощности, которыми должен управлять полупроводниковый прибор, при этом растет и температура его активной области.

Возникает требование стабильности прибора при возрастании нагрузки. Для того, чтобы полупроводниковые приборы могли ответить новым вызовам, необходимо глубоко понимать физические процессы, протекающие в областях пространственного заряда полупроводниковых преобразователей, а при разработке технологии производства и конструкции прибора следует учитывать возникающие в приборе рекомбинационные центры, особенности их электрических свойств, влияние на параметры прибора, а также представлять пути снижения их концентрации. Этим важным вопросам посвящены последующие главы данной коллективной монографии.

Для того, чтобы понять какие изделия востребованы в настоящее время, рассмотрим рынок силовых приборов (рис. 1.2). Анализ показывает, что на рынке доминируют дискретные полупроводниковые приборы. Рынок мощных интегральных схем практически не меняется, испытывает некоторые колебания, которые связаны с состоянием мировой экономики в целом. Несколько опережающими темпами растет рынок мощных модулей. В 2015 г. суммарный объем рынка составил 13 млрд долларов и к 2020 г. должен возрасти до 18 млрд долларов. В настоящее время на рынке лидируют мощные IGBT и MOSFET приборы. Доминируют приборы на основе кремния. Однако они не устраивают по пробивному напряжению (около 600 В) и ограниченной рабочей температуре. По-прежнему перспективны приборы на основе карбида кремния и нитрида галлия, от которых ожидают улучшения рабочих характеристик. Однако высокая плотность дефектов в областях пространственного заряда пока не позволяет это сделать.

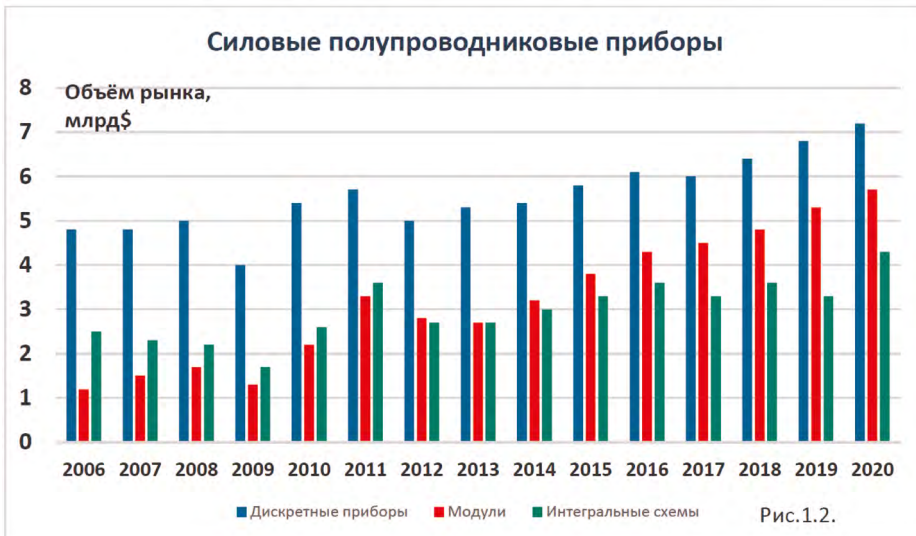


Рис. 1.2. Рынок силовых приборов.

Таким образом, на рынке силовой электроники преобладают кремниевые приборы. Существенным элементом силового прибора является область пространственного заряда, которая во многих случаях образуется в результате контактов полупроводников с *p*- и *n*-областями проводимости,

с возникновением  $p$ - $n$ -перехода. В области пространственного заряда существует сильное электрическое поле, которое изменяет рекомбинационные характеристики глубоких центров. В результате пробой становится «мягким», обратные токи увеличиваются, аномально изменяются с температурой и перестают устраивать потребителя. Фундаментальные причины, которые приводят к сжиганию параметров приборов, будут обсуждаться в последующих главах монографии.

## 1.2. Твердотельные приемники рентгеновского и оптического излучения.

Твердотельные приемники излучения обязательно содержат полупроводниковый преобразователь, преобразующий энергию излучения в электрическую энергию. Преобразователь, как правило, создается на основе  $p$ - $n$ -перехода или диода Шоттки. Эти элементы обладают областью пространственного заряда (ОПЗ), которая является основным элементом преобразователя. Модель, объясняющая действие преобразователя, приведена на рис. 1.3.

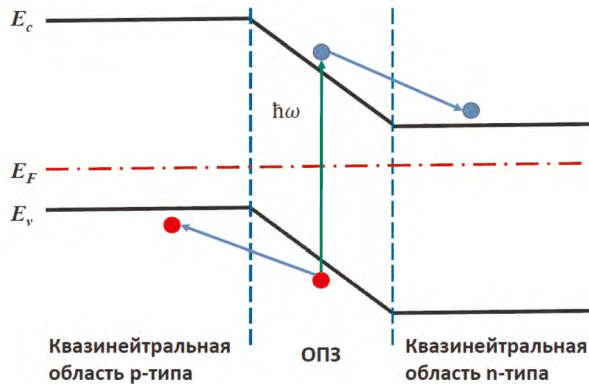


Рис. 1.3. Модель полупроводникового преобразователя энергии.

Кванты излучения ( $\hbar\omega$ ) генерируют в ОПЗ электронно-дырочные пары. В электрическом поле эти пары разделяются, электрон переходит в квазинейтральную  $n$ -область прибора, а дырка – в  $p$ -область. Нейтральность этих областей нарушается. Мгновенно из контактов в эти области инжектируются носители противоположного знака, которые восстанавливают нейтральность этих областей. В случае, если контакты к  $p$ - и  $n$ -областям соединены и цепь замкнута, – возникает электрический ток, который называется током короткого замыкания ( $I_{sc}$ ). Если цепь разомкнута, то изменяется заряд и поле ОПЗ, и возникает ЭДС, которая именуется ЭДС холостого хода ( $U_{xx}$ ).

Конкретные конструкции преобразователей излучения очень разнообразны и определяются видом излучения, энергией падающих частиц, а также свойствами полупроводника преобразователя. Достаточно часто применя-

ют различные покрытия, которые стабилизируют поверхность, уменьшают скорость поверхностной рекомбинации и создают эффект просветления, который снижает потери фотонов на входе в преобразователь.

Среди преобразователей большую долю рынка занимает солнечная энергетика. С этим направлением можно познакомиться в монографии [6]. Важное место среди оптических преобразователей отводится приемникам различного назначения [7], причем ведущие позиции среди них занимают приборы на основе кремния [8]. Среди многообразия применения оптических преобразователей на основе кремния важное место занимают приборы кремниевой фотоники. В первую очередь это связано с развитием мирового информационного пространства. В самом начале XX века скорость передачи информации была ничтожна: 1 бит/с [9]. С развитием технического прогресса, радио, телевидения и т. д. повышалась скорость передачи информации, причем рост происходил примерно линейно с течением времени. К 1980 г. традиционные передатчики позволили развить скорость передачи до  $10^5$  бит/с. Гигантский рост скорости передачи связан с появлением коммуникационных сетей, INTERNET. В течении нескольких лет скорость передачи увеличилась в миллион раз, а к 2020 г. должна достигнуть фантастической величины  $10^{14}$  бит/с.

Существует несколько диапазонов передачи сигналов по волоконным линиям. Приемники света на основе кремния используют в диапазоне 850 нм. Применение этих приемников обусловлено качественными кристаллами кремния, совместимостью с цифровыми ИС, а также низкой стоимостью изделий. Однако кремний имеет ряд недостатков: отсутствуют кремниевые источники света, материал не может применяться в иных спектральных диапазонах. Поэтому на кремнии изготавливают детекторы, модуляторы и коммуникационные сборки. На рис. 1.4 представлена топология детектора для волоконных сетей 850 нм. Для увеличения скорости срабатывания детектора используется заглубленный высоколегированный слой. Это позволяет добиться длительности фронта импульса менее 3-х наносекунд. Обратный в темноте ток такого диода менее 2 нА при комнатной температуре. Такой прибор имеет скорость передачи информации 530 Мбит/с [8].

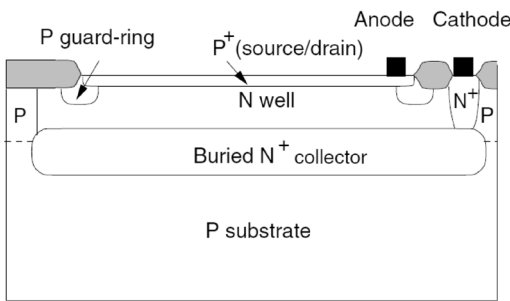


Рис. 1.4. Высокоскоростной кремниевый детектор излучения  $\lambda=850$  нм [9].

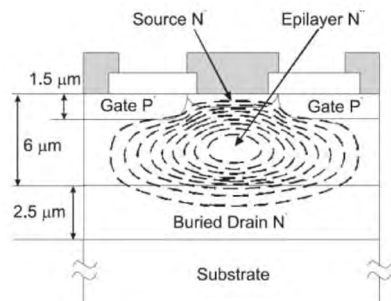


Рис. 1.5. Модулятор излучения на инжекции электронов [10].

Работа модуляторов на основе кремния основана на изменении коэффициента преломления или экстинкции в электрическом поле области пространственного заряда (например, за счет эффекта Франца-Келдыша) либо инжекции в рабочую область носителей заряда. На рис. 1.5 показан пример реализации модулятора на инжекции. На сильнолегированной подложке  $n^+$ -типа формируется низколегированный эпитаксиальный слой этого же типа проводимости. Этот слой не поглощает фотоны с энергией менее 1.1 эВ, а также слабо поглощает фотоны с энергией 850 нм, так как для кремния характерен непрямой оптический переход. У поверхности структуры между двумя затворами на основе  $p$ - $n$ -переходов расположен слой, высоколегированный донорными примесями. При попадании импульсного прямого смещения на затворы  $p$ -типа они инжектируют в слаболегированный слой дырки. Избыточная концентрация свободных носителей изменяет комплексный показатель преломления. Это приводит к увеличению поглощения света. Свет ослабляется, т. е. возникает эффект модуляции. Сильно легированный слой у поверхности снижает скорость поверхностной рекомбинации. Скорость срабатывания такого прибора зависит от рассасывания инжектированных носителей заряда. Для оптимизации такого прибора необходимо уметь определять скорость рекомбинации в слабо легированной области, в которой осуществляется модуляция. Таким образом, глубокое понимание процессов, протекающих в  $p$ - $n$ -переходах, позволяет создавать высокоэффективные приборы кремниевой фотоники.

Заметим, что это направление достаточно перспективно, поэтому рынок приборов кремниевой фотоники ожидает рост (рис. 1.6). Эксперты считают, что объем рынка в течении ближайших 8 лет увеличится в 14 раз и достигнет 720 млрд долларов.

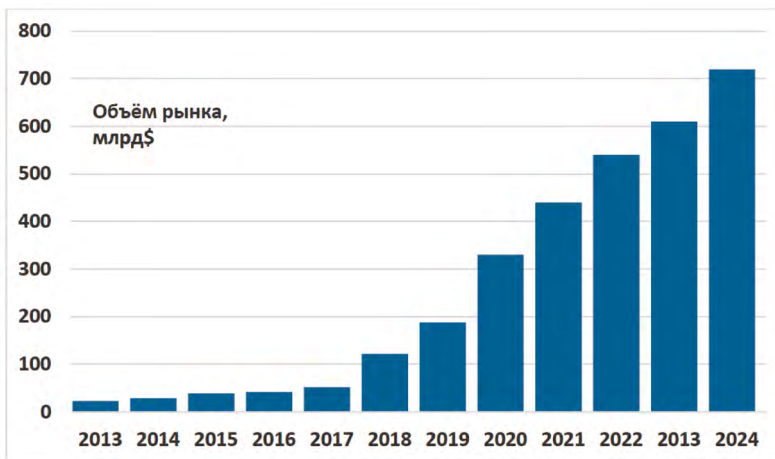


Рис. 1.6. Развитие рынка кремниевой фотоники для оптических сетей передачи информации.

Еще одним важным направлением использования кремниевых преобразователей является детектирование сигналов, которые возбуждаются частицами высоких энергий. Это так называемые детекторы излучения. Они

бывают двух основных типов. Первый тип – это детекторы со сцинтилляторами. Такой детектор состоит из двух частей: сцинтиллятора, который представляет пластину вещества, способного излучать свет при прохождении через него частицы, а также фотоприёмника, который фиксирует вспышку света. Такой прибор будет подробно исследоваться в главе 3. Второй тип – это детектор, который непосредственно фиксирует электрический сигнал при прохождении частицы сквозь свой объем.

Детектор частиц высоких энергий изготавливается на основе пластин высокоомного кремния с концентрацией носителей заряда, близкой к концентрации собственного полупроводника. На одной стороне пластины создается слой сильнолегированный донорами. Этот слой необходим для создания омического контакта. Сверху формируются слои  $p$ -типа. Возникает  $p$ - $i$ - $n$ -диод, толщина  $i$ -слоя которого достаточно высока.

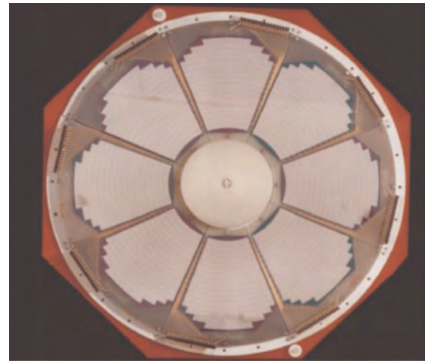
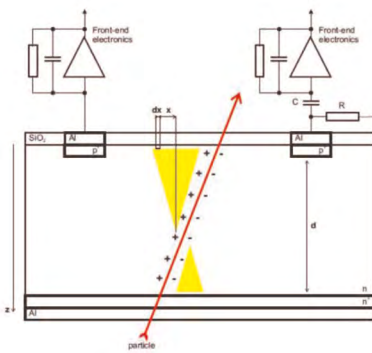


Рис. 1.7. Кремниевый детектор частиц высоких энергий [12].

а) Модель работы детектора частиц.

б) Внешний вид многоканального детектора частиц.

Когда частица высоких энергий влетает в  $i$ -область, она генерирует многочисленные электронно-дырочные пары и диод фиксирует сигнал. При определенном расположении  $p$ -областей можно позиционировать положение частицы в пространстве. Как правило, это затруднительно сделать с помощью одного детектора. Такие детекторы изготавливают из большого количества пластин, расположенных определённым образом и перекрывающих друг друга. Пример такого детектора приведен на рис. 1.7 б. Конструкция детекторов с точки зрения расположения пластин диодов в пространстве все усложняется; если в 1985 г. площадь пластин детектора составляла порядка  $0.1 \text{ м}^2$ , то в настоящее время эта величина превышает  $100 \text{ м}^2$  [12]. Такие детекторы служат для фиксации лептонов, кварков, глюонов, калибровочных бозонов и применялись при охоте на частицы Хиггса.

Важной проблемой является стабильность таких детекторов. Детекторы, изготовленные на основе германия, легированного литием, необходимо хранить при температуре жидкого азота. При повышении этой температуры они быстро выходят из строя. Анализ причин этого процесса проводится в главе 8 тома 2 данной книги.

Детекторы на основе  $p-i-n$ -структур как непосредственно, так и дополненные сцинтилляторами, применяются для регистрации рентгеновского излучения [13]. На рис. 1.8 приведен спектр чувствительности таких детекторов без и с использованием сцинтиллятора.

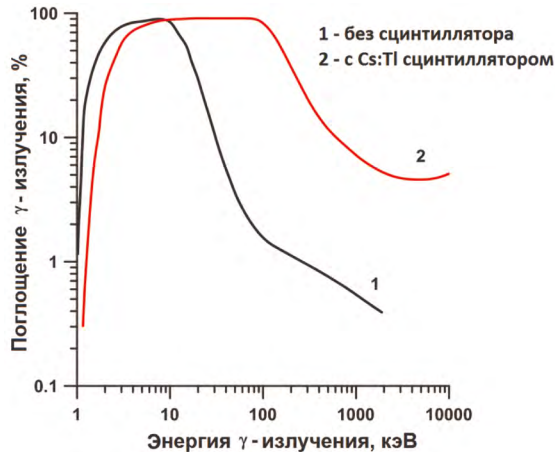


Рис. 1.8. Спектр чувствительности детектора рентгеновского излучения [13].

Рынок детекторов излучения несопоставим с рынком приемников. Но его объем к 2020 г. должен превысить 1 млн долларов.

### 1.3 Ядерные батарейки.

Источники  $\beta$ -излучения обладают высокой удельной плотностью энергии. Она определяется энергией, которая заключена в единице массы или объема вещества. На рис. 1.9 приведена диаграмма зависимости удельной, приведенной на 1 кг массы энергии, к приведенной мощности, также отнесенной к массе источника питания [14]. Данные рис. 1.9 показывают, что источники  $\beta$ -возбуждения (Ni-63; T; Sr-90) лидируют по запасам энергии  $3 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$  Вт·час/кг. По удельной мощности лидируют конденсаторы 100 – 10 000 Вт/кг. Реализация этих запасов энергии требует современной научной проработки.

Первые преобразователи энергии радиоактивного излучения в электрическую энергию были разработаны еще в 1913 г. [15] С тех пор данное направление непрерывно развивается. Ядерные батарейки можно разделить на 3 группы – самозаряжающиеся конденсаторы и устройства с непрямым и прямым преобразованием энергии излучения в электрическую энергию. Самозаряжающиеся конденсаторы, как правило, являются вакуумными, шарообразной формы, диаметром в несколько сантиметров. Их основным недостатком является большие габариты и вес.

Прямое преобразование энергии  $\beta$ -распада в электрический ток с помощью структуры, обладающей областью пространственного заряда, является весьма популярным направлением. Первые работы, посвященные этому направлению, опубликованы в 50-х гг. прошлого века и раскрывают основ-

ные принципы работы устройств данного типа [16, 17]. Это связано с кажущейся простотой конструкции батареи, которая, благодаря барьеру Шоттки,  $p-n$ - или гетеропереходу, обладает встроенным электрическим полем, разделяющим генерированные электроны и дырки. Процесс генерации тока в  $p-n$ -переходах представлен на рис. 1.10. Возникающее при этом напряжение именуют  $\beta$ -вольтаическим эффектом.

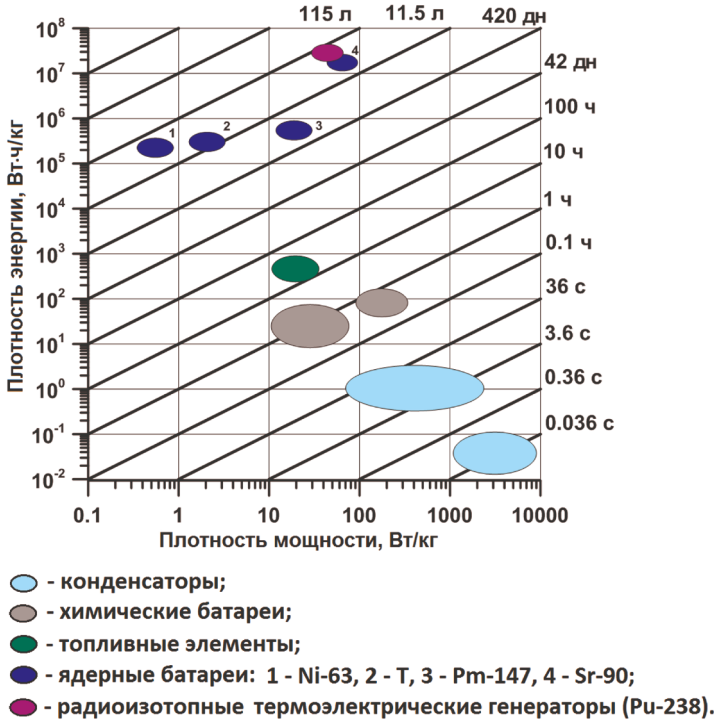


Рис. 1.9. Сопоставление удельных показателей различных типов источников питания [14].

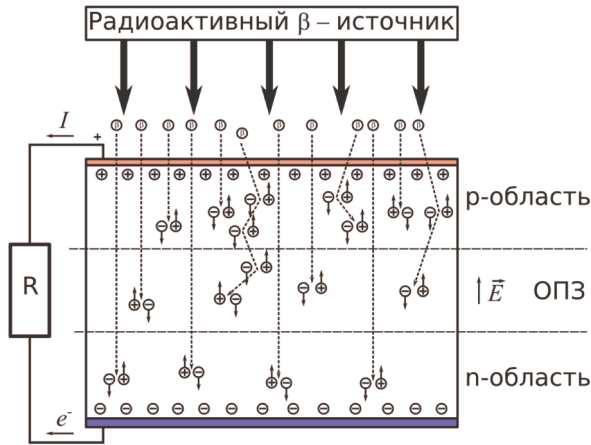


Рис. 1.10. Схема процессов генерации тока в  $\beta$ -батареях на основе  $p-n$ -переходов [16].



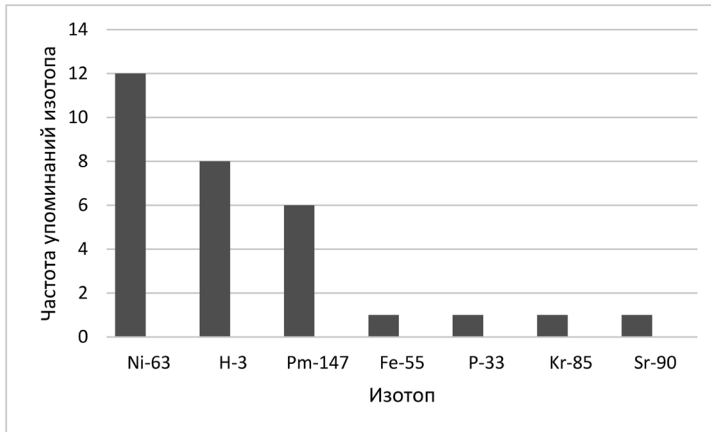


Рис. 1.11 Диаграмма упоминаний об изотопах в научной литературе.

Наиболее популярным изотопом бетавольтаических батарей является Ni-63. На рис. 1.11 приведена диаграмма количества литературных источников, в которой изучаются батареи на тех или иных изотопах.

Разнообразные конструкции батарей с прямым преобразованием энергии обсуждаются в многочисленных работах, как например, [18,19]. При этом для анализа их функционирования и эффективности применяются самые простые модели, а именно замена реального распределения испущенных при распаде электронов одной средней энергией электрона. Электрические характеристики рассматриваются в рамках диффузионной теории Шоули, разработанной в начале 50-х гг. Такие подходы обедняют процесс научного познания, не полностью отражают реальные физические процессы и дают не точные конечные результаты. Поэтому важной задачей данной монографии является разработка расчетных математических моделей, максимально приближенных к реальным физическим процессам, протекающим в преобразователях энергии.

Работы по бетавольтаическим источникам питания начинались и продолжают на кремнии [20-22]. Этот материал является высокотехнологичным, отличается хорошо разработанной технологией создания полупроводниковых приборов, поэтому выступает в качестве модельного при конструировании прямых преобразователей энергии. В данной работе, которая носит поисковый характер, также использовались диодные структуры на основе кремния. Это позволяет проводить сопоставление полученных результатов с достигнутым мировым уровнем.

Кремний имеет еще одно важное преимущество. Его поверхность легко поддается разветвлению за счет плазменного (рис. 1.12) [23] или анодного (рис. 1.13) [24] травления.

Результаты, полученные на пористых структурах, не показывают рекордных достижений. Эффективность преобразователей достаточно низкая: 0.02 - 0.2%. По-видимому, это связано с двумя обстоятельствами: во-первых, в пористых структурах увеличивается роль рекомбинационных процессов, в результате чего падает время жизни и ухудшаются условия разделения электронно-дырочных пар; во-вторых, при нанесении пленок

никеля-63 такие узкие поры не удастся заполнить полностью, поэтому сбор электронов высоких энергий полупроводниковым преобразователем резко ухудшается. Исключением является источник на основе газообразного трития. Тритий легко проникает в поры, а также предоставляет лучшие условия для сбора электронов. Однако такой источник имеет выраженные недостатки: он очень опасен при разгерметизации и имеет малый запас активности, поэтому выделяемая мощность устройства низка, а его габариты велики.

Двухступенчатые преобразователи энергии радиоактивных изотопов состоят, соответственно, из двух частей: источника электронов высоких энергий, которые возбуждают люминофор, и полупроводникового приемника излучения [20]. Процесс преобразования проходит в две стадии: на первой стадии энергия распада превращается в энергию светового излучения, а на второй – световое излучение преобразуется в электрический ток. Схема такого преобразователя приведена рис. 1.14.

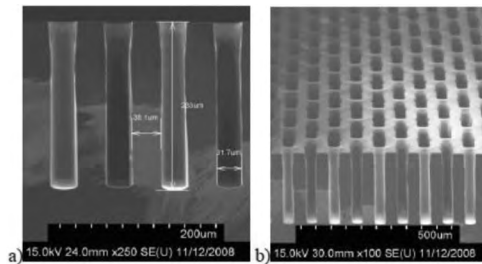


Рис. 1.12. Поверхность полупроводникового преобразователя после плазменного травления [23].

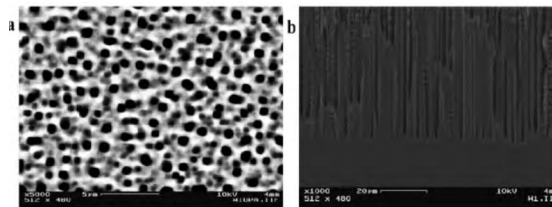


Рис. 1.13. Поверхность полупроводникового преобразователя после анодного травления [24].

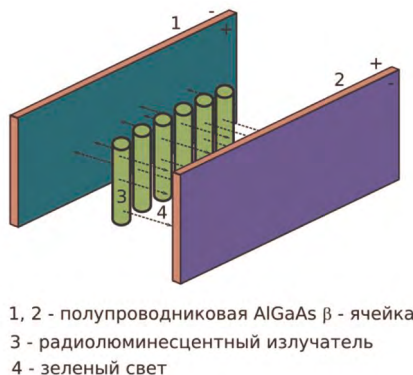


Рис. 1.14. Схема конструкции двухступенчатого преобразователя [20].

Преобразователям этого типа посвящена монография [20], в которой анализ всех процессов на всех ступенях преобразования выполнен очень подробно. Тем не менее, научный поиск в этом направлении продолжается [25]. Важную роль в формировании эффективности двойных преобразователей играет катодолюминесценция – возбуждение света электронами высоких энергий и ввод этих электронов в люминофор.

В качестве люминофора чаще всего используется ZnS:Cu [20]. В работе [26] исследована зависимость выходной мощности и эффективности преобразования в зависимости от температуры. С понижением температуры эффективность и мощность растут. Эффективность преобразования достигает 0.16% при 240 К, но при комнатной температуре она составляет всего лишь 0.02%. Мощность на нагрузочном сопротивлении при этих же температурах 0.4 и 0.05 нВт/см<sup>2</sup>. Такие же низкие эффективности и мощности 0.3% и 0.05 нВт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре приводятся в других работах. Низкие эффективность и мощность, по всей видимости, обусловлены, большими потерями при входе электронов высоких энергий в вещество люминофора.

#### 1.4. Показатели качества полупроводниковых преобразователей.

Интегральная эффективность полупроводникового преобразователя может быть вычислена по формуле [27, 28]:

$$\eta_s = eU_{xx}F_{ef} / \varepsilon, \quad (1.4.1)$$

где  $e$  – элементарный заряд электрона;  $F_{ef}$  – фактор эффективности преобразования;  $\varepsilon = 2.8E_g + 0.5$  эВ – энергия, необходимая для создания одной электронно-дырочной пары в преобразователе [29];  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника.

Фактор эффективности ( $F_{ef}$ ) можно определить по формуле:

$$F_{ef} = \frac{I_{\max} U_{\max}}{I_{sc} U_{xx}}, \quad (1.4.2)$$

где  $U_{\max}$  – напряжение, соответствующее максимуму мощности на нагрузочном сопротивлении;  $I_{\max}$  – ток, соответствующий данному напряжению.

Таким образом, показателями качества преобразователей в первую очередь выступают напряжение холостого хода и ток короткого замыкания. Косвенно показателями качества также являются напряжение, при котором мощность на сопротивлении нагрузки достигает максимума, и ток, соответствующий этому напряжению. Эти два параметра характеризуют вольт-амперную характеристику, в первую очередь, – плавность ее изменения. Прибор с плавной вольт-амперной характеристикой имеет интегральную эффективность преобразователя меньше, чем прибор с крутой характеристикой. При этом ток короткого замыкания должен быть как можно меньше.

Анализ показывает, что достичь высокой эффективности можно только за счет снижения величины обратного тока. Для преобразователей, имею-

щих классические вольт-амперные характеристики, мощность на нагрузке выражается формулой:

$$P = VI = I_S V [\exp(eV/kT) - 1] - I_R V, \quad (1.4.3)$$

где  $V$  – напряжение на  $p$ - $n$ -переходе приемника, возникающее в результате генерации электронно-дырочных пар в области пространственного заряда;  $I_S$  – ток насыщения  $p$ - $n$ -перехода в темноте (без воздействия рентгеновского излучения);  $I_R$  – ток, возникающий при действии излучения.

Особенностью рентгеновского приемника является то, что он должен эффективно работать при минимальных интенсивностях излучения. В этом случае выполняется неравенство:  $eV \ll kT$ . Тогда, раскладывая экспоненту формулы (1.4.3) в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получим:

$$P_{\max} = \frac{eI_S V^2}{kT} - I_R V. \quad (1.4.4)$$

После простых вычислений для максимальной мощности и КПД получаем:

$$P_{\max} = \frac{kTI_R^2}{2eI_S}, \quad \text{КПД} = \frac{1}{2J_R S} \frac{kTI_R^2}{eI_S}. \quad (1.4.5)$$

Таким образом, формулы (1.4.5) показывают, что и максимальная мощность на нагрузке, и КПД являются обратно пропорциональными обратному току приемника в темноте. Следовательно, очень важно понять механизмы, формирующие обратную вольт-амперную характеристику и проанализировать, как можно уменьшить этот ток. Как правило, в реальных диодах они не соответствуют классическим. На них оказывает влияние процессы генерации и рекомбинации в области пространственного заряда [30], которые анализируются в главах 4–6, а процессы дефектообразования анализируются в монографии [31].

Поэтому очень важно исследовать природу возрастания обратных токов  $p$ - $n$ -переходов и диодов Шоттки, понимать связь этих параметров с образованием рекомбинационных центров в областях пространственного заряда приборов. Необходимо понимать всю сложность процессов переноса носителей заряда в преобразователях. Эти процессы нельзя упрощать и сводить к одному механизму. Адекватной может быть только модель, которая объединяет и обобщает известные механизмы формирования обратных токов, а именно диффузионный, прыжковый и туннельный, а также формулирует критерии преобладания конкретного механизма. Важную роль играет электрон-фононное взаимодействие, проявление которых в кремниевых приборах исследовано слабо. Электрон-фононное взаимодействие обуславливает нарастание обратных токов с ростом приложенного напряжения. Это приводит к плавным вольт-амперным характеристикам и уменьшению коэффициента полезного действия полупроводниковых преобразователей. В монографии развиваются методики определения параметров рекомбинационных центров и электрон-фононного взаимодействия, рассчитываются обратные токи и эффективность преобразователей. На конкретных

примерах показаны причины снижения эффективности приемников рентгеновского излучения, ядерных батареек, регистраторов частиц высоких энергий.

### Литература к главе 1.

1. J. Lutz, H. Schlangenotto, U. Scheuermann, Rik De Doncker / Semiconductor Power Devices. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011, 535 p.
2. Bardeen J., Brattain W. H. Physical Principles involved in transistor action. Phys. Rev. 75, 1949, pp. 1208–1225.
3. Hofstein S. R., Heiman F. P. The silicon insulated-gate field-effect transistor. Proceedings of the IEEE, vol. 51, Issue 9, 1963, pp. 1190–1202.
4. Becke H. W., Wheatley Jr. C. F. Power MOSFET with an anode region. United States Patent, Nr. 4, 364, 073, Dec. 14, 1982 (filed March 25, 1980).
5. Baliga B. J., Adler M. S., Grey P. V., Love R. P. The insulated gate rectifier (IGR): A new power switching device. Proceedings of the IEDM, 1982, pp. 264–267.
6. Andreas Wagner. Photovoltaik Engineering. Springer, Heidelberg – Dordrecht – London – New York, 2010.
7. Stefan C. W. Krauter. Generation Photovoltaic Energy Systems. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 2006.
8. L. Pavesi, D. J. Lockwood. Silicon Photonics. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 2004.
9. E. Fullin, G. Voirin, M. Chevroulet, A. Lagos, J.-M. Moret. CMOS-based technology for integrated optoelectronics: a modular approach. IEEE Int. Electron Device Meeting, 1994, pp. 527–530.
10. A. Cutolo, M. Iodice, P. Spirito, L. Zeni. Silicon Electro-Optic Modulator Based on a Three Terminal Device Integrated in a Low-Loss Single-Mode SOI waveguide. J. Lightwave Technol, 1997, 15, 505.
11. Jean Louis Malinge. 2nd Summer School on Intelligent signal processing for Front IE Research and Industry, July 22nd 2014.
12. H. F. W. Sadrozinski. Applications of Silicon Detectors. IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 48, no. 4, august 2001, 933 p.
13. R. G. Lanier. Developments in X-ray imaging Technology. Livermore. 2012, 82 p.
14. G. N. Yakubova. Nuclear batteries with tritium and promethium-147 radioactive sources. Диссертация University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
15. H. G. J. Moseley, and J. Harling. The Attainment of High Potentials by the Use of Radium. Proc. R. Soc. (London) A, 1913, 88, 471 p.
16. S. T. Revankar and T. E. Adams. Advances in Betavoltaic Power Sources. J. Energy Power Sources Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321–329.
17. P. Rapport. The Electron-Voltaic Effect in p-n Junctions Induced by Beta Particle Bombardment. Phys. Rev. 93, 1953, 246 p.
18. L. C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind. Betavoltaic power sources. Physics Today, 65 (12), 2012, pp. 35–38.
19. W. Sun, N. P. Kerami, K. D. Hirschman, L. L. Gadenken, P. P. Fauchet. A three-dimensional porous silicon *p-n*-diode for betavoltaics and photovoltaics. Adv. Mater. 17, 2005, pp. 1230–1233.
20. Polymers, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries. Edited by Kenneth E. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington, D.C, 2002, 472 p.
21. А. А. Резнев, А. А. Пустовалов, Е. М. Максимов, Н. Передерий, Н. С. Петренко. Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никель-63. Нано-микросистемная техника, 2009, №3, с. 14–16.

22. V. N. Murashev, V. N. Mordkovich, S. A. Legotin, O. I. Rabinovich, A. A. Krasnov. Peculiarities of Betavoltaic Battery Based on Si. *Journal of Nano- And Electronic Physics*, 2014, vol. 6, No 4, 04012.

23. G. H. Miley, N. Lou. A Nanopore Multilayer Isotope Battery Using Radioisotopes from Nuclear Wastes. 9th Annual International Energy Conversion Engineering Conference 31 July – 03 August 2011, San Diego, California.

24. W. Sun, N. P. Kherani, K. D. Hirschman, L. L. Gadeken, P. M. Fauchet. Harvesting Betavoltaic and Photovoltaic Energy with Three Dimensional Porous Silicon Diodes. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 836*, 2005. Materials Research Society.

25. B. Liu, K. P. Chen, N. P. Kherani, S. Zukotynski. Power-scaling performance of a three-dimensional tritium betavoltaic diode. *Applied Physics Letters* 95, 233112, 2009.

26. Xiao-Bin Tang a, b, n, LiangHong a, b, Zhi-HengXu a, b, Yun-PengLiu a, b, DaChen a, b. Temperature effect of a radioluminescent nuclear battery based on Pm-147/ZnS:Cu/GaAs. *Applied Radiation and Isotopes* 97, 2015, pp. 118–124.

27. Гаман В. И. Физика полупроводниковых приборов. 1989, 336 с.

28. A. V. Sachenko, R. M. Korkishko, V. P. Kostylyov, N. P. Kulish, and I. O. Sokolovskiy. Analysis of the attainable efficiency of a direct-bandgap betavoltaic element. *arXiv: 1504.03179v1 [cond-mat.mtrl-sci]* 13 Apr, 2015.

29. C. A. Klein. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, pp. 2029-2038.

30. Булярский С. В., Грушко Н. С. Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: МГУ, 1995, 399 с.

31. Булярский С. В., Светухин В. В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск, УлГУ, 2002, 386 с.

## Глава 2.

Булярский С. В.

### ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУРАХ

#### 2.1. Области пространственного заряда полупроводникового прибора.

Однородный слабокомпенсированный полупроводник с равномерно распределенными примесями не содержит внутренних электрических полей. Во всех точках такого полупроводника выполняется условие электронейтральности:

$$p - n + \sum_i N_{di} - \sum_j N_{aj} = 0, \quad (2.1.1)$$

где  $p$  – концентрация свободных дырок;  $n$  – концентрация свободных электронов;  $N_{di}$  – концентрация заряженных доноров типа  $i$ ;  $N_{aj}$  – концентрация заряженных акцепторов типа  $j$ .

Электрические поля, проникнувшие внутрь полупроводника или возникшие в результате электрической неоднородности, приводят к перемещению свободных носителей заряда. Уравнение электронейтральности (2.1.1) нарушается. В местах, которые покинули свободные электроны и дырки, остаются заряженные доноры и акцепторы. Эта область полупроводника оказывается заряженной и носит наименование «область пространственного заряда» (ОПЗ). Внешнее электрическое поле проникает в вещество на разную глубину, в зависимости от концентрации в нем свободных носителей заряда. Образование областей пространственного заряда приводит к возникновению внутреннего электрического поля, которое компенсирует внешнее. Явление изменения внешнего электрического поля в результате перераспределения свободных носителей заряда внутри конденсированной фазы вещества носит название экранирования. Толщина слоя, который необходим для экранирования, называется длиной экранирования ( $L_D$ ) и зависит от концентрации свободных носителей заряда в веществе [1,2]:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_o \varepsilon_s k T}{e^2 n}}, \quad (2.1.2)$$

где  $\varepsilon_o$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $\varepsilon_s$  – статическая диэлектрическая постоянная вещества;  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона.

В металлах длина экранирования сравнима с параметром решетки. Поэтому внутри металла электрическое поле не проникает, а все заряды расположены на его поверхности. В полупроводнике глубина проникновения поля составляет от сотых долей до сотен микрон в зависимости от уровня легирования.

Область пространственного заряда в полупроводнике образуется в результате контакта двух полупроводников или полупроводника и металла. Электроны твердого тела находятся в равновесии. Это означает следующее:

во-первых, заряд свободных электронов в точности совпадает с зарядом ионов решетки и соблюдается условие электронейтральности (2.1.1); во-вторых, концентрация электронов подчиняется распределению Ферми-Дирака и определяется энергией Ферми. Энергия Ферми – это параметр распределения Ферми-Дирака, которая представляет вероятность заполнения электронного состояния, энергия которого равна  $E$ . Данная энергия имеет несколько определений. Наиболее точное определение **энергии Ферми, как энергии некоторого виртуального уровня, вероятность заполнения которого электронами равна  $1/2$** . Распределение Ферми-Дирака имеет вид:

$$f_F = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}, \quad (2.1.3)$$

где  $E$  – текущее значение энергии. Легко видеть, что при равенстве энергии Ферми текущей энергии, значение функции равно  $1/2$  при любой температуре. Если температура стремится к  $0$  К, то функция (2.1.3) вырождается в прямоугольник. Оказывается, что при такой температуре все состояния ниже уровня Ферми заполнены, а выше свободны. Из этого вытекает еще одно определение: **энергия Ферми является границей, ниже которой при температуре, стремящейся к нулю, все электронные состояния полностью заполнены.**

Электроны, которые покидают твердое тело, оставляют заряженные ионы остова решетки. Поэтому в момент выхода в вакуум они испытывают притяжение со стороны этих ионов, и, следовательно, со стороны решетки тоже. Поэтому они обладают отрицательной энергией, которую можно изобразить в виде потенциальной ямы. Для того, чтобы выйти из этой ямы, электрон должен совершить работу. **Минимальная энергия, которую надо сообщить электрону для того, чтобы он мог перейти с уровня Ферми в вакуум, называется работой выхода.**

На рис 2.1 а представлена зонная диаграмма полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа. Энергия  $E_v$  обозначает потолок валентной зоны; энергия  $E_i$  – середину запрещенной зоны; энергия  $E_c$  – дно зоны проводимости; энергия  $E_o$  – уровень вакуума; энергия Ферми –  $E_F$ . Работа выхода – это энергетическое расстояние от уровня Ферми до уровня вакуума.

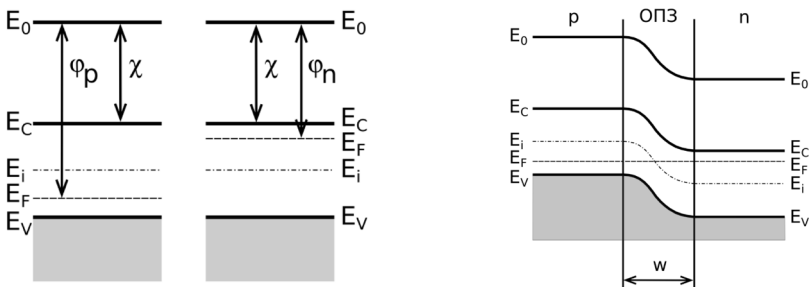


Рис.2.1. Формирование области пространственного заряда при контакте двух полупроводников.

а) Полупроводники  $n$ - и  $p$ -типа на расстоянии друг от друга.

б) Контакт полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа с образованием  $p$ - $n$ -перехода.



Положение уровня Ферми в запрещенной зоне определяет тип и концентрацию свободных носителей заряда. В полупроводнике *p*-типа он расположен в нижней половине запрещенной зоны, символизируя избыток дырок, в полупроводнике *n*-типа он находится в верхней половине зоны, показывая избыток электронов [1, 2]. Из этих утверждений следует, что работа выхода из полупроводника *p*-типа больше, чем у полупроводника *n*-типа. При контакте этих полупроводников (рис. 2.1 б) часть электронов покидает полупроводник *n*-типа и переходит в *p*-тип. Область у контакта в полупроводнике *n*-типа заряжается положительно. Этот заряд обусловлен нескомпенсированными донорными центрами, заряженными положительно. Электроны, перешедшие в *p*-тип, заряжают акцепторные центры, и область у контакта полупроводника *p*-типа заряжается отрицательно. Возникает область пространственного заряда, состоящая из положительно и отрицательно заряженных слоев.

В соответствии с теоремой Гаусса, заряды создают электрическое поле и электрическую разность потенциалов, максимальное значение которой равно высоте потенциального барьера на контакте полупроводников с противоположной проводимостью (рис. 2.2). Максимальная величина электрического поля области пространственного заряда в отсутствии внешнего электрического напряжения равна [1, 2]:

$$E_{\max} = \frac{eN_a W_p}{\epsilon_o \epsilon_s} = \frac{eN_d W_n}{\epsilon_o \epsilon_s}, \quad (2.1.4)$$

где  $W_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_o \epsilon_s}{eN_a^2 \left( \frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right)}}$  – ширина ОПЗ в *p*-области;  $W_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_o \epsilon_s}{eN_d^2 \left( \frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right)}}$  –

ширина ОПЗ в *n*-области.

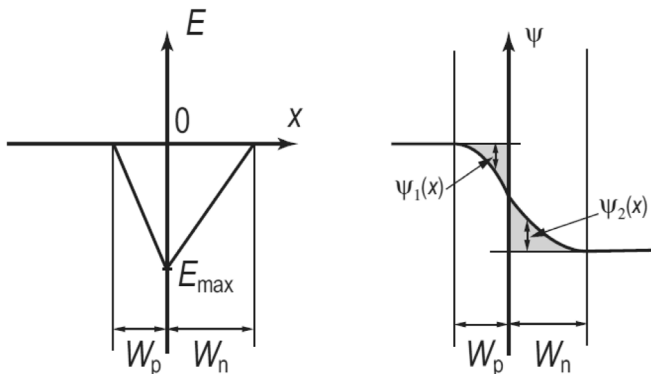


Рис. 2.2. Электрическое поле (*E*) и распределение потенциала ( $\Psi$ ) в области пространственного заряда *p-n*-перехода.

Ширина области пространственного заряда в отсутствии внешнего электрического напряжения определяется суммой указанных величин:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s\Delta\varphi}{e}\left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D}\right)} \quad (2.1.5)$$

На металлургической границе  $p$ - $n$ -перехода при  $x=0$  образуется потенциальный барьер высотой:

$$\Delta\varphi_o = eV_D = \frac{e}{\varepsilon_o\varepsilon_s}\left(N_A^-W_p^2 + N_D^+W_n^2\right), \quad (2.1.6)$$

где  $V_D$  называется диффузионным потенциалом.

Высотой потенциального барьера и напряженностью электрического поля в области пространственного заряда можно управлять, прикладывая к  $p$ - $n$ -переходу внешнее напряжение электрического смещения. Если минус источника внешнего напряжения соединен с  $n$ -областью полупроводника, а плюс – с  $p$ -областью, то такое напряжение понижает высоту потенциального барьера и уменьшает напряженность электрического поля, а ширина области пространственного заряда становится меньше. Такое напряжение называется прямым. При противоположной полярности возникает противоположный эффект: ширина ОПЗ растёт вместе с высотой потенциального барьера. Такое напряжение называется обратным.

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_o\varepsilon_s(\Delta\varphi_o \pm eU)}{e}\left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D}\right)}, \quad (2.1.7)$$

$$E_{\max} = \frac{2(\Delta\varphi_o \pm eU)}{W} = \sqrt{\frac{2e(\Delta\varphi_o \pm eU)}{\varepsilon_o\varepsilon_s} \frac{N_D N_A}{N_D + N_A}}. \quad (2.1.8)$$

Область пространственного заряда можно представить в виде плоского конденсатора. Поэтому она обладает электрической ёмкостью, величиной которой можно управлять, изменяя внешнее напряжение электрического смещения:

$$C = \frac{\varepsilon_o\varepsilon_s S}{W} = S \sqrt{\frac{e\varepsilon_o\varepsilon_s}{2(\Delta\varphi_o \pm eU)} \frac{N_D N_A}{N_D + N_A}}. \quad (2.1.9)$$

Сразу заметим, что носители заряда в  $p$ - $n$ -переходе классифицируются как основные и неосновные, а также равновесные и неравновесные. Основными носителями заряда называются дырки  $p$ -области полупроводника и электроны  $n$ -области. Они обозначаются индексами  $n$ ,  $p$  и  $0$ . Например, основные равновесные электроны в  $n$ -области обозначаются  $n_{n0}$ , индекс  $0$  обозначает равновесные носители заряда. Равновесные электроны в  $p$ -области обозначаются  $n_{p0}$ . Распределение этих носителей заряда вдоль  $p$ - $n$ -перехода приведено на рис. 2.3. Равновесные носители заряда в каждой области связаны между собой выражением:

$$n_{n0}p_{n0} = n_{p0}p_{p0} = n_i^2, \quad (2.1.10)$$

где  $n_i$  – концентрация собственных носителей заряда.

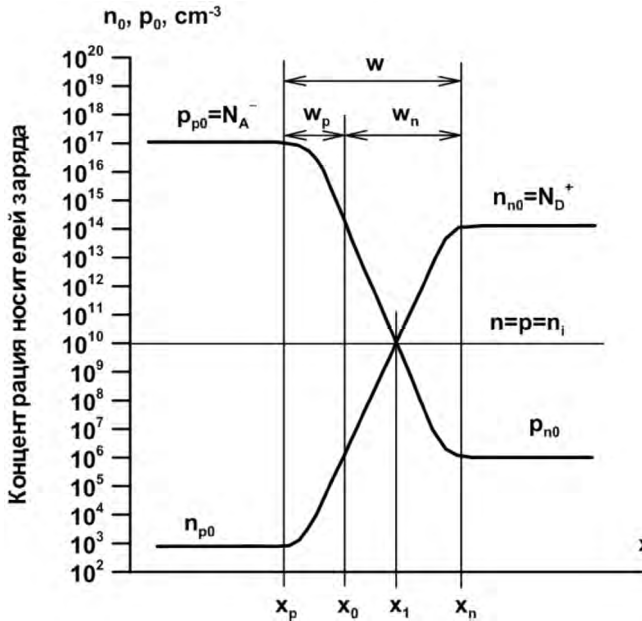


Рис. 2.3. Распределение основных и неосновных носителей заряда вдоль  $p$ - $n$ -перехода.  $x_p$  – граница ОПЗ в  $p$ -области,  $x_n$  – граница ОПЗ в  $n$ -области,  $x_0$  – металлургическая граница  $p$ - $n$ -перехода,  $x_j$  – физическая граница  $p$ - $n$ -перехода.

Внешнее электрическое напряжение управляет не только шириной ОПЗ и электрическим полем в ней. Оно либо понижает, либо повышает потенциальный барьер на границе раздела  $p$ - и  $n$ -областей и тем самым изменяет концентрацию на границе  $p$ - и  $n$ -областей. При приложении прямого напряжения наблюдается явление инжекции неосновных носителей заряда. Это явление связано с понижением высоты потенциального барьера и проникновением основных носителей в область противоположной проводимости, где они являются неосновными. Таким образом, явление инжекции заключается в возрастании концентрации неосновных носителей на границе ОПЗ при приложении напряжения прямого смещения.

$$p_n = p_{n0} \exp\left(\frac{eU}{kT}\right), \quad n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{eU}{kT}\right). \quad (2.1.11)$$

Электроны и дырки инжектируются в область пространственного заряда. В этой области они являются неравновесными и рекомбинируют между собой. Более подробно этот процесс будет рассмотрен в следующем параграфе и главе 3. Концентрация неосновных неравновесных носителей растет не только в ОПЗ и на её границах, но и в прилегающих к ней областях. Дырки проникают в  $n$ -область, а электроны – в  $p$ -область, где они распределены по экспоненциальному закону. Для одномерного случая он принимает вид:

$$p_n = p_{n0} \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right), \quad n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) \exp\left(-\frac{x}{L_n}\right), \quad (2.1.12)$$

где  $L_{n,p}$  – диффузионная длина пробега неосновных электронов и дырок в полупроводнике. Таким образом, электроны и дырки при приложении напряжения прямого смещения инжектируются в области, прилегающие к ОПЗ. Если в  $n$ -область инжектируется дырка, то это не изменяет заряд данной области. Из контакта к ней в это же время инжектируется электрон. Заряд области остается нулевым, несмотря на присутствие в ней неосновных неравновесных носителей заряда. В связи с этим её именуют квазинейтральной, т. к. с одной стороны она является нейтральной, а с другой – распределение носителей заряда не подчиняется распределению Ферми-Дирака. Пересечение электроном или дыркой границы полупроводникового прибора на контактах регистрируется в виде протекания электрического тока.

При приложении обратного смещения концентрация на границах ОПЗ падает. Это явление называется экстракция.

Инжекция вызывает увеличение тока при прямом смещении. При обратном смещении ток либо не растет, либо растет заметно слабее. К такому выводу пришёл Шокли еще в начале 50-х гг. прошлого века [1]. Полученная им вольт-амперная характеристика (ВАХ) объясняет выпрямление переменного тока  $p$ - $n$ -переходом. Она имеет вид:

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right), \quad I_s = e \left( \frac{D_p p_{n0}}{L_p} + \frac{D_n n_{p0}}{L_n} \right), \quad (2.1.13)$$

где  $D_{n,p}$  – коэффициенты диффузии, которые связаны с величиной подвижности носителей заряда соотношением Эйнштейна:  $D_{n,p} = kT\mu_{n,p}/e$ . Коэффициент диффузии также связан с диффузионной длиной:  $L_{n,p} = \sqrt{D_{n,p}\tau_{n,p}}$ ,  $\tau_{n,p}$  – время жизни неосновных носителей заряда.

Таким образом, если две области полупроводника с противоположными типами проводимости находятся в контакте и равновесии, то в области контакта образуется область пространственного заряда, которая создает на границе потенциальный барьер. Эта область обладает сильным электрическим полем, величина которого определяется легированием и напряжением, которое приложено к  $p$ - $n$ -переходу. Ее можно характеризовать толщиной, которая складывается из толщины  $n$ - и  $p$ - областей. Полупроводниковые области могут состоять из одного полупроводника, тогда это гомо либо просто  $p$ - $n$ -переход. Но они могут состоять из двух различных полупроводников – это гетеропереход. Процессы, протекающие в областях пространственного заряда, во многом определяют свойства приборов на его основе.

## 2.2. Неравновесные носители заряда, рекомбинация и генерация.

В областях пространственного заряда и прилегающих к ним квазинейтральных областях инжекция вызывает появление неравновесных носителей заряда. Система полупроводник – носители заряда всегда стремятся

к равновесию. Поэтому концентрации электронов и дырок стремятся к значениям, которые задает функция Ферми-Дирака, а избыточные неравновесные носители заряда должны исчезнуть. Взаимодействие электрона и дырки, приводящее к их исчезновению, называется рекомбинацией. Механизмы этого взаимодействия различные, поэтому более точным является следующее определение.

**Рекомбинация – это совокупность физических процессов, которые переводят неравновесные носители заряда в основное равновесное состояние.**

При рекомбинации носители заряда могут быть как свободными, находясь каждый в своей разрешенной зоне (дырки в валентной, а электроны в зоне проводимости), так и один из носителей заряда может быть связан на каком-либо электронном состоянии. Механизмов рекомбинации достаточно много, некоторые будут более детально описаны ниже и в главе 3. Более подробно с механизмами рекомбинации можно познакомиться в учебниках, например, [1, 3].

Процесс образования свободных электронов и дырок называется генерацией. **Генерация – это совокупность физических процессов, которые переводят носители заряда из основного равновесного состояния в возбужденное, не равновесное.**

Скорости или темпы этих процессов при этом равны. Скоростью или темпом генерации-рекомбинации как единого процесса изменения концентрации носителей заряда ( $R_{p,n}$ ) называют скорость изменения концентрации носителей заряда в единицу времени. Эта скорость складывается из скорости рекомбинации ( $r_{p,n}$ ) и скорости генерации ( $g_{p,n}$ ):

$$\frac{dn}{dt} = g_n - r_n, \quad \frac{dp}{dt} = g_p - r_p. \quad (2.2.1)$$

Знаки в формуле (2.2.1) выбираются из соображения, что генерация приводит к росту концентрации носителей заряда, а рекомбинация – к их уменьшению.

В равновесии в полупроводнике оба упомянутых процесса идут одновременно. Скорость перехода носителей заряда между двумя любыми квантовыми состояниями одинакова, поэтому концентрация равновесных носителей заряда неизменна и вычисляется с помощью функции Ферми-Дирака. При отклонении от состояния равновесия в результате инжекции либо генерации электронов или дырок возникает избыточная концентрация неравновесных носителей заряда. Если причину, которая привела к нарушению равновесия, убрать, то концентрация носителей заряда вернется к своему равновесному значению.

Для количественного описания скоростей генерации и рекомбинации вводят кинетические коэффициенты, которые несколько различаются по физическому смыслу. К таким коэффициентам относятся время жизни и вероятность перехода. Время жизни неравновесных носителей заряда – это коэффициент пропорциональности между темпом рекомбинации и концентрацией неравновесных носителей заряда.

$$r_n = \frac{\Delta n}{\tau_n}, \quad r_p = \frac{\Delta p}{\tau_p}, \quad (2.2.2)$$

где:  $\Delta n = n - n_0$  – концентрация неравновесных (избыточных) электронов, равная отклонению реальной концентрации от равновесной ( $n_0$ );  $\Delta p = p - p_0$  – концентрация неравновесных (избыточных) дырок;  $\tau_{n,p}$  – время жизни электронов либо дырок.

Подстановка (2.2.2) в (2.2.1) приводит к дифференциальному уравнению, решив которое, при условии отсутствия генерации ( $t \rightarrow \infty, \Delta n \rightarrow 0, \Delta p \rightarrow 0$ ), мы получаем (рис. 2.4):

$$\begin{aligned} \Delta n &= \Delta n_{st} \exp(-t/\tau_n); & \Delta p &= \Delta p_{st} \exp(-t/\tau_p); \\ \Delta n_{st} &= g_n \tau_n; & \Delta p_{st} &= g_p \tau_p. \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

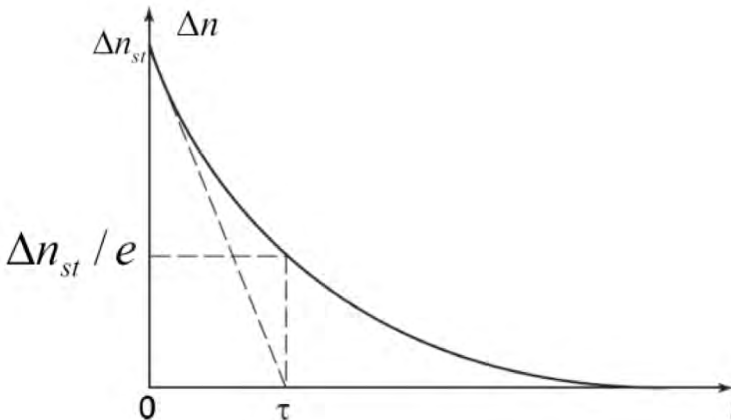


Рис. 2.4. Изменение концентрации неравновесных электронов после снятия возбуждения.

Коэффициенты, которые характеризуют вероятность перехода, были введены Шокли в начале 50-х гг. прошлого века. К ним относятся:

- **Скорость термической эмиссии – вероятность термического возбуждения носителей заряда с локализованного электронного состояния в разрешенную зону полупроводника при единичной концентрации носителей заряда на центре локализации.** Скорость термической эмиссии тесно связана с темпом термической генерации:

$$g_n^t = e_n^t n_i, \quad g_p^t = e_p^t (N_t - n_i), \quad (2.2.4)$$

где  $e_n^t$  – скорость эмиссии электронов с локализованного состояния в зону проводимости;  $e_p^t$  – скорость эмиссии дырок с локализованного состояния в валентную зону;  $N_t$  – полная концентрация локализованных состояний;  $n_i$  – концентрация электронов, находящихся на них. Направления переходов приведены на рис. 2.5.

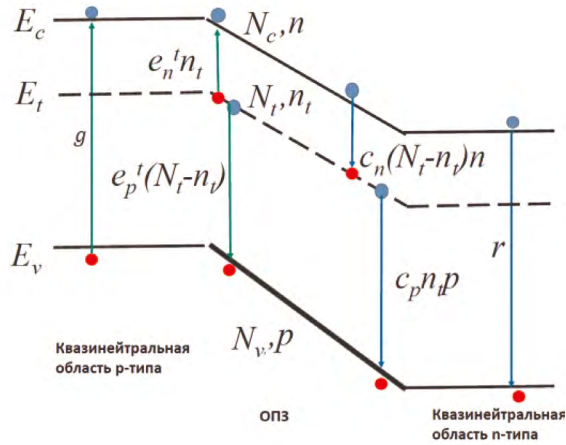


Рис. 2.5. Термические переходы с локализованных состояний.

- **Коэффициент захвата** – вероятность термического перехода носителей заряда из разрешенной зоны полупроводника на локализованное электронное состояние при единичной концентрации носителей заряда на центре локализации и в разрешенной зоне. Они связаны с темпами термической рекомбинации формулами:

$$r_n^t = c_n n (N_t - n_t), \quad r_p^t = c_p p n_t, \quad (2.2.5)$$

где  $c_n$  – коэффициент захвата электронов;  $c_p$  – коэффициент захвата дырок. Переходы с термическим захватом также приведены на рис. 2.5.

В равновесии скорость генерации равна скорости захвата, что позволяет установить связь между скоростью термической эмиссии и коэффициентами захвата:

$$e_n^t = c_n N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right), \quad e_p^t = c_p N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right), \quad (2.2.6)$$

где  $N_c$  ( $N_v$ ) – эффективные плотности состояний зоны проводимости (валентной зоны),  $E_t$  – энергия уровня рекомбинационного центра.

Таким же образом можно определить оптические и туннельные переходы. Оптический переход происходит при взаимодействии электрона или дырки с фотоном. Фотон передает носителю заряда энергию и тот совершает чисто электронный вертикальный (с точки зрения диаграммы изменения энергии) переход. Энергия фотона должна быть, как правило, не меньше энергетического расстояния от основного электронного состояния до возбужденного, между которыми происходит переход. Аналогично для туннельного перехода, однако в этом случае энергия не изменяется, т. е. на энергетической диаграмме он происходит горизонтально. Однако в этом случае величина вероятности перехода зависит от колебаний решетки. Дело в том, что, когда носитель заряда находится в определенном локальном состоянии, идеальная решетка вокруг него деформируется в результате взаимодействия заряда электрона или дырки с ионами решетки. Когда происходит электронный

переход из одного состояния в другое, то это взаимодействие изменяется. Вместе с этим решетка изменяет свою деформацию. Таким образом, не только носитель заряда переходит из одного электронного состояния в другое, но и окружающая решетка тоже переходит из одного состояния в другое. При таком переходе решетка поглощает или испускает фононы – кванты колебания решетки. Поэтому любой переход сопровождается электрон-фононным взаимодействием.

К термическим переходам это относится в первую очередь. Дело в том, что энергия фонона не велика. Она изменяется от тысячных до десятых электронвольта. Энергия перехода может достигать единиц электронвольта. Для того, чтобы совершить такой переход, решетка должна испустить или поглотить десятки фононов. Одновременно это абсолютно не вероятно. Для того, чтобы понять механизмы переходов носителей заряда, рассмотрим понятие электрон-фононное взаимодействие.

### **2.3. Основные понятия и приближения, характеризующие электрон-фононное взаимодействие.**

Задача электронно-колебательных переходов, при которых электрон-фононное взаимодействие играет важнейшую роль, в современной формуловке впервые возникла в теории спектров молекул. В случае двухатомных молекул она сравнительно проста. Поэтому именно здесь на основе принципа Франка-Кондона было достигнуто правильное понимание физической ситуации, дано квантово-механическое обоснование этому принципу и выполнены первые квантово-механические расчеты распределения интенсивностей по колебательным подуровням электронного перехода [4]. Современная квантово-механическая теория контуров полос поглощения и люминесценции в случае многоатомных молекул и примесей в ионных кристаллах ведет начало с работ Пекара, Хуана Куня и Рис, Давыдова, Кривоглаза [4-6]. В этих работах была раскрыта природа широких электронно-колебательных полос, развиты эффективные методы расчета и получены формулы, хорошо описывающие такие основные свойства этих полос, как стоксовый сдвиг, температурная зависимость полуширины, закон зеркальной симметрии Левшина [7].

Применительно к физике полупроводниковых приборов данное взаимодействие получило актуальность в связи с исследованием электронных процессов, происходящих в области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводниковых приборов, и, следовательно, в присутствии электрического поля.

В полупроводниковых приборах величины напряженности электрического поля часто достигают предпробойных значений. В сильных электрических полях в кристаллах могут играть существенную роль квантовые эффекты туннелирования носителей заряда, впервые исследованные Зиннером [8], и впоследствии развитые и обобщенные с учетом реальной зонной структуры кристаллов, а также для процессов оптического поглощения в сильном электрическом поле кристаллов Келдышем [9,10] (туннелирование электронов с участием фотонов – эффект Франца-Келдыша, который



лежит в основе метода электроотражения, применяемого для определения зонной структуры полупроводников).

Однако область действия квантовых эффектов туннелирования при электронных переходах в полупроводниках может быть значительно шире. Существенную роль в достаточно широком классе процессов (безызлучательных и излучательных), в которых принимают участие локальные центры с глубокими уровнями в запрещенной зоне (т. н. глубокие центры), могут играть эффекты многофононного туннелирования. Причем ряд электронных процессов в ОПЗ может целиком определяться такими эффектами и характеризоваться специфической полевой зависимостью. Исследуя электронные переходы, следует помнить, что трактовка электронного перехода с разделением его на составляющие не является верной. Более правильно говорить о едином электронно-колебательном переходе.

**Однокоординатное приближение. Метод конфигурационной координаты.** В квантово-механической теории молекул и кристаллов применяется однокоординатное приближение или метод конфигурационной координаты – модель, в которой считается, что в системе доминирует взаимодействие с одной, как правило, полносимметричной модой колебания [11–13]. Данное приближение аналогично приближению Эйнштейна для теплоемкости. Эта модель позволяет описать энергию системы, как функцию, зависящую лишь от одной нормальной координаты  $Q$ , называемой конфигурационной координатой, которую в общем случае следует понимать как обобщенную координату, моделирующую поведение реальной  $N$ -модовой системы, где  $N$  есть число порядка числа атомов в кристалле (см., например, [13, 14]).

Однокоординатное приближение накладывает достаточно жесткие требования на характер колебаний в системе, в частности, требует ведущей роли локальных или псевдолокальных колебаний [12, 13]. Если частота внутримолекулярных колебаний кристалла попадает в область разрешенных частот кристалла-матрицы, то энергия внутримолекулярного колебания излучается в кристалл, и это колебание быстро затухает. Такое колебание не способно вносить сколь-нибудь заметный вклад в электрон-фононное взаимодействие при перезарядке дефекта. Напротив, если частота внутримолекулярного колебания попадает в область запрещенных частот решетки, то волна не излучается в кристалл и данные колебания затухают слабо. При этом в процесс колебания вовлекаются атомы ближайшие к дефекту. Такие колебания называются локальными, и они могут играть существенную роль во взаимодействиях.

Таким образом, частота локального колебания должна находиться за пределами резонансных частот кристалла. Поэтому такие колебания должны обладать высокими энергиями, которые должны быть выше энергии оптических фононов основной решетки. Это условие для внутримолекулярного колебания не всегда выполнимо, однако существуют ситуации, когда локальные моды, попадая в область разрешенных частот, тем не менее, являются слабо связанными с основной решеткой [12]. Это может быть обусловлено либо слабостью связи молекулы с решеткой, либо несвойственной для кристалла симметрией колебаний. Такие колебания носят название псевдолокальных и также могут играть большую роль при электронных переходах.

Отсюда вытекает еще одна специфика условий возникновения псевдолокальных колебаний. Рекомбинационный центр должен формировать в полупроводниковой матрице квазимолекулярную структуру. Такая структура характерна для комплексов, которые образуются из собственных точечных дефектов кристалла и примесей. Особенно важно участие вакансий в подобных комплексах, которые ослабляют связь между фононным спектром кристалла и колебаниями внутри дефекта «молекулярного типа».

Решение уравнения Шредингера в однокоординатном приближении показывает, что при переходе электрона в возбужденное состояние не только возрастает потенциальная энергия, но и изменяется координата минимума потенциальной кривой. Это подтверждает тот факт, что в результате электрон-фононного взаимодействия, переход в возбужденное состояние сопровождается смещением ядер относительно положений, которые они занимали, когда система находилась в основном состоянии. При этом два решения уравнения Шредингера вблизи минимумов потенциальных энергий описываются простыми формулами:

$$U_g = E_1 + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_g)^2, \quad (2.3.1)$$

$$U_u = E_2 + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_u)^2,$$

где  $U_g, U_u$  – потенциальные энергии основного и возбужденного состояний, соответственно,  $\hbar \omega$  – энергия фона, участвующего во взаимодействии,  $Q$  – текущее значение конфигурационной координаты,  $Q_g, Q_u$  – координаты минимумов адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний.

Формулы (2.3.1) записаны в гармоническом приближении. Они представляют собой пересекающиеся параболы, носят название конфигурационно-координатной диаграммы, и описывают поведение адиабатических потенциалов вблизи минимума потенциальной энергии. Заметим, что с учетом ангармонизма появляются отклонения от параболичности, кроме того, в результате резонансного взаимодействия кривые не пересекаются, как это и показано на рис. 2.1. Точка X на рисунке называется точкой касания термов, горизонтальными линиями изображены квантовые колебательные состояния [2, 4]. В полуклассическом приближении энергии и координате точки X сопоставляют энергию и координату точки пересечения кривых, описываемых формулами (2.3.1).

**Принцип Франка-Кондона.** Структура электронно-колебательного спектра определяется вероятностями соответствующих электронно-колебательных переходов. Колебательная структура участка спектра, соответствующая данному электронному переходу, определяется распределением вероятностей переходов между колебательными подуровнями рассматриваемых электронных состояний. Здесь первостепенную роль играет принцип Франка-Кондона, который в теории колебательной структуры электронно-колебательных спектров кристаллов и молекул в некотором смысле заменяет обычные в спектроскопии правила отбора.

Классический вариант принципа Франка-Кондона состоит в утверждении, что электронное состояние молекулы или кристалла при поглощении фотона изменяется настолько быстро, что за время электронного перехода ядра не успевают ни сместиться, ни изменить своих импульсов. Если электронно-колебательный переход на диаграмме потенциальных кривых (рис. 2.6) изобразить стрелкой, начало которой показывает энергию и координату колебания в момент начала электронного перехода, а конец фиксирует энергию и координату в момент времени, непосредственно следующий за электронным переходом, то данное условие означает, что стрелка должна быть вертикальной.

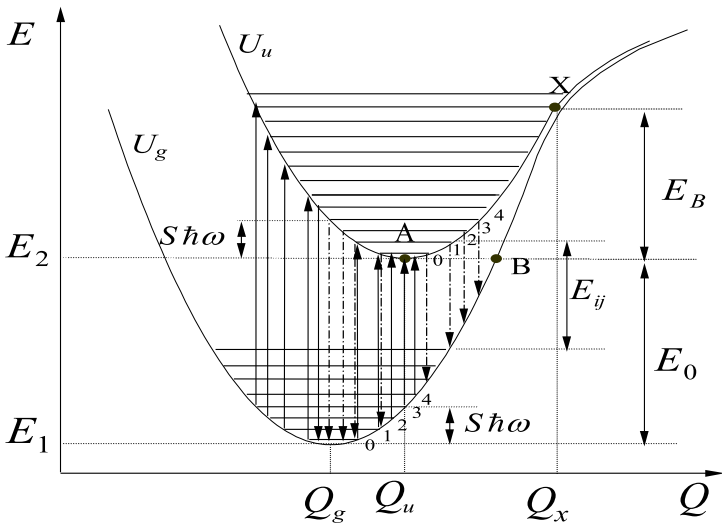


Рис. 2.6. Конфигурационно-координатная диаграмма дефекта в кристалле, где  $U_u$  — адиабатический потенциал возбужденного состояния,  $U_g$  — адиабатический потенциал основного состояния,  $E_0$  — энергия чисто электронного перехода из зоны проводимости на уровень,  $E_b$  — классическая энергия температурного гашения люминесценции. Горизонтальными линиями показаны квантовые колебательные состояния, справа указаны номера первых пяти уровней. Сплошными стрелками показаны возможные переходы с поглощением фотона, штрихпунктирными стрелками показаны переходы с излучением фотона,  $E_{ij}$  — энергия перехода с  $i$ -го колебательного состояния возбужденного электронного термина на  $j$ -тое колебательное состояние основного электронного термина.

Энергии оптических переходов с излучением и поглощением имеют вид:

$$\begin{aligned} h\nu^{abc} &= E_0 + n_1\hbar\omega, \\ h\nu^{em} &= E_0 - n_2\hbar\omega, \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

где  $n_1, n_2$  — целые числа, показывающие, сколько фононов выделяется в процессе нормализации;  $E_0 = E_2 - E_1$  — разность минимальных энергий возбужденного и основного состояний (эта разность определяется как чисто электронным вкладом, так и энергией деформации).

Таким образом, спектры излучения и поглощения должны представлять собой наборы близко расположенных дискретных линий (рис. 2.7). Вероятность излучения и поглощения падает с увеличением номера колебательно-

го состояния. Поэтому по краям спектра интенсивность дискретных линий затухает. В реальных спектрах из-за сложной кривой плотности колебательных спектров, отдельные колебания перемешиваются и дискретные линии сливаются в достаточно широкие полосы.

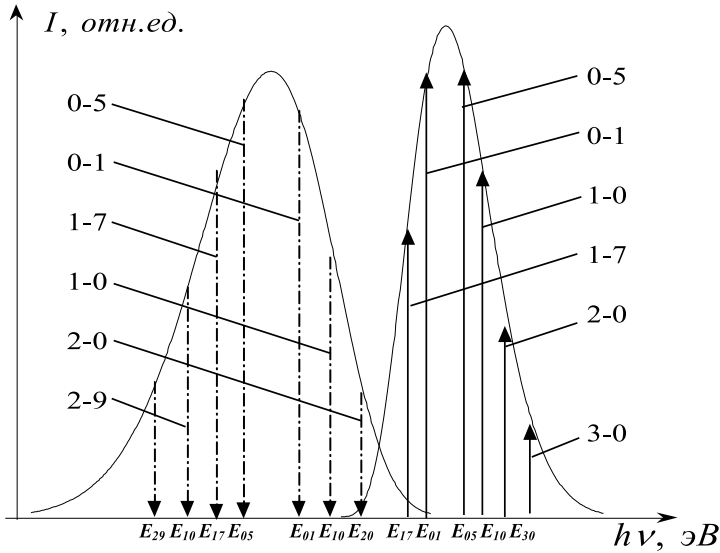


Рис. 2.7. Полосы излучения (слева) и поглощения (справа). Стрелками изображены электронно-колебательные переходы, дающие вклад в полосы. Первая цифра нумерует исходное колебательное состояние, вторая – конечное.

Максимальная интенсивность соответствует наиболее вероятным переходам с основного (нулевого) колебательного состояния. Энергии таких переходов с излучением и поглощением имеют вид:

$$\begin{aligned} h\nu^{abc} &= E_0 + S\hbar\omega, \\ h\nu^{em} &= E_0 - S\hbar\omega, \end{aligned} \tag{2.3.3}$$

где  $S$  – фактор Хуана и Рис, показывающий, сколько фононов, выделяется в процессе нормализации  $S\hbar\omega$  – величина, характеризующая энергию, выделяющуюся после оптического перехода при стремлении системы к равновесию.

Разница энергий оптического поглощения и излучения  $h\nu^{abc} - h\nu^{em} = \Delta E = 2S\hbar\omega$  характеризует энергию поляризации решетки, которую называют сдвигом Франка-Кондона, а также Стоксовыми потерями и тепловыделением. Подобное различие между частотами поглощения и люминесценции хорошо известно в физике люминесцентных материалов. Поглощение фотона приводит к возбуждению электрона. Так как возбужденное состояние, куда переходит электрон, имеет энергию выше минимума конфигурационно-координатной кривой, то система электрон – решетка релаксирует в равновесное состояние, соответствующее точке «А» (рис. 2.1), при этом происходит выделение фононов числом  $S$ . Безызлучательный переход в возбужденное состояние может происходить только при наличии достаточного

запаса колебательной энергии в системе. При этом в классическом случае должно поглотиться по крайней мере  $(E_0 + E_B)/\hbar\omega$  фононов, т. к. для такого перехода требуется получить достаточное количество энергии, чтобы достичь точки касания термов. Нетрудно показать, что в этой точке (рис. 2.1):

$$\begin{aligned} E_X &= E_0 + E_B = (E_0 + S\hbar\omega)^2 / 4S\hbar\omega, \\ Q_X - Q_g &= E_0 / \sqrt{2S\hbar\omega} + \sqrt{S/2}. \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Безызлучательный переход в обратном направлении, с возбужденного уровня на основной, требует определенного запаса энергии колебаний, чтобы преодолеть барьер высотой  $E_B$ . Для этого электрон должен поглотить также фононы числа  $S$ .

Термическое уширение полос оптического поглощения и излучения можно описать полуклассическим образом с помощью схемы конфигурационных координат. Согласно статистической механике, вероятность того, что в условиях термодинамического равновесия для электрона в основном состоянии колебательная энергия системы равна величине  $E_{ig}$ , дается выражением [14]:

$$P(E_{ig}) = \frac{\exp(-E_{ig}/kT)}{\sum_n \exp(-n\hbar\omega/kT)} = 2 \exp\left(-\frac{E_{ig}}{kT}\right) sh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \quad (2.3.5)$$

Заданному значению энергии колебания  $E_{ig}$  соответствует изменение обобщенной координаты  $\Delta Q_{ig} = |Q_i - Q_g|$ , равное:

$$\Delta Q_{ig} = \sqrt{2E_{ig}/\hbar\omega}. \quad (2.3.6)$$

Считая, что оптический переход проходит без изменения  $Q$ , получаем, что энергия возбужденного состояния при  $Q = \pm \Delta Q_{ig} + Q_g$  равна:

$$E_{iu} + E_2 = E_2 + \frac{1}{2} \hbar\omega [Q_g - Q_u \pm \sqrt{2E_{ig}/\hbar\omega}]^2. \quad (2.3.7)$$

Переход из основного электронного состояния в колеблющейся решетке в возбужденное состояние требует поглощения фотона с энергией:

$$h\nu = E_2 + E_{iu} - E_1 - E_{ig}. \quad (2.3.8)$$

Находя отсюда величину  $E_{ig}$ , получаем:

$$E_{ig} = [h\nu - (E_0 + S\hbar\omega)]^2 / (4S\hbar\omega). \quad (2.3.9)$$

Поэтому вероятность поглощения фотона с энергией  $h\nu$  будет пропорциональна величине:

$$P(h\nu) = 2sh(\hbar\omega/2kT) \exp\left\{-[h\nu - (E_0 + S\hbar\omega)]^2 / (4S\hbar\omega kT)\right\}. \quad (2.3.10)$$

Это выражение описывает полосу поглощения гауссовой формы. Аналогичным образом можно рассмотреть случай испускания; при этом величину  $E_0 + S\hbar\omega$  в показателе экспоненты в формуле (2.3.10) надо заменить на  $E_0 - S\hbar\omega$ .

Более общий расчет [3] дает нам новое выражение, описывающее форму полос поглощения и излучения с асимметрией полосы (рис. 2.7). Для излучения:

$$P(h\nu) = \exp\left\{-S \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) + \frac{h\nu - E_0}{2kT} \frac{\hbar\omega}{2kT}\right\} I_p(z). \quad (2.3.11)$$

Здесь  $I_p(z)$  – функция Бесселя,  $p = \frac{h\nu - E_0}{2kT}$ ,  $z = 2S / \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$ .

Не вызывает сомнения, что процесс будет протекать в соответствии с предсказаниями классической теории только при высоких температурах, когда возбуждено много фононов. Однако переход из точки А в точку В может проходить посредством туннелирования ядра. Покажем это на примере процесса термической эмиссии.

В классическом приближении вероятность термоэмиссии электрона из основного состояния в возбужденное дается выражением:

$$W \propto \exp\left(-\frac{E_0 + E_B}{kT}\right).$$

Обычно наблюдаемая энергия активации электрона много меньше:

$$W \propto \exp\left(-\frac{E_0 + E_{on}}{kT}\right),$$

т. к. эмиссия электрона происходит на уровне колебательной энергии  $E_0 + E_{on}$  ( $E_{on} \ll E_0$ ) благодаря туннелированию дефекта из конфигурации, соответствующей основному состоянию в конфигурацию, соответствующую ионизированной примеси (рис. 2.1).

С повышением колебательной энергии  $E_0 + E_{on}$  туннельный барьер, разделяющий потенциалы, уменьшается, и, следовательно, вероятность туннелирования растет. С другой стороны, заселенность уровня с энергией  $E_0 + E_{on}$  уменьшается с ростом  $E$  пропорционально  $\exp(-E_{on}/kT)$ . Таким образом, для каждой температуры существует оптимальная энергия, при которой вероятность туннелирования максимальна.

## 2.4. Квантово-механический расчет вероятности электронно-колебательного перехода с локализованных состояний глубоких центров.

К расчету вероятности электронных переходов с участием глубоких центров необходимо подходить с учетом многофононных представлений. Следует, однако, отметить, что при реализации этого подхода в теории возникают две трудности.

Одна из трудностей связана с тем, что для вычисления вероятностей рассматриваемого электронного перехода необходимо знать волновые функции локализованных на центре электронов, отыскание которых является сложной задачей. Вторая трудность связана с недостатком имеющейся инфор-

мации о характере электрон-фононного взаимодействия, которое оказывает существенный вклад в исследуемые вероятности электронных переходов. Первую трудность можно частично обойти введением модельных представлений для волновых функций глубокого центра, а вторую – введением однокоординатной модели. Разумеется, эта модель накладывает жесткие ограничения на описываемые системы, а также на точность расчетов.

В данном пункте представлена схема расчета вероятности электронно-колебательного перехода с глубокого примесного центра в общем виде, т. е. без использования однокоординатного приближения, опираясь на экспериментальный спектр оптического перехода.

Вероятность перехода  $W$  между невозмущенными состояниями 1 и 2 определяется квадратом абсолютного значения матричного элемента оператора возмущения  $\hat{H}'$ , вызывающего переход:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle 1 | \hat{H}' | 2 \rangle \right|^2 \quad (2.4.1)$$

В отсутствие взаимодействия между электронами и решеткой такие процессы могли бы протекать без возмущений состояний осцилляторов. Но такое возмущение становится неизбежным, поскольку при изменении электронного состояния смещаются положения равновесия осцилляторов. Даже если возмущение, вызывающее электронный переход, не действует непосредственно на нормальные колебания решетки, то указанное смещение приводит к испусканию или поглощению фононов. Поэтому матричный элемент таких переходов должен включать в себя как электронные, так и колебательные волновые функции.

Вероятность перехода в первом порядке теории возмущения дается выражением [15]:

$$W = \sum_{n, n'} \rho_{1n} \left| \langle 1_n | \hat{H}' | 2_{n'} \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - E_f), \quad (2.4.2)$$

где  $n$  и  $n'$  нумеруют колебательные состояния основного и возбужденного электронного терма, а  $\rho_{1n}$  – вероятность нахождения электрона в колебательном состоянии с индексом  $n$  терма 1 [15], которая с учетом распределения Больцмана имеет вид:

$$\rho_{1n} = \exp(-E_{1n}/kT) / \sum_{n''} \exp(-E_{1n''}/kT).$$

В адиабатическом приближении квантово-механический вектор состояния можно записать в виде  $|2_{n'}\rangle = |2^e\rangle |2_{n'}^L\rangle$ , где  $|2^e\rangle$  – вектор состояния электрона и  $|2_{n'}^L\rangle$  – вектор состояния решетки. В первом порядке теории возмущения [14]  $|2^e\rangle$  не зависит от координаты осциллятора  $Q$ , также от  $Q$  не зависит и оператор возмущения. Это обычно называют приближением Кондона [14]. Его применимость основана на том, что электронная волновая функция слабо зависит от  $Q$ , а начальное и конечное состояния располагаются вблизи минимумов кривых, описывающих энергию колебаний, так что актуальный интервал значений  $Q$  мал. Поэтому мы можем разложить матричный элемент на чисто электронную составляющую и чисто колеба-

тельную, содержащую только интеграл перекрытия волновых функций осциллятора:

$$W = \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1^e | \widehat{H}' | 2^e \rangle \right|^2 \left| \langle 1_n^L | 2_{n'}^L \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - E_t). \quad (2.4.3)$$

Воспользуемся правилом  $\int_{-\infty}^{\infty} F(x) \delta(y-x) dx = F(y)$ . Получаем:

$$\begin{aligned} W(E_t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1^e | \widehat{H}' | 2^e \rangle \right|^2 \left| \langle 1_n^L | 2_{n'}^L \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - \varepsilon) \delta(\varepsilon - E_t) d\varepsilon = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left| \langle 1^e | \widehat{H}' | 2^e \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - E_t) \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1_n^L | 2_{n'}^L \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - \varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} W_0(E_t - \varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

где  $W_0(E_t - \varepsilon)$  – вероятность чисто электронного перехода, а  $g(\varepsilon)$  – функция, содержащая информацию о вкладе в вероятность перехода фоновой подсистемы. Покажем, что  $g(\varepsilon)$  с точностью до постоянного коэффициента равна форм-функции оптического перехода  $f(h\nu)$ :

$$\begin{aligned} f(h\nu) &= \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1_n | \widehat{M} | 2_{n'} \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - h\nu) = \\ &= \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1^e | \widehat{M} | 2^e \rangle \right|^2 \left| \langle 1_n^L | 2_{n'}^L \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - h\nu) = \\ &= \left| \langle 1^e | \widehat{M} | 2^e \rangle \right|^2 \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1_n^L | 2_{n'}^L \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - h\nu) = \\ &= |M_{12}^0(h\nu)|^2 g(h\nu). \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

Таким образом, выражение (2.4.4) можно переписать в виде:

$$W(E_t) = \int_{-\infty}^{\infty} W_0(E_t - \varepsilon) \frac{f(\varepsilon)}{|M_{12}^0(\varepsilon)|^2} d\varepsilon. \quad (2.4.6)$$

В пределах оптической полосы перехода  $1 \rightarrow 2$  матричный элемент дипольного взаимодействия можно считать независимым от энергии [38,39], следовательно,

$$W(E_t) = \int_{-\infty}^{\infty} W_0(E_t - \varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.4.7)$$

Здесь матричный элемент дипольного взаимодействия входит в нормировочный коэффициент  $f(\varepsilon)$ .

Теперь рассмотрим случай, когда энергетический спектр состоит из двух групп близких уровней  $(1_i; 2_j)$ , разделенных большой энергетической щелью. Предположим, что время релаксации внутри группы 1 значительно меньше времени жизни по отношению к переходам  $1 \rightarrow 2$ . Тогда, согласно [39] вы-



ражение для вероятности квантово-механического перехода с учетом электрон-фононного взаимодействия, в общем виде может быть записано в виде:

$$W = \sum_{i,j} \int_{-\infty}^{\infty} W_{0i,j}(E_{ii,j} - \varepsilon) f_{i,j}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.4.8)$$

где  $W_{0i,j}(E_{ii,j} - \varepsilon)$  – вероятность чисто электронного перехода с  $i$  – подуровня мультиплета исходного состояния центра на  $j$  – подуровень конечного состояния мультиплета,  $f_{i,j}(\varepsilon)$  – выражение для форм-функции оптического перехода с  $i$  – подуровня мультиплета исходного состояния центра на  $j$  – подуровень конечного состояния мультиплета,  $\sum_{i,j}$  – суммирование по всем подуровням мультиплетов 1 и 2.

Таким образом, получено общее выражение, которое позволяет вычислять полевые и температурные зависимости вероятностей электронно-колебательных переходов, не переходя к однокоординатной модели и не упрощая сложное взаимодействие электронов с решеткой.

Выражение (2.4.8) является общим для переходов между различными локализованными состояниями. Оно может быть использовано для многофононных термических, туннельных и оптических переходов. Для того чтобы использовать данное выражение, необходимо определиться с механизмом, определяющим переход, и выбрать вероятность чисто электронного перехода, соответствующую данному переходу. Также необходимо тем или иным способом определить форм-функцию оптического перехода, которая характеризует электрон-фононное взаимодействие. Как правило, определение вероятности чисто электронного перехода затруднений не вызывает. Иное дело – параметры электрон-фононного взаимодействия. Поэтому следующая глава будет отдельно посвящена определению этих параметров. Для этого ниже приводятся некоторые соотношения, позволяющие понять методику определения данных параметров.

Таким образом, получено теоретическое выражение для вероятности электронно-колебательного перехода в виде свертки вероятности чисто электронного перехода с форм-функцией оптического перехода, которая содержит информацию о параметрах электрон-фононного взаимодействия электронных переходов.

## 2.5. Связь вероятности перехода с коэффициентом поглощения света.

Основные характеристики электронного перехода между двумя состояниями системы, описываемыми волновыми функциями  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ , определяются вероятностью перехода, которую согласно (2.4.8) можно представить в виде:

$$W^{12}(h\nu) = \sum_{n,n'} \rho_{1n} \left| \langle 1_n | \hat{M} | 2_{n'} \rangle \right|^2 \delta(E_{2n'} - E_{1n} - h\nu), \quad (2.5.1)$$

где  $n$  и  $n'$  нумеруют колебательные состояния основного и возбужденного электронного термина;  $\hat{M}$  – оператор электрического или магнитного дипольного момента системы;  $\rho_{1n}$  – вероятность нахождения электрона в колеба-

тельном состоянии с индексом  $n$  терма 1, которая с учетом распределения Больцмана имеет вид:

$$\rho_{1n} = \exp(-E_{1n}/kT) / \sum_{n''} \exp(-E_{1n''}/kT).$$

Очевидно, что значение интеграла  $W^{12}(h\nu)$  существенно зависит от вида функций  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ , так что для данного электронного перехода  $1 \rightarrow 2$  оно определяется характером комбинируемых колебательных состояний, иначе – электрон-фононным взаимодействием. Последнее и определяет зависимость  $W^{12}$  от энергии кванта света. Зная  $W^{12}(h\nu)$ , можно легко найти коэффициент поглощения света  $K^{12}(h\nu)$ . Определим его, как обычно, из соотношения  $I = I_0 \exp[-K^{12}(h\nu)l]$ , где  $I$  и  $I_0$  – интенсивности падающего и проходящего света, а  $l$  – толщина поглощающего слоя. Тогда, согласно [39]:

$$K^{12}(h\nu) = \frac{4\pi^2 N\nu}{3\hbar c} W^{12}(h\nu), \quad (2.5.2)$$

где  $N$  – число поглощающих центров в единице объема.

Согласно выводам п. 2.4, выражение (2.5.2) можно переписать в виде:

$$K^{12}(h\nu) \approx h\nu f(h\nu), \quad (2.5.3)$$

где  $f(h\nu)$  – есть форм-функция оптического перехода (в нашем случае с поглощением фотона), содержащая информацию об электрон-фононном взаимодействии.

На практике часто приходится иметь дело с переходами типа уровень – зона (проводимости или валентная). При этом, поглотив фотон, электрон переходит с глубокого уровня в любое состояние зоны (для определенности будем рассматривать зону проводимости). Поэтому даже в отсутствие электрон-фононного взаимодействия вероятность перехода под действием оптического излучения зависит от плотности электронных состояний зоны проводимости. В приближении параболической зоны проводимости  $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$  вероятность перехода вблизи края зоны имеет известный вид [16]:

$$\bar{W}(h\nu) \approx \frac{1}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_0}. \quad (2.5.4)$$

Выражение (2.5.4) имеет простой смысл. Не существует фотоионизации ниже пороговой энергии  $E_0$ . Выше порога эффективное сечение просто пропорционально плотности электронных состояний зоны проводимости либо иной зоны, в которую носитель заряда переходит. Данное выражение справедливо для не вырожденных упорядоченных полупроводников, у которых плотность состояний пропорциональна корню квадратному из энергии. Однако в случае переходов в мезоскопических системах, где плотность электронных состояний, куда происходит переход, может быть существенно иной и иметь специфические особенности, связанные с ограничением движения по некоторым координатам, необходимо использовать иные формулы, учитывающие особенности плотности состояний системы.

Таким образом, для нахождения вероятности перехода с глубокого приметного центра в зону проводимости упорядоченного полупроводника не-

обходимо выражение (2.2.3) свернуть по всем состояниям зоны проводимости. Следовательно, получаем:

$$W_{abs}(h\nu) = \int_{h\nu-\Delta}^{h\nu} \overline{W}(h\nu - \varepsilon) K^{12}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.5.5)$$

где  $\Delta$  – энергетическая ширина разрешенной зоны.

Тогда для вероятности оптического перехода носителей из глубокого примесного центра в разрешенную зону получаем выражение:

$$W_{abs}(h\nu) = G_0 \int_{h\nu-\Delta}^{h\nu} \sqrt{h\nu - \varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.5.6)$$

где  $G_0$  – нормировочная константа.

Вклад электрического поля можно учесть в выражении для вероятности чисто электронного перехода. Последнее было теоретически рассчитано В. С. Виноградовым [17], использовавшим потенциал глубокого центра в виде трехмерной  $\delta$ -функции, электрон-фононным взаимодействием при этом пренебрегалось [17]:

$$\overline{W}(h\nu) = A \frac{F}{h\nu \sqrt{2m^* E_0}} \Omega(z(h\nu, F)), \quad (2.5.7)$$

Где:

$$\Omega(z) = \frac{2}{3} \left\{ z^2 V(-z)^2 + z V'(-z)^2 - \frac{1}{2} V(-z) V'(-z) \right\},$$

$$z(h\nu, F) = \left( \frac{h\nu - E_F}{E_0} \right) \left( \frac{\sqrt{2m^* E_0}^{2/3}}{e\hbar F} \right)^{2/3},$$

$$E_F = E_0 + \left( \frac{e\hbar F}{32m^* E_0} \right)^2,$$

$A$  – нормировочный коэффициент, зависящий от количества примесных центров. В итоге получаем:

$$W_{abs}(h\nu) = A' \int_{h\nu-\Delta}^{h\nu} \frac{F}{2m^* E_0} \Omega(z(h\nu - \varepsilon, F)) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.5.8)$$

Следовательно, задача расчета спектра сечения фотоионизации сводится к нахождению форм-функций оптического перехода с поглощением фотона. Эту функцию можно получить из контура полосы поглощения делением его на энергию кванта света либо из полосы люминесценции, как будет показано ниже.

Таким образом, получено общее выражение, которое позволяет рассчитывать полевые и температурные зависимости вероятности фотоионизации глубоких центров, не переходя к однокоординатной модели и не упрощая сложное взаимодействие электронов с решеткой. Полученные выражения

связывают скорости термической эмиссии с напряженностью электрического поля.

Аналогичный подход возможен для определения скорости термической эмиссии в сильном электрическом поле. Скорость термической эмиссии может быть представлена выражением [18]:

$$e_n^t = e_{n0}^t(0)\Theta(E_{n0}, F), \tag{2.5.9}$$

где  $e_{n0}^t(0)$  – скорость термической эмиссии (вероятность перехода) в классически доступную область зоны проводимости,  $\Theta(E_{n0}, F)$  – связана с квантовым эффектом возрастания вероятности перехода с учетом переходов на внезонные состояния. В соответствии с [19,20] скорость термической эмиссии должна быть представлена в виде:

$$e_n^t = e_{n0}^t(0)\exp(\gamma F^{1/2} + \lambda F^2), \tag{2.5.10}$$

где  $\gamma = \beta \left[ 1 + \frac{(E_{n0} - s\hbar\omega)kT}{\sigma^2} \right]$ ,  $\lambda = \frac{1}{24} \left[ 1 + \frac{(E_{n0} - s\hbar\omega)kT}{\sigma^2} \right] \frac{q\hbar^2}{m_n^*(kT)^3}$ ,  $\sigma = 2kTs\hbar\omega$ .

В формулах (2.5.10)  $E_{n0}$ ,  $s\hbar\omega$  – параметры электрон-фононного взаимодействия, которые необходимо определить экспериментально.

Для того, чтобы показать важную роль электрон-фононного взаимодействия, проведем моделирование с помощью формулы (2.5.8) вероятностей термического и туннельного переходов с различной дисперсией форм-функции оптического перехода (рис. 2.8 и рис. 2.9). Результаты моделирования, представленные на рис. 2.8 и рис. 2.9, показывают, что электрон-фононное взаимодействие играет решающую роль в процессах генерации носителей заряда с рекомбинационных уровней. Отсюда вытекает важная роль электро-фононного взаимодействия при генерации носителей заряда с рекомбинационных центров.

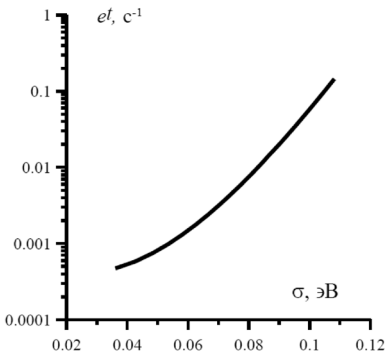


Рис. 2.8. Зависимость скорости термической эмиссии с рекомбинационного центра от дисперсии форм-функции оптического перехода в выражении (2.5.10).

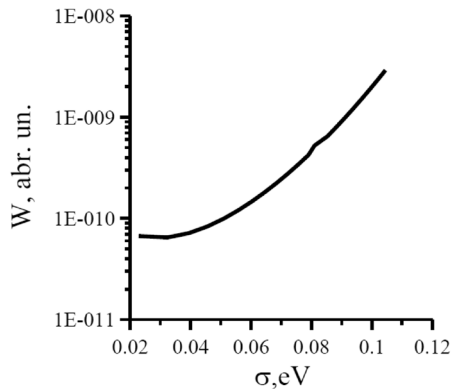


Рис. 2.9. Зависимость вероятности туннельного перехода с рекомбинационного центра от дисперсии форм-функции оптического перехода в выражении (2.5.8).

Вернемся к формуле (2.5.6) и посмотрим, как изменится вероятность переноса при переходе к мезоскопическим наноструктурированным системам. Рассмотрим основные объекты, к которым относятся сформулированные выше подходы.

Наноструктурами принято называть объекты, у которых хотя бы вдоль одного направления движение носителей заряда ограничено размером, лежащем в нанометровом диапазоне. При этом не обязательно происходит фазовое пространственное ограничение материала, как, например, в тонкой пленке. Достаточно, чтобы возникли потенциальные барьеры, препятствующие движению. Ограничение движения приводит к квантованию, вызывающему особенности плотности электронных состояний таких структур, поэтому в дальнейшем используется термин «квантовые наноструктуры» (КН). В таких структурах возникают особенности протекания физических процессов, которые называют мезоскопическими явлениями. К мезоскопическим относятся явления и процессы, протекающие в структурах определенного размера. С одной стороны, эти размеры меньше размеров объемных тел, в которых не наблюдается размерное квантование. С другой стороны, они больше микроскопических объектов, сопоставимых с атомными размерами. Кроме того, в наноразмерных квантовых структурах, как правило, существует значительное количество дефектов. Совместное действие обоих факторов приводит к локализации электронных состояний и возникновению барьеров на пути движения электронов и дырок. Рассмотрим основные объекты, к которым относятся сформулированные выше подходы.

*Квантовые ямы.* Этим термином обозначаются системы, в которых имеется размерное квантование движения носителей заряда в одном направлении. Первоначально основные исследования квантовых ям проводились на инверсионных каналах кремниевых МОП-транзисторов, позднее и до настоящего времени широко исследуются свойства квантовых ям в гетероструктурах. Основные физические явления в квантовых ямах: размерное квантование электронного спектра, квантовый эффект Холла (целочисленный и дробный), при специальном приготовлении – очень высокая подвижность электронов. Основные методы получения квантовых ям на гетероструктурах – это металлоорганическая газовая эпитаксия и молекулярно-лучевая эпитаксия.

Приборные применения квантовых ям: высокочастотные полевые транзисторы с высокой подвижностью электронов, полупроводниковые гетеролазеры и светодиоды от ближнего ИК до голубого света, лазеры дальнего ИК-диапазона, параметрические источники света среднего ИК-диапазона, фотоприемники среднего ИК-диапазона, примесные фотоприемники дальнего ИК-диапазона, приемники дальнего ИК-диапазона на квантовом эффекте Холла, модуляторы в ближнем ИК-диапазоне.

*Квантовые проволоки* – это системы, в которых движение носителей заряда квантовано в двух направлениях. Первые квантовые проволоки выполнялись на основе квантовых ям посредством создания потенциального рельефа с помощью двух затворов, расположенных над квантовой ямой. Основные физические явления в квантовых проволоках – это квантование проводимости и сильно коррелированный электронный транспорт. Основные

методы получения квантовых проволок те же, что и квантовых ям, плюс использование прецизионного травления или специальных затворов.

К квантовым проволокам можно отнести углеродные нанотрубки. Эти нанотрубки получаются в результате сворачивания графеновой плоскости вокруг хирального вектора. Нанотрубки обладают уникальными свойствами, в частности, способны проводить электрические токи высокой плотности, обладают способностью к холодной эмиссии, могут использоваться в новых типах преобразователей солнечной энергии в электричество. Они имеют и другие важные применения [21].

*Квантовые точки* – нанообъекты, в которых движение носителей заряда квантовано во всех трех направлениях. Имеют дискретный энергетический спектр (искусственный атом). В определенной степени к квантовым точкам относятся дефекты, образующие уровни в запрещенной зоне полупроводников. В квантовых точках происходят одноэлектронные и однофотонные явления. При этом ионизация этих точек может приводить к существенному изменению электронной структуры. Фононные спектры таких материалов также имеют определенные особенности. Наблюдаются эффекты электрон-фононного взаимодействия, которые в значительной степени изменяют вероятность переходов между квантовыми состояниями, по сравнению с чисто электронными переходами, которые происходят без участия фононов. Методы получения квантовых точек те же, что и для квантовых ям, однако применяются несколько иные режимы, если происходит спонтанный рост квантовых точек по механизму Странски-Крастанова. Также используется прецизионная литография для создания квантовых точек из квантовых ям.

Приборные применения: лазеры и светодиоды в ближнем ИК-диапазоне, фотоприемники для среднего ИК-диапазона, однофотонные приемники, однофотонные генераторы, одноэлектронные транзисторы.

*Структуры с туннельно-прозрачными барьерами* (системы квантовых ям и сверхрешетки). Основные физические явления в таких системах: резонансное туннелирование; формирование минизонного спектра в сверхрешетках периодических системах, содержащих много квантовых ям, разделенных туннельно-прозрачными барьерами; нелинейные электрические и оптические явления в сверхрешетках. Методы выращивания этих структур те же, что и для квантовых ям.

Приборные применения: резонансно-туннельные диоды (генераторы и смесители в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах); мощные генераторы и смесители на сверхрешетках: каскадные лазеры среднего и дальнего ИК-диапазонов.

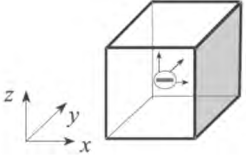
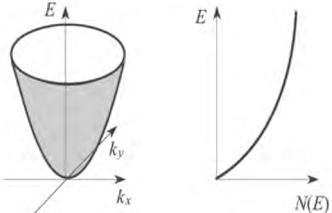
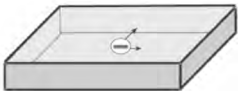
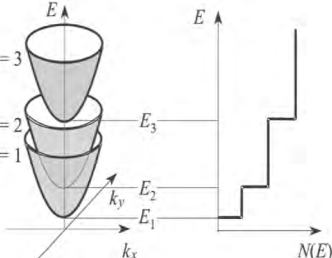

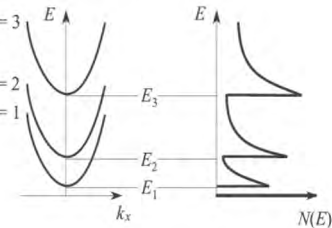
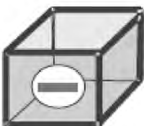
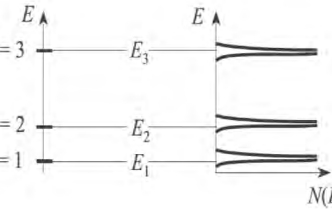
*Материалы на основе углерода* – углеродные нанотрубки и графен, которые могут стать основой нанoeлектроники будущего. Еще более близкой перспективой является создание элементов и гибридных интегральных схем, где на одном кристалле будут созданы планарные кремниевые структуры и пучки нанотрубок, дополняющие и расширяющие функциональные возможности типовых планарных структур.

В таблице 2.1 сопоставлены изменения электронных свойств твердого тела, возникающие при этих ограничениях [22]. В третьей колонке данной

таблицы показаны плотности состояний при том или ином ограничении движения носителя заряда. Именно эти плотности состояний надо использовать для расчета электронных переходов в уравнении свертки (2.5.8).

Таблица 2.1.

**Характерные свойства квантовых наноструктур [22].**

Тип ограничения	Закон дисперсии и график плотности состояний	Формула для плотности состояний
<p>объемный материал (3D)</p> 		$N_{3D}(E) = \frac{\sqrt{2m^*3/2}}{\pi^2\hbar^3} E^{1/2}$
<p>квантовая пленка (2D)</p> 		$N_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2 l_z} \sum_i \theta(E - E_i),$ <p>где <math>i = 1, 2, \dots, n</math></p>
<p>квантовая нить (1D)</p> 		$N_{1D}(E) = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi\hbar l_y l_z} \sum_{i,j} (E - E_{i,j})^{-1/2},$ <p>где <math>i, j = 1, 2, \dots, n</math>.</p>
<p>квантовая точка (0D)</p> 		$N_{0D}(E) = \frac{2}{l_x l_y l_z} \sum_{i,j,k} \delta(E - E_{i,j,k}),$ <p>где <math>i, j, k = 1, 2, \dots, n</math>.</p>

Примечание: В таблице использованы следующие обозначения:  $N(E)$  – плотность электронных состояний;  $m^*$  – эффективная масса носителя заряда;  $l_x, l_y, l_z$  – характерные размеры образцов вдоль направлений ограничения;  $\theta$  – ступенчатая функция.

## 2.6. Локализация носителей заряда в пространственно-неоднородных структурах.

Проблема транспорта носителей заряда в мезоскопических системах в настоящее время играет ведущую роль. Именно это обуславливает использование таких систем. Механизмы переноса носителей заряда достаточно многообразны, что связано как с многообразием наносистем, так и с различием условий переноса, моделей и устройств на их основе.

Классификацию таких систем можно начать с разделения их на две обширные группы. К первой относятся системы пониженной размерности, созданные путем целенаправленной деятельности: полупроводниковые гетеропереходы с квантовыми ямами и квантовыми точками, квантовые провода в виде нанопористых материалов, углеродные нанотрубки, фуллерены. Ко второй группе относятся объемные материалы, но наноструктурированные в ближнем порядке, а именно различные по природе неупорядоченные материалы с характерным размером разупорядочения из наноразмерного диапазона: полупроводники с примесями и дефектами, сильно легированные и компенсированные, аморфные и стеклообразные материалы.

Общим моментом, объединяющим эти непохожие системы, является локализация электронных состояний в наноразмерном объеме. Понятие локализации опирается на модель Андерсона [23]: состояния локализованы, если электрон с энергией  $E \pm dE$ , помещенный в нанобъем, но достаточно большой, чтобы удовлетворять соотношению неопределенности, не диффундирует из него. Это означает, что переход в иное локализованное состояние происходит с определенной вероятностью, определяемой свойствами системы, и, в первую очередь, доминирующим механизмом перехода. Заметим, что такой механизм может быть комплексным, например, оптический или термический переходы, скорость которых увеличена электрическим полем [19, 20], либо, наоборот, туннельный переход с участием фононов [18].

В бесконечном кристалле движение носителя заряда не ограничено ни по одной из координат. Если движение в некоторой области, имеющей нанометровый размер, ограничено потенциальными барьерами той или иной природы, то возникают квантовые ограничения, приводящие к изменению спектра плотности электронных состояний. Это изменение зависит от характера ограничений и размера локализации. В этой связи рассмотрим характерные размеры, встречающиеся в мезоскопической физике [24, 25].

*Длина волны де Бройля*, которая определяется импульсом электрона:

$$\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{m^* v}, \quad (2.6.1)$$

где  $p = m^* v$  – импульс электрона;  $h$  – постоянная Планка. В формулу для импульса входит эффективная масса электрона.

Волну де Бройля электрона, имеющего энергию, равную энергии Ферми ( $E_F$ ), называют *длиной волны Ферми* [24]:

$$\lambda_F = \frac{h}{p_F} = \frac{h}{\sqrt{2m^* E_F}}. \quad (2.6.2)$$



Средней длиной свободного пробега носителей заряда (электронов или дырок ( $L_c$ )) называют средний путь, который электрон проходит от одного акта рассеяния до другого. Рассеяние происходит на различных дефектах, искажающих идеальную решетку: фононах, примесях и т. д. Время, которое происходит от одного акта рассеяния до другого, называется временем релаксации ( $\tau_c$ ). В течение его носитель заряда движется с тепловой скоростью. Эта величина различна для электронов и дырок и определяет их подвижность ( $u_{n,p}$ ):

$$u_{n,p} = \frac{e \tau_c}{m_{n,m}^*} . \quad (2.6.3)$$

Длина фазовой релаксации ( $L_r$ ) – это длина, на которой электронная волна сохраняет свою когерентность. Существует отличие между средней длиной свободного пробега и длиной фазовой релаксации. Упругое рассеяние вносит вклад в длину свободного пробега, но не влияет на длину фазовой релаксации.

Диффузионная длина ( $L_{n,p}$ ) – это среднее расстояние, которое проходит неравновесный электрон либо дырка за время, равное времени его жизни ( $\tau_{n,p}$ ). Эту величину также можно определить как расстояние, на котором концентрация неравновесных носителей заряда уменьшается в 2.73 раза (основание натурального логарифма). В свою очередь, время жизни – это промежуток времени, в течение которого концентрация неравновесных носителей заряда падает в 2.73 раза. Диффузионная длина определяется коэффициентом диффузии электронов ( $D_n$ ) либо дырок ( $D_p$ ) и временем их жизни:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} , \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p} . \quad (2.6.4)$$

Длина локализации ( $L_l$ ) – расстояние, на котором перекрываются волновые функции соседних локализованных состояний. Этот параметр характерен для переноса в неупорядоченных твердых телах. Общим моментом, объединяющим эти тела, является локализация электронных состояний в наноразмерном объеме. Понятие локализации основывается на представлении Андерсона [23]: состояния локализованы, если электрон с энергией  $E \pm dE$ , помещенный в нанобъем, но достаточно большой, чтоб удовлетворять соотношению неопределенности, не диффундирует из него. Это означает, что переход в иное локализованное состояние происходит с определенной вероятностью, определяемой свойствами системы и, в первую очередь, доминирующим механизмом перехода. В таких системах перенос часто определяется прыжковой проводимостью между локализованными состояниями (проводимостью Мотта). В случае проводимости Мотта вероятность туннельного перехода считается величиной, зависящей только от интеграла перекрытия [26]:

$$w(E) = \nu \exp(-2r / L_l) , \quad (2.6.5)$$

где  $\nu$  – частота попыток преодоления потенциального барьера, равная частоте характеристического фонона;  $L_l = \hbar / \sqrt{2mE}$  – длина (радиус) локализации [27,28];  $E$  – энергия локализации электрона;  $r$  – средняя длина прыжка, равная среднему расстоянию между ловушками, которое, в свою очередь, определяется их концентрацией,  $r = 1 / \sqrt[3]{N}$ .

Длина экранирования ( $L_e$ ) характеризует глубину проникновения в твердое тело электрического поля и показывает расстояние, на котором величина электрического поля падает в 2.73 раза [1, 2]. Эта величина зависит от концентрации свободных носителей заряда в твердом теле и его диэлектрических свойств:

$$L_e = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s k T}{e^2 n}}, \quad (2.6.6)$$

где  $\varepsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость, а  $n$  – концентрация свободных носителей заряда.

Ограничение движения вдоль одного направления приводит к возникновению *квантовых стенок или квантовой ямы* (2D), по двум – к появлению *квантовой нити* (1D), а по трем – *квантовой точки* (0D). Квантовые размерные ограничения и соотношения между характерными линейными параметрами, приведенными выше, создают все разнообразие процессов переноса в наноструктурах, на которых строятся элементы наноэлектроники. Заметим, что перенос носителей заряда всегда имеет комплексный характер и включает сразу несколько механизмов, которые, в свою очередь, являются комбинацией базовых процессов. Например, механизм прыжковой проводимости является комбинацией процесса многократного туннелирования, усложненного электрон-фононным взаимодействием, что проявляется в различии длин прыжка и переходами между локальными состояниями, находящимися при различной энергии. Однако при этом, как правило, можно выделить основной механизм, который преобладает при данных условиях. Изменение условий может привести к смене основного механизма переноса. Механизмы переноса можно соотнести с базовыми процессами, в качестве которых выделим диффузионный перенос, сопровождающийся генерацией и рекомбинацией носителей заряда, баллистический перенос и туннелирование, разновидностью которого является прыжковая проводимость. В таблице 2.2 приведено соотношение между характерными длинами, классифицированными выше, определяющими тот или иной базовый процесс переноса.

Таблица 2.2.

**Соотношения между характерными длинами и линейными размерами наноструктур, приводящие к определенному базовому процессу переноса.**

№	Соотношения между характерными длинами и линейными размерами наноструктуры	Доминирующие базовые процессы переноса	
1	$L_c < L_{np} < l_x$	Диффузионный перенос носителей заряда, сопровождающийся генерационно-рекомбинационными процессами	
	$L_{np} < L_e < l_x$	Рекомбинация в области пространственного заряда	
2	$L_c < L_r < l_x$	Локализация носителей заряда, сопровождающаяся туннельными и прыжковыми механизмами переноса	
	$L_r < L_l$	Слабая локализация	
	$L_l < L_r$	Сильная локализация	
3	$l_x < L_r < L_c$	Баллистический перенос	

Примечание:  $l_x$  – линейный размер наноструктуры.

Обмен носителями заряда между электронными состояниями сопровождается их исчезновением и появлением, т. е. процессами рекомбинации и генерации. Для характеристики заполнения электронных состояний в этом случае некорректно использовать функции распределения. Необходимо применять вероятности заполнения электронных состояний, которые зависят как от туннельных, так и от термических переходов между квантовыми состояниями. Таким образом, важными становятся туннельно-рекомбинационные процессы, которые в ряде случаев имеют резонансный характер, который связан с размерами активных элементов.

Безусловно, не только характерные длины определяют базовые процессы переноса. Важную роль играют высоты потенциальных барьеров, температура и другие факторы. Поэтому таблицу 2.2 следует рассматривать как первое приближение для анализа механизмов переноса, подчеркивающее роль характерных длин. Характерные длины наноструктур зависят от природы вещества, а также от влияния тех или иных технологических факторов. Эти обстоятельства определяют механизмы рассеяния носителей заряда, которые, в свою очередь, определяют их среднюю длину свободного пробега и, соответственно, подвижность [24].

Однако именно локализация как принципиальное явление, которое часто встречается в реальных структурах, но также часто игнорируется, заставляет искать новые подходы для анализа процессов переноса.

## **2.7. Обобщенная модель переноса носителей заряда в пространственно-неоднородных структурах.**

Во всех перечисленных системах можно пользоваться понятием «плотность электронных состояний» (табл. 2.1). Величина  $N(E)dE$  означает число состояний в единице объема для электрона с заданным спином и энергией в интервале от  $E$  до  $E + dE$ . Выше показано, что использование плотности состояний возможно для веществ в различных состояниях. Локализованные электронные состояния могут быть заняты или свободны. В термодинамическом равновесии заполнение этих состояний описывается функцией Ферми–Дирака (2.1.3). Однако перенос может осуществляться через квазиравновесные стационарные состояния, вероятность заполнения которых не совпадает с заполнением в термодинамическом равновесии. Задача отыскания таких функций, в частности, решалась в работе [2].

В данном параграфе будет получено общее для всех наноразмерных систем выражение для вероятности перехода между соседними локализованными состояниями и показано, при каких условиях из него можно получить скорости рекомбинации и транспорта, описывающие различные модели протекания тока. Кроме того, будут выведены выражения для вольт-амперных характеристик этих моделей и развиты алгоритмы их обработки с целью получения параметров переноса. Детальный анализ протекающих в наноструктурах процессов позволяет создать новые методы диагностики электронных состояний. Например, рекомбинационная спектроскопия, которая рассмотрена ниже, основана на анализе вольт-амперных характеристик. Она позволяет определять энергию активации глубоких уровней,

а при дополнительной информации – либо отношение коэффициентов захвата, либо времена жизни в квазинейтральных областях. По сравнению с методиками нестационарной генерации носителей в ОПЗ  $p$ - $n$ -перехода (термостимулированной емкостью (ТСЕ), нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ)), требующими измерений в широком интервале температур, анализ тока рекомбинации можно проводить при некоторой фиксированной температуре (например, комнатной). Это приводит к более простому варианту измерений.

**2.7.1. Вероятность обмена носителями заряда между локализованными областями наноразупорядоченного вещества.** Модель, которая исследуется в данной работе, состоит в следующем. Рассматриваются две соседние локализованные области «J» и «K» в наноструктурированном веществе (рис. 2.5). Эти области удалены друг от друга на наноразмерное расстояние и характеризуются непрерывным распределением плотности состояний по энергиям, которые в общем случае отличаются друг от друга.

Существуют энергии для электронов и дырок, которые принято назвать уровнями протекания [29]. Эти энергии делят распределение плотности состояния на три области. При  $E_v < E < E_c$  электроны и дырки локализованы, говорят, что они в этом случае находятся в щели подвижности. Вне этого диапазона энергий они свободны и могут переходить в соседнюю область локализации путем дрейфа или баллистического переноса. Так как соседние области находятся на наноразмерном расстоянии, то можно считать, что в объеме, составляющем области «J» и «K», находится общее количество электронов с концентрацией  $n$ . В общем случае между этим областями может быть некоторый градиент свободных носителей заряда. Электронные состояния, которые лежат в диапазоне энергий, расположенных внутри щели подвижности, служат как центрами рекомбинации для электронов и дырок, так и центрами прилипания. Переход центров рекомбинации в центры прилипания и обратно зависит от условий, которые складываются в данной области вещества [24,27]. Электронные состояния локализованных областей внутри щели подвижности разделены тонким, туннельно-прозрачным слоем. Их распределение в общем случае неизвестно. Модель, приведенная на рисунке 2.10, объединяет два важных обобщенных процесса: рекомбинацию (меняется число носителей заряда, но они не перемещаются в пространстве) и транспорт (носители заряда перемещаются в пространстве). Обобщены они в том смысле, что механизмы их осуществления различны и до определенного момента могут не конкретизироваться.

Генерационно-рекомбинационные процессы изменяют степень заполнения локализованных электронных состояний и концентрацию локализованных носителей в каждой из областей. Эти процессы происходят независимо. Переходы электронов и дырок между соседними областями характеризуют транспорт носителей по объему вещества. В совокупности рекомбинация и транспорт определяют процесс обмена между соседними областями. Поэтому величину, которую будем искать, назовем скоростью обмена. В зависимости от условий протекания процесса она может переходить в скорость рекомбинации или транспорта.

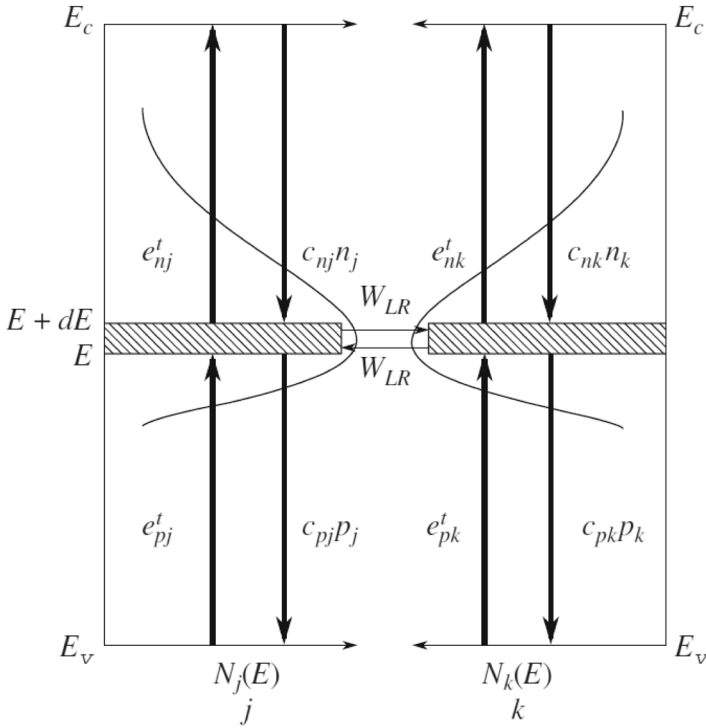


Рис. 2.10. Обобщенная модель переноса носителей заряда.

Остановимся подробнее на свойствах модели переноса, представленной на рис. 2.10. В модели рассматривается квазиравновесная стационарная задача. В соответствии с этим как свободные, так и связанные носители заряда принимают свои стационарные значения концентрации в каждой точке пространства. В силу различных причин, а в первую очередь из-за пространственно-неоднородного распределения электрического потенциала, эти концентрации имеют различные значения в каждой из связанных областей. Однако, вследствие того, что в системе устанавливается квазиравновесие (так как имеют место инжекция и генерация), свободные носители заряда каждого типа образуют единую подсистему. Концентрации электронов и дырок в общем случае не равны между собой. Изменение их концентраций складывается из изменений концентраций во всех связанных областях. Распределение ловушек по энергиям определяется физическими особенностями полупроводника и условиями образования структуры. В соседних связанных областях они могут быть различны.

Для того, чтобы вычислить скорость обмена, запишем скорость изменения концентрации электронов и дырок в пространстве, объединяющем две соседние области локализации:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \int_E \left\{ -c_{nj}(E)n_jN_j(E)[1-f_j(E)] - c_{nk}(E)n_kN_k(E)[1-f_k(E)] + \right. \\ \left. + c_{nj}(E)n_{1j}(E)N_j(E)f_j(E) + c_{nk}(E)n_{1k}(E)N_k(E)f_k(E) \right\} dE, \quad (2.7.1)$$

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = \int_E \left\{ -c_{pj}(E)p_{1j}N_j(E)f_j(E) - c_{pk}(E)p_{1k}N_k(E)f_k(E) + \right. \\ \left. c_{pj}(E)p_{1j}(E)N_j(E)[1 - f_j(E)] + c_{pk}(E)p_{1k}(E)N_k(E)[1 - f_k(E)] \right\} dE, \quad (2.7.2)$$

где:  $c_{nj,k}(E)$  ( $c_{pj,k}(E)$ ) – коэффициент захвата электронов (дырков) локализованными состояниями в интервале от  $E$  до  $E+dE$  в «J» и «K» областях;  $n_{j,k}(p_{j,k})$  – плотность концентрации электронов на дне зоны проводимости (на соответствующем уровне протекания) либо дырков (у потолка валентной зоны либо на соответствующем уровне протекания);  $n_{i,1k}(E) = N_c \exp[-(E_c - E)/kT]$  – параметр, характеризующий скорость эмиссии электронов;  $p_{1j,1k}(E) = N_v \exp[-(E - E_v)/kT]$  – параметр, характеризующий скорость эмиссии дырков;  $E_c$  – энергия уровня протекания для электронов, соответствующего дну зоны проводимости в совершенном полупроводнике;  $E_v$  – энергия уровня протекания для дырков, соответствующая потолку валентной зоны;  $N_{j,k}(E)$  – плотности распределения локализованных состояний по энергиям в «J» и «K» областях;  $f_{j,k}(E)$  – вероятность заполнения локализованных состояний электронами, которые в дальнейшем для простоты будем именовать ловушками.

При записи уравнений (2.7.1) и (2.7.2) рассматривались только термические процессы, изменяющие заполнение электронных состояний. Однако не составляет труда учесть и оптические процессы, как между состояниями внутри щели подвижности, так и вне её.

В стационарном состоянии скорости обмена электронами и дырками равны. Приравнявая (2.7.1) и (2.7.2), находим связь между функциями заполнения ловушек электронами в одной из областей локализации, например, «J»:

$$f_j(E) = \frac{\left\{ [c_{pj}(E)p_{1j}(E) + c_{nj}(E)n_{j,k}]N_j(E) + [c_{pk}(E)p_{1k}(E)]N_k(E) - \right. \\ \left. - [t_{nk}(E) + t_{pk}(E)]N_k(E)f_k(E) \right\}}{[t_{nj}(E) + t_{pj}(E)]N_j(E)}, \quad (2.7.3)$$

где  $t_{nj,k}(E) = c_{nj,k}(E)[n_{j,k} + n_{1j,1k}(E)]$ ;  $t_{pj,k}(E) = c_{pj,k}(E)[p_{j,k} + p_{1j,1k}(E)]$ .

Формула (2.7.3) описывает функцию заполнения локализованных состояний при наличии в области локализации неравновесных носителей, которые могут появиться в результате инжекции или фотогенерации. Видно, что, как уже говорилось, заполнение электронных состояний в этом случае отличается от распределения Ферми–Дирака, так как появление неравновесных носителей заряда нарушает термодинамическое равновесие. Заполнение определяется генерационно-рекомбинационными параметрами центров локализации, а также концентрацией неравновесных носителей заряда в область локализации.

Для того чтобы найти каждую функцию распределения для областей «J» и «K» отдельно, необходимо еще одно уравнение. Это уравнение получаем, применив условие стационарности процесса к скорости изменения концентрации электронов на ловушках в одной из областей. Эта скорость может быть записана в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{ij}}{\partial t} = & \int_E c_{nj}(E)n_j N_j(E) + c_{pj}(E)p_{1j}(E)N_j(E) - [t_{nj}(E) + t_{pj}(E)]N_j(E)f_j(E)dE - \\ & - \int_E \int_{E'} w_{LR}(E, E')N_j(E)f_j(E)N_k(E')[1 - f_k(E')]dEdE' + \\ & + \int_E \int_{E'} w_{RL}(E, E')N_j(E)[1 - f_j(E)]N_k(E')f_k(E')dEdE' \end{aligned} \quad (2.7.4)$$

где  $w_{LR}(E)$  и  $w_{RL}(E)$  – вероятности перехода между соседними областями. В общем виде эти вероятности описываются уравнением (2.4.8). Таким образом, электрон-фононное взаимодействие оказывает важное влияние на процессы переноса носителей заряда.

Электрическое поле влияет на энергетическое состояние структуры, а, следовательно, и на величину вероятности перехода между двумя локализованными состояниями слева направо ( $w_{LR}$ ) и справа налево ( $w_{RL}$ ). В работе [30] показано, что вероятность перехода в направлении электрического поля с напряженностью  $F$  равна  $w_{LR} = \nu \exp\left(-\frac{V - 0.5eaF}{kT}\right)$ , а в противоположном направлении –  $w_{RL} = \nu \exp\left(-\frac{V + 0.5eaF}{kT}\right)$ , где  $a$  – расстояние между соседними локализованными состояниями;  $V$  – высота потенциального барьера;  $\nu$  – число попыток преодолеть потенциальный барьер. Эту величину также можно связать с обобщенной вероятностью перехода (2.4.8), например:

$$w_{LR} = w_0 \exp\left(\frac{0.5eaF}{kT}\right); \quad w_{RL} = w_0 \exp\left(-\frac{0.5eaF}{kT}\right)$$

Упрощение, которое было сделано выше для вероятности перехода, должно показать преимущество движения носителей заряда вдоль электрического поля. Таким образом,

$$w_{RL} = w_{LR} \exp\left(-\frac{eaF}{kT}\right). \quad (2.7.5)$$

Поля, обуславливающие дрейф, невелики, а также малы расстояния между соседними локализованными состояниями:  $eaF \ll kT$ , поэтому экспонента в формуле (2.7.5) раскладывается в ряд:

$$w_{RL} = w_{LR} \left(1 - \frac{eaF}{kT}\right) = w_{LR} + AU, \quad (2.7.6)$$

где  $A$  – постоянная величина,  $U$  – внешнее напряжение, приложенное к структуре. Заметим, что выражение (2.7.6) можно получить, если рассматривать несимметричный потенциальный барьер.

Введем обозначение

$$N_{k,j} = \int_E N_{k,j}(E)dE.$$

Приравниваем скорость изменения концентрации электронов на ловушке (2.7.4) к нулю с учетом (2.7.6) и получаем еще одно выражение, связывающее функции заполнения ловушек в разных областях (при этом слагаемым  $AU f_k(E) f_j(E)$  пренебрегаем, так как оно имеет второй порядок малости):

$$f_j(E) = \frac{c_{nj}(E)n_jN_j(E) + c_{pj}p_{1j}(E)N_j(E) + w(E)N_jN_k(E)f_k(E) + AUN_k(E)f_k(E)}{[t_{nj}(E) + t_{pj}(E)]N_j(E) + w(E)N_j(E)N_k}. \quad (2.7.7)$$

Решая совместно уравнения (2.7.3) и (2.7.7), получаем связь функций заполнения с параметрами ловушек и концентрациями свободных носителей в связанных соседних областях пространства:

$$f_j(E)N_j(E) = \frac{C_{pnj}T_{pnk} + w(E)N_j(C_{pnj} + C_{pnk}) + AUN_j(C_{pnj} + C_{pnk})}{T_{pnk}T_{pnj} + w(E)N_kT_{pnk} + w(E)N_jT_{pnj} + AUN_jT_{pnj}}, \quad (2.7.8)$$

$$f_k(E)N_k(E) = \frac{C_{pnk}T_{pnj} + w(E)N_k(C_{pnj} + C_{pnk})}{T_{pnk}T_{pnj} + w(E)N_kT_{pnk} + w(E)N_jT_{pnj} + AUN_jT_{pnj}}, \quad (2.7.9)$$

где  $C_{pnj,k} = [c_{nj,k}(E)n_{j,k} + c_{pj,k}(E)p_{1j,k}]N_{j,k}(E)$ ;  $T_{pnj,k} = t_{pj,k}(E) + t_{nj,k}(E)$ .

Формулы (2.7.8) и (2.7.9) выражают функции заполнения локализованных состояний в каждой из локализованных областей. Важной особенностью этих формул является факт, что степень заполнения ловушек зависит от их параметров и концентрации свободных носителей заряда сразу в обеих связанных областях. Поэтому, если создать условия для изменения заполнения ловушек, допустим, в левой области, то изменится их заполнение в правой. Эта важная особенность новых функций заполнения отличает их от функции Ферми-Дирака, которые отражают термодинамическое равновесие в одной локальной области и в отсутствии процессов инжекции и фотогенерации. Эти процессы, а также локализация приводят к важным особенностям переноса в квантоворазмерных структурах.

**2.7.2. Обобщенная скорость генерации-рекомбинации.** Подставляем (2.7.8)–(2.7.9) в (2.7.1) либо (2.7.2) и получаем формулу для скорости обмена двух связанных областей. Как и функции заполнения, скорость обмена определяется всеми параметрами связанной системы:

$$R = R_j + R_k + R_{jk}, \quad (2.7.10)$$

$$\text{где } R_j = \int_E \frac{c_{nj}(E)c_{pj}(E)(n_i^2 - p_jn_j)(T_{pnk} + w(E)N_j + AUN_j)N_j(E)}{T_{pnk}T_{pnj} + w(E)N_kT_{pnk} + w(E)N_jT_{pnj} + AUN_jT_{pnj}} dE,$$

$$R_k = \int_E \frac{c_{nk}(E)c_{pk}(E)(n_i^2 - p_kn_k)(T_{pnj} + w(E)N_j)N_j(E)}{T_{pnk}T_{pnj} + w(E)N_kT_{pnk} + w(E)N_jT_{pnj} + AUN_jT_{pnj}} dE,$$

$$R_{jk} = \int_E \frac{w(E)\{N_jN_k(E)D_{jk} + N_kN_j(E)D_{kj}\} + AU\{N_jN_kD_{jk}\}}{T_{pnk}T_{pnj} + w(E)N_kT_{pnk} + w(E)N_jT_{pnj} + AUN_jT_{pnj}} dE,$$

$$D_{jk} = t_{nj}(E)c_{pk}(E)p_{1k}(E) - t_{pj}(E)c_{nk}(E)n_k,$$

$$D_{kj} = t_{nk}(E)c_{pj}(E)p_{1j}(E) - t_{pk}(E)c_{nj}(E)n_j.$$



Эта формула составляет основу обобщенной модели переноса (рекомбинации и транспорта) в наноразупорядоченных квантовых системах. Покажем, что известные модели протекания генерационно-рекомбинационных процессов, туннельных, прыжковых и баллистических механизмов транспорта свободных носителей заряда являются частными случаями разработанной выше обобщенной модели переноса.

**2.7.3. Модель Шокли-Рида.** Эта известная модель вытекает из формулы (2.7.10), если предположить, что, во-первых, рекомбинация происходит через дискретные уровни энергии, а именно:

$$N_{j,k}(E) = N_{ij,k} \delta(E - E_{ij,k}) ,$$

где  $E_{ij,k}$  – энергии активации ловушек,  $N_{ij,k}$  – их концентрация, а, во-вторых, коэффициенты захвата ловушек в одной из областей равны нулю, т. е. они отсутствуют, и поэтому транспорта как такового нет. Применив эти условия ( $c_{nk} = c_{pk} = 0$ ), получаем из (2.7.10):

$$R = \frac{c_{nj}c_{pj}(p_jn_j - n_i^2)N_{ij}}{c_{nj}(n_{1j} + n_j) + c_{pj}(p_{1j} + p_j)} . \quad (2.7.11)$$

Формула (2.7.11) полностью совпадает с выражением для скорости рекомбинации через ловушку в «J» области полупроводниковой структуры, которое является основным результатом работы [20]. (Здесь учтено, что  $p_1n_1 = n_i^2$ ) Если предположить, что коэффициенты захвата ( $c_{nk}, c_{pk}$ ) не равны нулю, но равна нулю вероятность обмена между локализованными состояниями, то скорости рекомбинации (2.7.11) для соседних областей просто суммируются.

**2.7.4. Туннельный и туннельно-рекомбинационный перенос носителей заряда [27, 31].** Уже отмечалось, что в большинстве разупорядоченных полупроводников электроны и дырки локализованы и пространственно разделены. Рекомбинация возможна, только если одна из стадий процесса является туннельной. После туннелирования в новое локализованное состояние носители заряда приходят в квазиравновесие в результате рекомбинации. Отсюда и название модели – туннельная рекомбинация. Заметим, что прыжковая проводимость осуществляется также за счет туннельных процессов и поэтому является разновидностью туннельной рекомбинации. Кроме того, обмен между локализованными состояниями может осуществляться не туннельным, а баллистическим способом. Ниже показано, что и в этом случае полученные результаты имеют смысл.

Описанная выше модель обмена также вытекает из формулы (2.7.10). Для этого необходимо предположить, что в одной области ловушки обмениваются только с электронным уровнем протекания, а в другой – с дырочным уровнем протекания. Предполагая, что  $c_{pj} = 0$  и  $c_{nk} = 0$ , из (2.7.10) получаем:

$$R = \int_E \frac{w(E)N_jN_k(E)c_{nj}(E)n_{1j}(E)c_{pk}(E)p_{1k}(E) - w(E)N_kN_j(E)c_{nj}(E)n_jc_{pk}(E)p_k + AUN_kN_j(E)t_n c_{pk}p_{1k}}{t_{pk}(E)t_{nj}(E) + w(E)N_k(E)t_{pk}(E) + w(E)N_jt_{nj}(E) + AUN_jt_{nj}} dE, \quad (2.7.12)$$

что совпадает с выводами работы [27], если пренебречь слагаемыми, связанными с  $AUN_j t_{nj}$ . Эта модель обладает одним важным свойством. Оно заключается в насыщении скорости рекомбинации при малых значениях вероятности туннелирования между связанными областями. Такие вольт-амперные характеристики наблюдаются как в компенсированных, так и в стеклообразных полупроводниках.

Таким образом, полученное выражение (2.7.10) для скорости обмена между соседними локализованными областями позволяет изучать комплексные механизмы переноса. Оно объединяет такие важные механизмы, как модель рекомбинации Шокли и прыжковую проводимость Мотта.

## 2.8. Вольт-амперная характеристика при туннельной рекомбинации.

Будем считать, что к контакту приложено некоторое постоянное напряжение смещения ( $U$ ). Электроны и дырки в области пространственного заряда (ОПЗ) распределены квазиравновесно. Их концентрацию на уровнях протекания можно получить путем умножения концентрации соответствующих носителей заряда на границах данной области на больцмановский множитель, учитывающий изменение потенциальной энергии  $\phi(x)$  вблизи контакта. В одномерном случае получим:

$$n(x) = n(0) \exp\left[-\frac{e(U_k - U) - \phi(x)}{kT}\right], \quad p(x) = p(d) \exp\left(-\frac{\phi(x)}{kT}\right), \quad (2.8.1)$$

где  $n(0)$  – концентрация свободных электронов на границе с металлом,  $n(0) = N_c \exp(-\varphi_{bn} / kT)$ ;  $p(d)$  – концентрация свободных дырок на границе ОПЗ в объеме полупроводника (совпадает с объемной концентрацией свободных дырок –  $p_0$ );  $d$  – ширина области пространственного заряда контакта металл–полупроводник;  $U_k$  – контактная разность потенциалов.

$$eU_k = \varphi_{bp} - E_f,$$

где  $\varphi_{bp}$  – высота потенциального барьера для дырок на контакте металл–полупроводник,  $E_f$  – энергия уровня Ферми.

Текущее значение потенциальной энергии  $\phi(x)$  отсчитывается от соответствующего уровня протекания в объеме полупроводника. Плотность тока рекомбинации может быть найдена интегрированием скорости рекомбинации (2.7.10) по ОПЗ с учетом выражений для концентрации свободных носителей заряда (2.8.1).

Зависимость скорости рекомбинации от координаты представляет колоколообразную функцию с крыльями почти экспоненциального вида. Это позволяет ее вычислить методом Лапласа:

$$j_r = e \int_0^d R(x) dx \approx 2R_{\max} / \left( \frac{1}{kT} \frac{d\phi(x)}{dx} \right) = 2kTR_{\max} / eF, \quad (2.8.2)$$

где  $j_r$  – плотность тока рекомбинации,  $R_{\max}$  – максимальное значение скорости рекомбинации,  $F$  – средняя напряженность электрического поля в контакте.

Для интегрирования (2.8.2) необходимо найти текущее значение потенциальной энергии, соответствующее максимуму скорости рекомбинации. Можно менять последовательность интегрирования по координате и по энергии. В связи с этим отыскание экстремума упрощается. Выполнив стандартную процедуру, после некоторых преобразований находим значения концентрации свободных носителей заряда в точке максимума скорости рекомбинации:

$$p = n_i \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right) \sqrt{\frac{c_n(E)}{c_p(E)} \left[ \frac{c_p(E)p_1(E) + wN}{c_n(E)n_1(E) + wN} \right]} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right), \quad (2.8.3)$$

$$n = n_i \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right) \sqrt{\frac{c_p(E)}{c_n(E)} \left[ \frac{c_n(E)n_1(E) + wN}{c_p(E)p_1(E) + wN} \right]} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right). \quad (2.8.4)$$

С учетом этого выражение для плотности тока ВАХ примет вид:

$$j_r = \frac{2kTd(U)}{(U_k - U)} \int_E \frac{c_n(E)c_p(E) \left[ n_i^2 \exp(eU/kT) - n_1(E)p_1(E) \right] w(E)NN(E) + AUNN(E)t_n c_p p_{1k}}{t_n(E)t_p(E) + w(E)N[t_n(E) + t_p(E)] + AUNt_n} dE. \quad (2.8.5)$$

Из (2.8.5) вытекает результат работы [31], в соответствии с которой насыщение ВАХ объясняется ограничением пропускной способности туннельного канала ( $j_r \sim wN^2$ ) [27].

Воспользуемся соотношениями таблицы 2.2 и рассмотрим ряд важных частных случаев, вытекающих из формулы (2.8.5).

**2.8.1. Ловушки, распределенные по энергии.** Будем считать, что распределение ловушек по энергиям описывается законом Гаусса (для случая малости слагаемого  $AUN_j t_{nj}$ ). При малых значениях дисперсии, когда данное распределение близко к дискретному (т. е.  $N(E) = N\delta(E - E_i)$  и т.д.), выражение для плотности тока (2.8.5) принимает вид:

$$j_r = \frac{2kTd(U)}{(U_k - U)} \frac{c_n c_p n_i^2 [\exp(eU/kT) - 1] wN^2}{t_n(E_i)t_p(E_i) + wN[t_n(E_i) + t_p(E_i)]}. \quad (2.8.6)$$

Тогда можно оценить энергию центра распределения по максимуму приведенной скорости рекомбинации (величина приведенной скорости рекомбинации определена и подробно описана в главе 3). В этом приближении для приведенной скорости рекомбинации  $R_{np}$  получаем:

$$R_{np} = \frac{j_r(U)}{d(U)n_i \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - 1 \right]} \frac{(U_k - U)}{2kT} = \frac{c_n c_p n_i wN^2 [\exp(eU/2kT) + 1]}{t_n(E_i)t_p(E_i) + wN[t_n(E_i) + t_p(E_i)]}. \quad (2.8.7)$$

Выполняем стандартную процедуру поиска максимума. Для определенности считаем, что уровень лежит, например, в верхней половине зоны.

В этом случае  $n_i > n_i > p_i$ . При этих допущениях напряжение максимума приведенной скорости рекомбинации связано с энергией центра распределения следующим соотношением:

$$E_t = 0.5E_g - qU_m + kT \ln \left( \left( \frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{3/2} \frac{wN}{c_p n_i} \right) \quad (2.8.8)$$

где  $m_{n(p)}^*$  – эффективная масса электронов (дырок).

**2.8.2. Преобладание туннельных процессов над процессами рекомбинации.** В работе [26] показано, что для наноразупорядоченных структур преобладает туннельный механизм рекомбинации. Вид туннельного участка ВАХ зависит от особенностей исследуемых структур. Можно показать,

что выражение (2.8.7) при  $wN \gg c_n n_i, c_p p_i, \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \gg 1$  принимает вид:

$$R_{np} = \frac{wN^2 \sqrt{c_n c_p}}{2 \left( \sqrt{c_n c_p} n_i \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + wN \right)}. \quad (2.8.9)$$

В зависимости от приложенного напряжения меняются условия заполнения центров. Пусть

$$\sqrt{c_n c_p} n_i \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \gg wN, \quad (2.8.10)$$

тогда выражение (2.8.9) примет вид:

$$R_{np} = \frac{wN^2 \sqrt{c_n c_p}}{2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)} = \frac{wN^2}{2n_i} \exp\left(-\frac{eU}{2kT}\right). \quad (2.8.11)$$

Используя (2.8.11), получаем, что при выполнении условия (2.8.10) ВАХ структуры определяется зависимостью от напряжения вероятности туннелирования через образец, так как из (2.8.7) следует

$$j_r = \frac{2kT}{U_k - U} d(U) n_i \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) R_{np}(U). \quad (2.8.12)$$

### 2.8.3. Прыжковый перенос между локализованными состояниями.

В случае проводимости Мотта, вероятность туннельного перехода будем считать величиной, зависящей только от интеграла перекрытия [26, 27]:

$$w(E) = w_{LR}(E) = w_{RL}(E) = \nu \exp(-2r/a), \quad (2.8.13)$$

где  $\nu$  – частота попыток преодоления потенциального барьера, равная частоте характеристического фона;  $a = \hbar/\sqrt{2mE}$  – радиус локализации [7];  $r$  – средняя длина прыжка, равная среднему расстоянию между ловушками, которое, в свою очередь, определяется их концентрацией  $r = 1/\sqrt[3]{N}$ . Тогда из (2.8.12) с учетом (2.8.11) получаем формулу для плотности тока насыщения:

$$j_r = \frac{2kTd(U)}{(U_k - U)} \cdot \frac{N^2}{2} v \exp\left(-\frac{2}{a\sqrt[3]{N}}\right). \quad (2.8.14)$$

Таким образом, по току насыщения можно вычислить концентрацию ловушек, участвующих в туннельной рекомбинации.

В следующих главах будет проиллюстрирована возможность применения обобщенной модели рекомбинации к различным полупроводниковым структурам: от *p-n*-перехода на основе кремния до углеродных нанотрубок.

**2.8.4. Баллистический перенос в наноразупорядоченных структурах.** Если характерный размер образца  $L$  больше по сравнению с упругой средней длиной свободного пробега, но меньше по сравнению со средней длиной неупругого рассеивания  $L_{in}$ , то перенос носителей заряда носит баллистический характер. Баллистический транспорт возможен, если время рекомбинации  $\left(\tau = \frac{1}{c_p p(U)}\right)$  много больше, чем время переноса  $\left(t = \frac{1}{wp(U)}\right)$ :  $\tau \gg t$ . Данное условие в области напряжений, когда  $p_1 \gg n_p$ ,  $p(U)$ , выполняется, если  $\sqrt{c_n c_p} n_i \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \gg wN$ . Тогда выражение для приведенной скорости рекомбинации принимает вид:

$$R_{np} = \int \frac{AUN(E)N}{t_n t_p} t_n(E) c_p p_1 dE = U \int AN(E)NdE. \quad (2.8.15)$$

Для случая несимметричного потенциального барьера, как и в [19], постоянная  $A$  пропорциональна  $ew(E)$ . В рамках предложенной модели вероятность туннелирования определяется как  $w \sim T(E) \frac{E}{\hbar N_j}$ , тогда выражение (2.8.15) принимает вид:

$$R_{np} = \frac{dn}{dt} \sim \frac{eU}{\hbar} \int N ET(E) dE.$$

Включение нового канала проводимости в процесс токопереноса выражается в ступенчатом возрастании коэффициента туннельной прозрачности потенциального барьера  $T(E)$ . Вид вольт-амперной характеристики с учетом ступенчатой зависимости  $T(E)$  приведен на рисунке 2.11. Из рисунка видно, что при выполнении (2.8.15) ВАХ определяется измерением коэффициента прозрачности потенциального барьера, а приведенная скорость рекомбинации уменьшается с ростом напряжения на образце.

В настоящей работе разработана обобщенная модель рекомбинации и транспорта в наноразмерных системах, которая описывает скорость перехода между двумя локализованными состояниями, а также степень их заполнения электронами и дырками. Из выражения для приведенной скорости рекомбинации следуют такие частные случаи, как туннелирование, баллистический перенос, рекомбинация через ловушки Шокли, прыжковая проводимость Мотта.

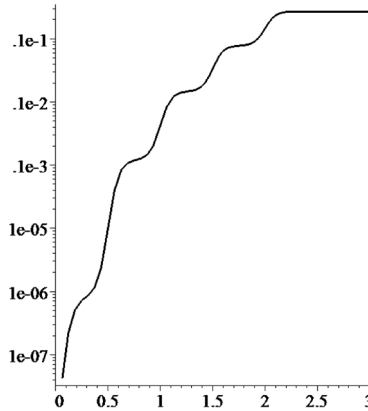


Рис. 2.11. Вольт-амперная характеристика углеродной нанотрубки

На основе полученных выражений, описывающих вольт-амперные характеристики наноразмерных структур, разработаны алгоритмы обработки экспериментальных характеристик с целью получения параметров локализованных состояний, участвующих в рекомбинации и транспорте электронов и дырок.

**2.8.5. Экспериментальная проверка туннельно-рекомбинационных процессов.** На рис. 2.12 приведены типичные результаты измерений ВАХ, выполненных на различных полупроводниковых структурах, для которых общим является то, что все они созданы на наноразупорядоченных веществах. Характер ВАХ исследованных структур, а именно существование участка насыщения тока, обусловленного туннельно-рекомбинационными процессами, для всех столь разных по природе барьеров оказался практически одинаковым, что указывает на сходство доминирующего механизма токопереноса.

Действительно, для всех структур на участке туннельной рекомбинации температурная зависимость тока  $I$  подчиняется закону Мотта [26]. Данная зависимость, перестроенная в координатах  $I = f(T^{-4})$ , обычно оказывается линейной, что подтверждает высказанное предположение. Величина тока на участке насыщения позволяет оценить концентрацию локализованных состояний, обусловленных наноразупорядочением, по формуле (2.8.14).

Анализ данного участка тока позволяет вычислить энергию термического выброса носителей заряда с локализованных состояний. С этой целью используется выражение для приведенной скорости рекомбинации (2.8.7). Насыщение туннельного канала сопровождается быстрым ростом величины дифференциального показателя наклона ВАХ  $\beta$ . Анализируя формулу (2.8.7), мы видим, что данная ситуация становится возможной, когда первое слагаемое в знаменателе этой формулы значительно превосходит второе. Это обстоятельство можно использовать для определения энергии активации рекомбинационного центра, участвующего в переносе носителей заряда. Принимаем следующее приближение:  $x = \exp(eU / 2kT) \gg 1$ . Данное приближение хорошо выполняется при  $U > 0.1V$ .

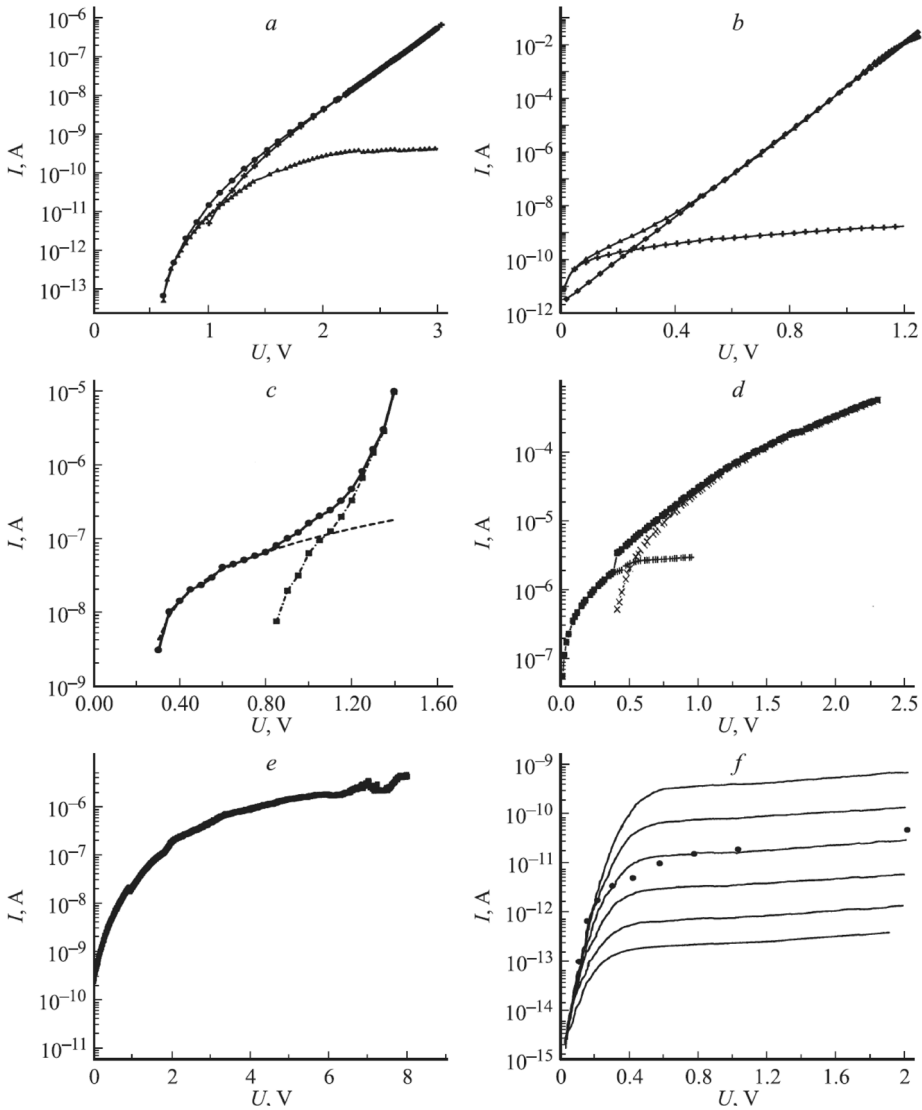


Рис. 2.12 Вольт-амперные характеристики наноразупорядоченных структур [31]. Точки — эксперимент, линии — расчет по формуле (2.8.7). *a* — светоизлучающие диоды с множеством квантовых ям на основе InGaN; *b* — светодиоды на основе GaAs с большим содержанием ловушек EL2; *c* — *p-n*-переходы на основе ионно-легированного бериллием GaP; *d* — барьеры Шоттки In/CdMnTe; *e* — барьеры Шоттки Cu/TlGaSe2; *f* — контакты In/стеклообразный As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Считаем, что уровень расположен в верхней половине зоны и выполняется неравенство  $c_n n_I > c_p p_I$ . Для выполнения этого соотношения достаточно, чтобы энергия уровня была меньше половины ширины запрещенной зоны на 0.1 эВ, а напряжение смещения обеспечивало насыщение тока. При выполнении указанных условий приведенную скорость рекомбинации, с учетом туннелирования, можно аппроксимировать формулой:

$$R_{np} = \frac{I_r(U)(U_k - U)}{2kTSd(U)n_i \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - 1 \right]} = \frac{wN^2c_n c_p n_i \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + 1 \right]}{c_n c_p (n(U) + n_1)(p(U) + p_1) + wN_t [c_n (n(U) + n_1) + c_p (p(U) + p_1)]}, \quad (2.8.16)$$

где  $I_r$  – ток при прямом смещении напряжения  $U$ ;  $U_k$  – контактная разность потенциалов;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $e$  – заряд электрона;  $S$  – площадь  $p$ - $n$ -перехода;  $d(U)$  – ширина области пространственного заряда;  $w$  – вероятность туннелирования;  $N_t$  – концентрация глубоких уровней;  $c_n$  ( $c_p$ ) – коэффициенты захвата электронов (дырок) локализованными состояниями;  $n_1 = N_c \exp[-(E - E_c)/kT]$  – параметр, характеризующий скорость эмиссии электронов;  $p_1 = N_v \exp[-(E - E_v)/kT]$  – параметр, характеризующий скорость эмиссии дырок;  $N_c$ ,  $N_v$  – плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне;  $n_i$  – собственная концентрация носителей,

$$n(U) = n_i \sqrt{\frac{c_p(c_n n_1 + wN_t)}{c_n(c_p p_1 + wN_t)}} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right), \quad p(U) = n_i \sqrt{\frac{c_n(c_p p_1 + wN_t)}{c_p(c_n n_1 + wN_t)}} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right). \quad (2.8.17)$$

Этот метод позволяет преобразовать монотонную вольт-амперную характеристику в кривую с экстремумами, каждый из которых означает изменение скорости рекомбинации и связан либо с включением в процесс рекомбинации еще одного центра, либо с перезарядкой многозарядного центра. В работе [31] показано, что если сделать замену  $x = \exp(eU/2kT)$ , то (2.8.16) можно представить в виде:

$$R_{np} = \frac{ax}{x^2 + bx + d}, \quad (2.8.18)$$

где:

$$a = \frac{wN_t^2}{n_i}, \quad b = \frac{n_1}{n_i} + \frac{2wN_t}{n_i c}, \quad d = \frac{wN_t n_1}{c n_i^2}. \quad (2.8.19)$$

С учетом того, что  $d = x_{\max}^2$  [2], а энергию локального состояния можно определить относительно потолка одной из разрешенных зон (в зависимости от типа проводимости структуры), энергия была пересчитана относительно уровня Ферми:

$$E_t = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{1}{2}(b - \sqrt{b^2 - 9d})\right), \quad (2.8.20)$$

при этом коэффициент захвата на локальное состояние можно вычислить по формуле:

$$c = \frac{wN_t}{2dn_i}(b - \sqrt{b^2 - 8d}). \quad (2.8.21)$$



Для расчетов необходимо знать  $N_c, N_v$  – плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне,  $n_i$  – собственную концентрацию носителей. Для полупроводниковых соединений результаты вычислений приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3.

**Параметры локализации электронных состояний.**

Образец	InGaN	GaAs	GaP:Be	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	TlGaSe <sub>2</sub>	CdMnTe
Высота барьера, эВ	0.42	0.70	1.02	0.63	0.98	0.74
Радиус локализации электронного состояния, нм	0.62	0.66	0.42	0.46	0.25	0.30
Ширина барьера, нм	320	360	250	80	100	150
Концентрация, см <sup>-3</sup>	(3-5) · 10 <sup>16</sup>	(2-3) · 10 <sup>16</sup>	(4-8) · 10 <sup>16</sup>	(2-3) · 10 <sup>18</sup>	(2-6) · 10 <sup>17</sup>	(5-7) · 10 <sup>17</sup>

Для полупроводниковых нанотрубок характеристические величины необходимо вычислить. Проведем расчеты для одностенной нанотрубки типа «zigzag» с хиральностью (j,0). Зависимость энергии от волнового вектора имеет вид [21]:

$$E(k) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{l\pi}{j}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{l\pi}{j}\right)}, \quad (2.8.22)$$

где  $\gamma_0$  – интеграл переноса электрона от узла к соседнему узлу;  $k$  – волновой вектор;  $a = 0,142$  нм – расстояние между соседними атомами углерода;  $l = 1, 2, 3, \dots$  – квантовое число;  $j$  – индекс хиральности.

Углеродную нанотрубку можно рассматривать в виде квантовой проволоки. Тогда согласно [32] плотность состояний в «наношнуре» в пределах одной зоны рассчитывается по формуле:

$$N(E) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi h d^2 \sqrt{(E - E_{x,y})}}, \quad (2.9.23)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда;  $h$  – постоянная планка;  $E$  – энергия;  $E_{x,y}$  – энергия соответствующая дну подзоны с соответствующими  $x, y$ ;  $d$  – диаметр квантовой проволоки. Используя функцию Ферми-Дирака

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (2.8.24)$$

где  $E$  – энергия;  $E_F$  – энергия Ферми;  $T$  – температура;  $k$  – постоянная Больцмана), найдем концентрацию электронов в зоне проводимости:

$$n = \int_{E_c}^{E_{\max}} N(E) f(E, T) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{2m_n^*}}{\pi h d^2 \sqrt{E - E_c}} \cdot \frac{dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}, \quad (2.8.25)$$

где  $m_n^*$  – эффективная масса электрона;  $E_c$  – энергия дна зоны проводимости; остальные обозначения такие же, как и ранее. Верхним пределом можно выбрать бесконечность, потому что функция Ферми-Дирака быстро спадает. Далее применим условие, что  $\exp((E - E_F)/kT) \gg 1$ , тогда функция

Ферми–Дирака переходит в распределение Максвелла–Больцмана. Делаем замену переменных  $\eta = (E_F - E_c)/kT$  и  $\varepsilon = (E - E_c)/kT$ , тогда интеграл (2.8.25) будет иметь вид:

$$n = \frac{\sqrt{2m_n^*}}{\pi\hbar d^2} k_B T \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon} \exp(\varepsilon - \eta)} = \frac{\sqrt{2m_n^*}}{\pi\hbar d^2} k_B T \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon} \exp(\varepsilon)}, \quad (2.8.26)$$

где  $\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\varepsilon^{\frac{1}{2}} \exp(\varepsilon)}$  – это интеграл Ферми-Дирака.

В итоге для концентрации электронов в зоне проводимости получаем:

$$n = \frac{\sqrt{8m_n^* kT}}{\sqrt{\pi} \hbar d^2} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (2.8.27)$$

где обозначения такие же, что и ранее, а эффективная плотность состояний в зоне проводимости:

$$N_c = \frac{\sqrt{8m_n^* kT}}{\sqrt{\pi} \hbar d^2}. \quad (2.8.28)$$

Для дырок расчеты аналогичны, и получаем концентрацию дырок в валентной зоне:

$$p = \frac{\sqrt{8m_p^* kT}}{\sqrt{\pi} \hbar d^2} \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right), \quad (2.8.29)$$

а эффективная плотность состояний в валентной зоне:

$$N_v = \frac{\sqrt{8m_p^* kT}}{\sqrt{\pi} \hbar d^2}, \quad (2.8.30)$$

где  $E_v$  – энергия потолка валентной зоны;  $m_p^*$  – эффективная масса дырки.

Для анализа полупроводниковой УНТ были взяты данные работы [33]. Вольт-амперная характеристика диода описывается уравнением [33]:

$$I = I_0 \left( \exp\left(\frac{qU}{\beta kT}\right) - 1 \right), \quad (2.8.31)$$

где  $I_0$  – ток насыщения;  $\beta$  – дифференциальный показатель наклона ВАХ, который равен 1 для идеального диода и более 1 для материала с дефектами.

В работе [33] было найдено значение тока насыщения  $I_0 = 8.0 \times 10^{-13}$  А.

Так как  $I_0 \approx \exp\left(-\frac{qE_G}{kT}\right)$ , где  $E_G$  – энергия ширины запрещенной зоны. Так

как известно значение тока насыщения, то  $E_G = 0.6 \dots 0.8$  эВ. Поскольку в работе [33] изучалась одностенная полупроводниковая УНТ и указана ширина запрещенной зоны, то основываясь на том, что полупроводниковыми в основном являются нанотрубки типа «zigzag» с хиральностью (j,0), и зная зависимость энергии от волнового вектора (6), было найдено значения хиральности, соответствующее (16,0). Зная хиральность, была рассчитана

энергия дна зоны проводимости  $E_c = 0.329$  эВ и энергия потолка валентной зоны  $E_v = -0.329$  эВ, а энергия Ферми  $E_F = 0$  эВ. Также был вычислен диаметр нанотрубки:

$$d = \frac{\sqrt{3}}{\pi} d_0 \sqrt{i^2 + ij + j^2}, \quad (2.8.32)$$

где  $d_0 = 0.142$  нм – расстояние между атомами углерода в нанотрубке [21]. Получился диаметр УНТ:  $d = 1.253$  нм.

Значения эффективной массы носителей заряда были взяты из работы [121]:  $m_n^* = 0.004 m_e$  и  $m_p^* = 0.004 m_e$  (эффективная масса электрона и дырки выражена в единицах массы электрона  $m_e$ ). Найдены концентрации электронов и дырок и эффективная плотность состояний в соответствующих зонах:  $n = 1.807 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_c = 5.961 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ,  $p = 1.807 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ ,  $N_v = 5.961 \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Зная эти величины, можно найти концентрацию собственных носителей в полупроводнике:  $n_i = \sqrt{np} = 1.807 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ . Вольт-амперная характеристика была перестроена в кривую  $R_{np}(U)$  (рис. 2.13).

Экспериментальная кривая была разложена на три элементарных пика и найдены параметры этих пиков, используя которые, были найдены энергии трех глубоких уровней относительно уровня Ферми:  $E_t^1 = 0.09$  эВ,  $E_t^2 = 0.20$  эВ,  $E_t^3 = 0.32$  эВ.

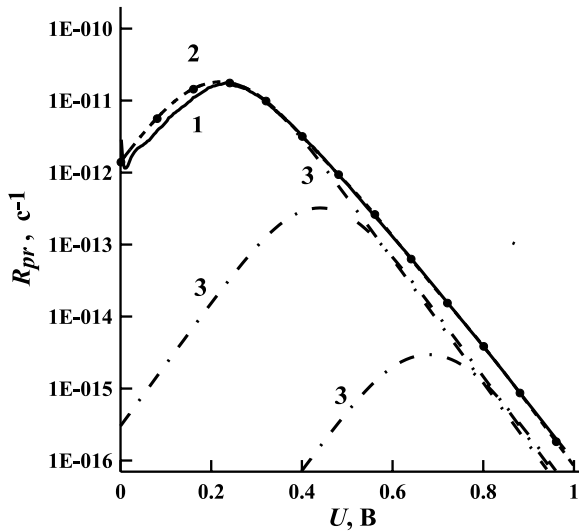


Рис. 2.13. Зависимость приведенной скорости рекомбинации и разложение на элементарные составляющие, где 1 – экспериментальная кривая, по данным [120], 2 – теоретическая кривая (сумма элементарных кривых), 3 – элементарный пик, полученный разложением рекомбинационного процесса на составляющие.

Т. к. значения, входящие в произведение  $\frac{(U_k - U)}{2k_B T S d(U) n_i}$ , неизвестны, то из параметров  $a, b, d$  невозможно найти другие параметры глубоких уровней, такие как коэффициенты захвата  $c$ , концентрацию  $N_p$ , вероятность туннелирования  $w$ .

Поскольку  $E_c - E_t^3 < kT$ ,  $T = 300 \text{ K}$  (из данных работы [67]), то третьим уровнем можно пренебречь. Таким образом, в процессе переноса анализируемого эксперимента принимают участие локальные состояния с энергиями  $E_t^1 = 0.09 \text{ эВ}$  и  $E_t^2 = 0.20 \text{ эВ}$ .

В данном пункте показано, что туннельно-рекомбинационные токи на практике встречаются достаточно часто. Как правило, данные токи считают токами утечки и природу их не конкретизируют. Очевидно, что такой подход является ошибочным. Эти токи имеют конкретную природу и могут служить для диагностики состояний, их обуславливающие.

## 2.9. Индуцированная рекомбинация.

Явление индуцированной рекомбинации заключается в изменении степени заполнения ловушек в одной области под влиянием рекомбинационных потоков, проходящих через ловушки в другой области, связанной посредством туннельных процессов с первой. Таким образом, за счет туннельной связи ловушки первой области перезаряжают ловушки во второй, и наоборот. Это изменяет рекомбинационные потоки в обеих областях. Так как это явление сопровождается перезарядкой уровней, то его можно также назвать туннельной перезарядкой. Это новое интересное явление вытекает из формулы (2.7.10). Однако удобнее его продемонстрировать, анализируя выражения для вероятности заполнения ловушек (2.7.8) и (2.7.9). Будем считать, что туннелирование между областями «J» и «K» отсутствует ( $w \rightarrow 0$ ). Кроме того, ограничимся случаем одного дискретного уровня в запрещенной зоне, тогда из формул (2.7.8)–(2.7.9) для вероятности заполнения получаем:

$$f_{j,k} = \frac{c_{nj,k} n_{j,k} + c_{pj,k} P_{1j,1k}}{t_{nj,k} + t_{pj,k}} N_{j,k}. \quad (2.9.1)$$

Нормируем функции (2.7.8) и (2.7.9) на (2.9.1) и проанализируем полученный результат (рис.2.14).

При вероятностях туннелирования  $w < 10^{-12} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$  нормированные функции вероятности заполнения ловушек в обеих областях равны единице. Это случай слабой связи. Рекомбинация в обеих областях происходит независимо. При больших вероятностях туннелирования значение нормированных функций начинают отличаться от единицы. Сказывается взаимное влияние ловушек друг на друга. Увеличим концентрацию неравновесных носителей заряда, что соответствует инжекции в локализованные области. При малом уровне инжекции  $f_j > 1$ . Затем эта величина становится меньше единицы, а  $f_k > 1$ . Отметим, что при больших уровнях инжекции туннельная связь подавляется. Это выражается в стремлении обеих нормированных функций к единице. Аналогичные процессы происходят и в случае, когда  $c_{nk} > c_{pk}$ . Однако, при этом  $f_i$  превышает единицу во всем диапазоне уровней инжекции. Тем самым, инжектируя носители заряда в одну область, мы способствуем изменению заполнения ловушек в другой. Это интересное явление не нашло пока экспериментального подтверждения, однако может стать основой для создания новых элементов нанoeлектроники.

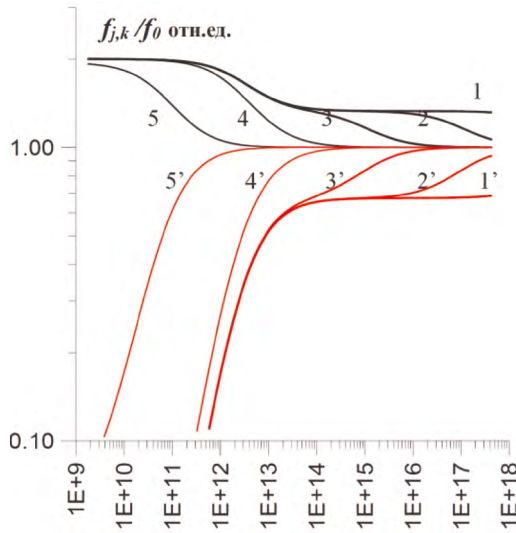


Рис. 2.14. Перезарядка ловушек, связанная с явлением индуцированной рекомбинации при  $c_{nk} > c_{pk}$ . Цифрами без индекса отмечены функции  $f_j$ , а с индексом –  $f_k$ . Значения вероятности туннельной связи  $w$ ,  $\text{см}^3\text{с}^{-1}$ :  
 1 –  $10^{-2}$ ; 2 –  $10^{-4}$ ; 3 –  $10^{-6}$ ; 4 –  $10^{-8}$ ; 5 –  $10^{-10}$ .

Таким образом, из общей модели рекомбинации вытекают весьма важные частные случаи. Значимым следствием является взаимное влияние ловушек в соседних туннельносвязанных областях. Это явление (индуцированная рекомбинация) необходимо учитывать для понимания свойств современных полупроводниковых приборов.

В главе 2 получено два важных теоретических вывода. Во-первых, выведена формула для вероятности перехода между электронными состояниями (2.4.8), которая увязывает воедино вероятность чисто электронного перехода и вероятность электрон-фононного взаимодействия. Это позволяет с высокой точностью вычислять вероятности переходов между локализованными электронными состояниями. В последующих главах показано, что данное выражение одинаково хорошо работает для различных полупроводников, в том числе и для кремния. Именно это выражение позволяет правильно описывать величину обратных токов полупроводниковых преобразователей и увязывать их с конкретными рекомбинационными центрами. Изучение природы этих центров позволяет технологам определить пути совершенствования технологии и повышения качества приборов.

Во-вторых, развита обобщенная модель переноса тока, которая может с успехом применяться как для совершенных кристаллических, так и для наноразупорядоченных полупроводников, а также для углеродных нанотрубок. Из этой теоретической модели вытекают широко известные модели рекомбинации Шокли, прыжковой проводимости Мотта, туннелирования. Из неё следуют новые рекомбинационные процессы туннельной и индуцированной рекомбинации. Туннельно-рекомбинационные процессы являются важными для многих разупорядоченных полупроводников.

**Литература к главе 2.**

1. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1 и т. 2. М.: Мир, 1984.
2. Булярский С. В., Грушко Н. С. Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: МГУ, 1995, 400 с.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990, 688 с.
4. Пекар С. И. О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов. УФН, 1953, т. 50, с. 197.
5. Давыдов А. С. Теория безызлучательных переходов в молекулах, находящихся в растворе. ЖЭТФ, 1953, т. 24, с. 397-408.
6. Кривоглаз М. А. Теория тепловых переходов. ЖЭТФ, 1954, т. 25, с. 191-207.
7. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Гостехиздат, 1954.
8. Zener C. A. A theory of the electrical breakdown of solid dielectrics // Proc. Royal Soc., (London), 1934, v. 145, p. 523.
9. Келдыш Л. В. О влиянии колебаний решетки на рождение электронно-дырочных пар в сильном электрическом поле. ЖЭТФ, 1958, т. 34, с. 962.
10. Франц В. Пробой диэлектриков. М: ИЛ, 1961.
11. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976.
12. Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малого радиуса в ионных кристаллах. 1974.
13. Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М.: Наука, 1968.
14. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1986, 320 с.
15. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Издательство Химия, Ленинградское отделение, 1976, 350 с.
16. Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. М.: Мир, 1978. 371 с.
17. Виноградов В. С. Теория многофононного поглощения света. ФТТ, 1970, т. 12, в. 12, с. 3081.
18. Makram-Ebeid S., Lannoo M. Quantum model for phonon assisted tunnel ionization of deep levels in semiconductors. Phys. Rev., 1982, v. 25, No 10, p. 6406-6411.
19. Тимашов С. Ф. О термической ионизации глубоких центров в слое объемного заряда в полупроводниках. ФТТ, 1972, т. 14, с. 171.
20. Тимашов С. Ф. Об эффекте Френкеля при термополевой ионизации глубоких центров в слое объемного заряда в полупроводниках. ФТТ, 1974, т. 16, с. 804.
21. Булярский С. В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск, 2011, 479 с.
22. Драгунов В.П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы нанoeлектроники. М.: Физматкнига, 2006, 494 с.
23. Anderson P. W. Phys. Rew. 109, p.1492, 1958.
24. Булярский С. В. Туннельно-рекомбинационные процессы в наноструктурированных элементах. Palmarium Academic Publisher, 2014, 158 с.
25. Мартинес-Дуарт Д. М., Мартин-Палма Р. Д., Агулло-Рueda Ф. Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники. М.: Техносфера, 2009, 367 с.
26. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, с. 456.
27. Булярский С. В., Грушко Н. С. Обобщенная модель рекомбинации в неоднородных полупроводниковых структурах. ЖЭТФ, 2000, т. 118, вып. 11, с. 1222–1223.
28. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 320 с.
29. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966, 191 с.

30. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: Изд-во иностранной литературы, 1950, 304 с.

31. Булярский С. В., Рудь Ю. В., Вострецова Л. Н., Кагарманов А. С., Трифонов О. А. Туннельная рекомбинация в наноразупорядоченных полупроводниковых структурах // ФТП, 2009, т. 43, вып. 4, с. 460–466.

32. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы нанoeлектроники: учеб. пособие. Новосибирск: НГТУ, 2006. 332 с.

33. Ji Ung Lee. Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes. Appl. Phys. Lett. 2005. 87, 073101, pp.1–3.

## Глава 3.

Булярский С. В., Грушко Н. С., Лакалин А. В.

### РЕКОМБИНАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

#### 3.1. Прямая вольт-амперная характеристика, обусловленная рекомбинацией в области пространственного заряда.

Рекомбинация в области пространственного заряда определяет вольт-амперные характеристики практически у всех полупроводниковых приборов при малом уровне инжекции, которые имеют место при небольших напряжениях прямого смещения на  $p$ - $n$ -переходе. Этот участок практически начинается при нулевых напряжениях и простирается до напряжения порядка диффузионного потенциала, который, как известно, характеризует потенциальный барьер в области контакта при нулевом смещении. В противоположность этому в идеальном диоде предполагается, что в области пространственного заряда (ОПЗ) нет генерационно-рекомбинационных процессов и ток через  $p$ - $n$ -переход определяется инжекцией носителей через барьер. Уравнение вольт-амперной характеристики (ВАХ) имеет вид [1-3]:

$$j(U) = j_s \left( \exp \frac{eU}{kT} - 1 \right), \quad j_s = e \left( \frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right), \quad (3.1)$$

где  $j_s$  – ток насыщения.

Идеальным диод становится, если у него в ОПЗ отсутствуют рекомбинационные центры (РЦ). Уровень современной технологии полупроводниковых материалов пока этого обеспечить не может. На практике в знаменателе показателя степени экспоненты находится параметр  $\beta$  – дифференциальный показатель наклона вольт-амперной характеристики. Этот параметр зависит от напряжения и для простых двухзарядных центров изменяется в интервале от 1 до 2. Его появление объясняется наличием в ОПЗ рекомбинационных процессов, которые не были учтены в модели идеального диода. Исследование явлений инжекции и рекомбинации позволяет определить концентрации примесей, время жизни, число и параметры центров. Эти вопросы наиболее полно отражены в работах [2, 4–8].

В этой главе будет получена вольт-амперная характеристика (ВАХ), вид которой обусловлен рекомбинацией в области пространственного заряда. Будет показано, что данная ВАХ имеет особенности, по которым можно вычислить параметры центров рекомбинации. Будут предложены алгоритмы преобразования монотонно растущей ВАХ в кривую, которая обладает максимумами, и алгоритмы вычисления параметров РЦ по этим кривым. Анализ параметров по кривым, имеющим экстремумы, называется спектроско-



пией. Поэтому новый подход, основанный на преобразовании монотонных ВАХ в кривые с экстремумами и вычислении параметров рекомбинационных центров, назван рекомбинационной спектроскопией.

Рекомбинационные процессы в ОПЗ различных полупроводниковых приборов идут с разной интенсивностью. Например, в ОПЗ контакта металл-полупроводник рекомбинация существенно меньше, чем в  $p$ - $n$ -переходах, так как концентрация основных носителей превосходит концентрацию неосновных носителей; аналогичные процессы наблюдаются и в структурах с диэлектриком. Диод с  $p$ - $n$ -переходом обладает ярко выраженной инжекционной способностью. При определенных условиях концентрации электронов и дырок в ОПЗ становятся одинаковыми; будет интенсивно происходить процесс рекомбинации. Максимум скорости рекомбинации может перемещаться. Переход его из ОПЗ в соседнюю квазинейтральную область означает смену механизма формирования тока.

Токи начального участка  $p$ - $n$ -перехода, как правило, связаны с рекомбинацией в ОПЗ. Этот механизм, названный по имени авторов, впервые его описавших, известен как механизм Шокли-Нойса-Саа [9]. Выражения для вольт-амперных характеристик диодов, полученные в данной работе, опираются на модель Шокли-Рида [10], которая, как показано, вытекает из обобщенной модели рекомбинации и описывается формулой (2.7.11), которая является частным случаем общей теории генерации и рекомбинации, развитой в предыдущей главе. Протяженность этого участка изменяется в зависимости от соотношения уровней легирования  $n$ - и  $p$ - областей. Именно этот участок является предметом нашего рассмотрения.

При дальнейшем росте напряжения смещения максимум скорости рекомбинации выходит за пределы ОПЗ и начинается область диффузионно-рекомбинационных токов, для которых выделяют режимы малого и большого уровней инжекции.

На рис. 3.1. приведена модель  $p$ - $n$ -перехода при низком уровне инжекции. Носители заряда инжектируются в область пространственного заряда и в квазинейтральную область. Основным механизмом переноса носителей через переход в данной модели является рекомбинация через глубокие центры в нем. Скорость рекомбинации определяется числом электронно-дырочных пар, исчезающих в единице объема в результате рекомбинации. Интегрирование производится по всей области, где имеются неравновесные электроны и дырки.

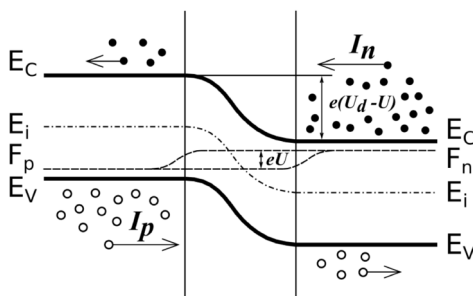


Рис. 3.1. Потенциальная диаграмма  $p$ - $n$ -перехода в режиме инжекции.

Основные предположения:

1. В системе имеет место тепловое равновесие, отсутствует освещение, туннельные переходы и другие факторы. Тепловые процессы полностью определяют скорость рекомбинации.

2. Все центры, образующие энергетический уровень, находятся в эквивалентных состояниях и имеют одну и ту же энергию активации, отсчитанную от дна зоны проводимости.

3. Центр является простым и может находиться в двух зарядовых состояниях.

При этих условиях величина рекомбинационного тока определяется скоростями четырех процессов: захватом и эмиссией двух типов носителей заряда. С изменением напряжения на  $p$ - $n$ -переходе положение точки, где скорость рекомбинации максимальна, изменяется. В частности, она может оказаться на краю ОПЗ. Переход максимума скорости рекомбинации в квазинейтральную область означает смену механизма рекомбинации.

Потенциальная диаграмма  $p$ - $n$ -перехода при малом смещении изображена на рис. 3.1. Высота потенциального барьера определяется напряжением смещения  $U$  и диффузионным (контактным) потенциалом  $V_d$

$$eV_d = E_g - kT \ln(N_c N_v / n_n p_p) \quad (3.1.2)$$

где  $n_n$  – концентрация электронов в  $n$ -области  $p$ - $n$ -перехода,  $p_p$  – концентрация дырок в  $p$ -области  $p$ - $n$ -перехода.

Концентрация свободных носителей в ОПЗ может быть получена путем умножения концентрации свободных носителей в соответствующей области на бoльцмановский множитель, учитывающий влияние электрического поля  $p$ - $n$ -перехода.

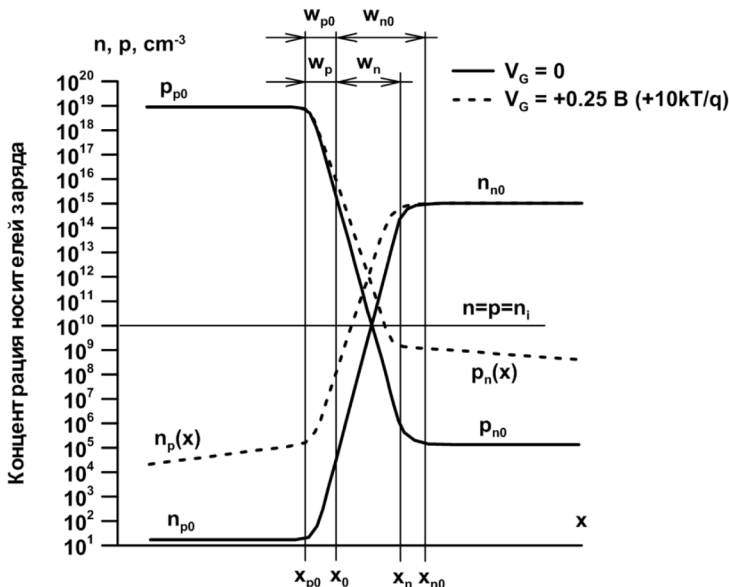


Рис. 3.2. Равновесное распределение основных и неосновных носителей заряда в  $p$ - $n$ -переходе.

В одномерной модели эти концентрации вычисляются по формулам:

$$n(x) = n_n \exp\left(-\frac{\varphi(x)}{kT}\right), \quad p(x) = p_p \exp\left(-\frac{e(V_d - U) - \varphi(x)}{kT}\right). \quad (3.1.3)$$

Зависимости (3.1.3) показаны на рис. 3.2. Границы изменения потенциальной энергии выбраны таким образом, чтобы  $\varphi = 0$  при  $x \gg x_n$  и  $\varphi = e(V_d - U)$  при  $x \ll x_p$ .

В условиях теплового равновесия дефект, уровень которого лежит в запрещенной зоне, обменивается электронами и дырками с зоной проводимости и валентной зоной. Эти процессы характеризуются генерацией и рекомбинацией  $g_{n,p}, r_{n,p}$ .

В условиях термодинамического равновесия скорости рекомбинации электронов и дырок через простой двухзарядный центр равны между собой ( $R_n = R_p = R$ ) и определяются по формуле (2.7.11):

$$R(x) = \frac{c_n c_p N_i (n(x)p(x) - n_i^2)}{c_n (n(x) + n_1) + c_p (p(x) + p_1)}, \quad (3.1.4)$$

где  $c_n, c_p$  – усредненные по всем состояниям коэффициенты захвата электрона и дырки на данный центр,  $n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$ ,  $p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_{mp}}{kT}\right)$ ,  $N_i$  – концентрация глубоких центров (ГЦ),  $E_i$  – положение ГЦ в запрещенной зоне,  $E_m = (E_c - E_v)$ ,  $E_{mp} = (E_i - E_v)$ ,  $E_c - E_v = (E_c - E_i) + (E_i - E_v) = E_m + E_{mp} = E_g$ . При этом скорости термической эмиссии электронов и дырок можно выразить соотношениями:

$$e_n^t = \gamma_n c_n n_1, \quad e_p^t = \gamma_p c_p p_1. \quad (3.1.5)$$

Подставив (3.1.3) в (3.1.4), получим:

$$R(x) = \frac{c_n c_p N_i n_i^2 \left(\exp \frac{eU}{kT} - 1\right)}{c_n [n_n \exp(-\phi_1) + n_1] + c_p [p_p \exp(-\phi_2) + p_1]}, \quad (3.1.6)$$

где  $\phi_1 = \frac{\varphi(x)}{kT}$ ,  $\phi_2 = \frac{e(V_d - U) - \varphi(x)}{kT}$ ; изгиб зон в ОПЗ  $p$ - $n$ -перехода описывается потенциалом  $\varphi(x)$ . Значение рекомбинационного тока можно найти, интегрируя скорость рекомбинации по объему ОПЗ:

$$I_r = eS \int_{-x_p}^{x_n} R(x) dx, \quad (3.1.7)$$

где  $S$  – площадь  $p$ - $n$ -перехода.

На рис. 3.3 приведено изменение скорости рекомбинации вдоль области пространственного заряда.

Моделирование позволяет сделать следующие выводы:

Зависимость  $R(x) = R(\varphi(x))$  определяется топологией  $p$ - $n$ -перехода. Скорость рекомбинации в ОПЗ локализована и представляет колоколообразную

функцию с крыльями экспоненциального вида. Максимум скорости рекомбинации достигается при значении потенциала

$$\varphi_{\max} = \frac{e(V_d - U)}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{c_n n_n}{c_p p_p} \right) \quad (3.1.8)$$

и скорость рекомбинации в этой точке:

$$R_{\max} = \frac{c_n c_p n_i^2 N_i \left[ \exp \left( \frac{eU}{kT} \right) - 1 \right]}{2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp \left( \frac{eU}{2kT} \right) + c_n n_i + c_p p_i} \quad (3.1.9)$$

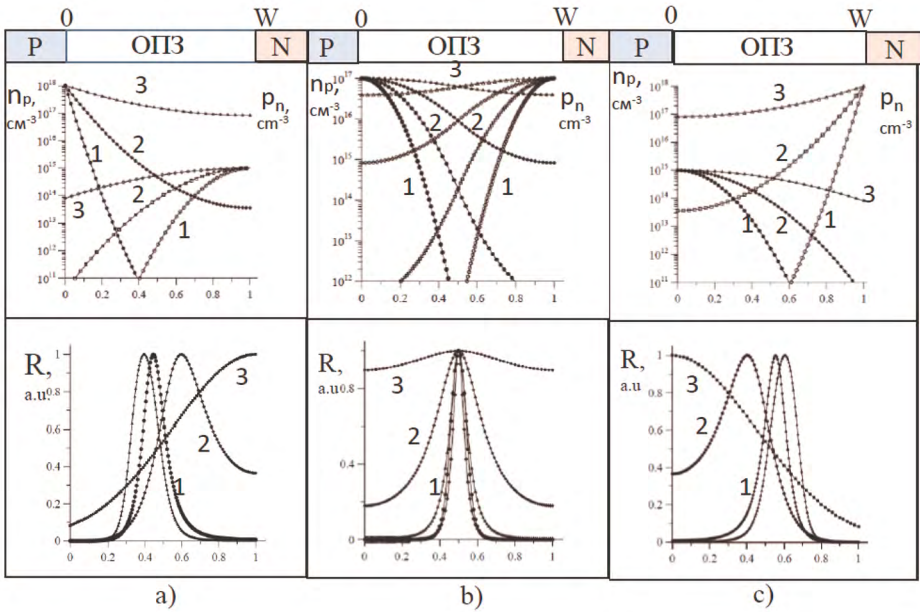


Рис. 3.3. Моделирование концентрации инжектированных неосновных электронов и дырок скорости рекомбинации в области пространственного заряда по формуле (3.1.6). Во всех случаях  $c_n = c_p = 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ; напряжение прямого смещения  $U$ , В: 1 – 0.1-0.3; 2 – 0.5; 3 – 0.7. Верхний ряд представляет распределение концентрации инжектированных носителей заряда, нижний ряд – скорость рекомбинации.

а) инжекция из  $n$ -области  $N_D \gg N_A$ ; б) инжекция из обеих областей  $N_A = N_D$ ; в) инжекция из  $p$ -области  $N_D \ll N_A$ .

По мере увеличения напряжения прямого смещения высота потенциального барьера контакта уменьшается, а инжекция увеличивается. Максимум скорости рекомбинации наблюдается в плоскости ОПЗ, для которой выполняется условие равенства концентрации электронов и дырок. В случае, когда  $p$ -область легирована сильнее ( $N_A \gg N_D$ ), концентрация дырок в ней велика и поэтому их инжектируется больше. По мере увеличения смещения пик скорости рекомбинации смещается к  $n$ -области. Это связано с тем, что дырок инжектируется больше, но глубина инжекции

падает с ростом расстояния от инжектирующего контакта. При напряжениях порядка величины диффузионного потенциала максимум скорости рекомбинации выходит на границу ОПЗ со стороны менее легированного контакта (в конкретном случае – на границу  $n$ -области). Аналогично, но с точностью до наоборот, все происходит при инжекции из  $n$ -области ( $N_A \ll N_D$ ). Если концентрации доноров и акцепторов в  $p$ - и  $n$ -областях равны, то максимум скорости рекомбинации остаётся на середине области пространственного заряда.

С ростом напряжения смещения область высокой скорости рекомбинации расширяется. Неосновные носители заряда инжектируются в квазинейтральную область. Напряжение, при котором максимум скорости рекомбинации выходит за пределы ОПЗ, является границей применимости теории Шокли-Нойса-Саа. Рекомбинация начинает происходить не только в ОПЗ, но и в квазинейтральных областях, наступает высокий уровень рекомбинации, который описывается зависимостью Холла [2]

$$I_H = I_{SH} \exp(eU_{pn} / kT),$$

где  $I_{SH}$  – ток насыщения Холла, связанный с рекомбинацией в области пространственного заряда. Он зависит от коэффициента диффузии и времени жизни носителей заряда в квазинейтральной области.  $U_{pn}$  – напряжение, которое падает непосредственно на  $p$ - $n$ -переходе, без учета сопротивления базы.

Распределение скорости рекомбинации по ОПЗ для различных  $p$ - $n$ -переходов приведено на рис. 3.3. Смещение всегда происходит к краю менее легированной области. Напряжения, при которых максимум скорости рекомбинации окажется на краю ОПЗ:

1. Если  $p$ -область  $p$ - $n$ -перехода легирована сильнее, то максимум скорости рекомбинации будет смещаться к границе ОПЗ в  $n$ -области. В этом случае  $x_{max} = x_n$  и  $\varphi(x_{max}) = \varphi(x_n)$ . Из (3.1.8) с учетом (3.1.2) следует, что наибольшее напряжение, при котором максимальная скорость рекомбинации находится в пределах ОПЗ, определяется формулой

$$eU = eV_d + kT \ln \frac{c_n n_n}{c_p P_p} = E_g - kT \ln \frac{c_p N_c N_v}{c_n n_n^2}. \quad (3.1.10)$$

2. Если  $n$ -область легирована сильнее, то максимум скорости рекомбинации будет смещаться к границе ОПЗ в  $p$ -области. В этом случае  $x_{max} = x_p$  и  $\varphi(x_{max}) = \varphi(x_p) = e(V_d - U)$ . Соответствующее напряжение –

$$eU = eV_d + kT \ln \frac{c_p P_p}{c_n n_n} = E_g - kT \ln \frac{c_n N_c N_v}{c_p P_p^2}. \quad (3.1.11)$$

Таким образом, границы применимости модели рекомбинации зависят от уровня легирования слоя с меньшей концентрацией свободных носителей. Уравнения (3.1.10) и (3.1.11) соответствуют условиям, когда концентрация носителей заряда, инжектированных из области, уровень легирования которой выше, уравнивается с концентрацией носителей менее легирован-

ной области на соответствующей границе между ОПЗ и квазинейтральной областью.

3. В симметричном р-п-переходе, у которого концентрация легирующей примеси с обеих сторон одинакова, максимум скорости рекомбинации лежит в пределах ОПЗ вплоть до напряжений, близких к диффузионному потенциалу

$$U = V_d - \frac{kT}{e} \ln \frac{c_n}{c_p}. \quad (3.1.12)$$

Выведем уравнение для вольт-амперной характеристики в области пространственного заряда. Для этого воспользуемся формулами (3.1.8) и (3.1.9). Подставляя (3.1.8) в (3.1.3), получаем концентрацию свободных носителей заряда в точке, где скорость рекомбинации максимальна:

$$n = n_i \sqrt{\frac{c_p}{c_n}} \exp(eU/2kT), \quad p = n_i \sqrt{\frac{c_n}{c_p}} \exp(eU/2kT). \quad (3.1.13)$$

Далее находим приращение координаты относительно центра распределения  $R(x)$  в ОПЗ, при котором скорость рекомбинации спадает в 2.73 раза:

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varphi}{kT}\right) = \exp(-1), \quad \Delta\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x} \Delta x = -E\Delta x. \quad (3.1.14)$$

Отсюда  $\int_{-x_p}^{x_n} R(x)dx \approx 2R_{\max} \Delta x = \frac{2kT}{eF} R_{\max}$ , где  $F$ -средняя напряженность поля в  $p$ - $n$ -переходе,  $F = \frac{w(U)}{e(V_d - U)}$ . Для величины тока получим:

$$I_r(U) = eSw(U) \cdot \frac{c_n c_p n_i^2 N_i (e^{eU/kT} - 1)}{2n_i \sqrt{c_n c_p} e^{eU/2kT} + c_n n_i + c_p p_i} \cdot \frac{2kT}{e(V_d - U)}. \quad (3.1.15)$$

Если в процессе рекомбинации участвуют несколько ГЦ, то результирующий ток представляет собой сумму токов рекомбинации через каждый ГЦ.

В случае нескольких ГЦ, результирующий ток представляет сумму токов рекомбинации через каждый ГЦ:

$$I_r = \sum_{m=1}^g \frac{eSw(U) c_{nm} c_{pm} n_i^2 (e^{eU/kT} - 1) N_{im}}{2n_i \sqrt{c_{nm} c_{pm}} e^{eU/2kT} + c_{nm} n_{im} + c_{pm} p_{im}} \cdot \frac{2kT}{e(V_d - U)}, \quad (3.1.16)$$

где  $w$  – ширина ОПЗ,  $g$  – число двухзарядных рекомбинационных центров, одновременно участвующих в процессе рекомбинации.

Проанализируем более подробно выражение (3.1.16). На рис. 3.4 приведен расчет вольт-амперных характеристик для рекомбинационных центров (РЦ), у которых энергия, отсчитанная от зоны проводимости, последовательно уменьшается.

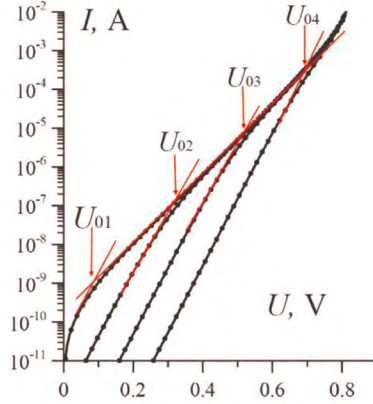


Рис. 3.4. Вольт-амперные характеристики, рассчитанные для центров с параметрами:  $N_t=10^{13}\text{см}^{-3}$ ; коэффициенты захвата  $c_n = c_p = 10^8\text{см}^3\text{с}^{-1}$ ; энергия активации центров рекомбинации, эВ, слева на право: 0.6; 0.4; 0.3, 0.2.

Результаты, приведенные на рис. 3.4, показывают, что на вольт-амперных характеристиках появляются перегибы. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) при малых напряжениях прямого смещения изменяется по закону  $\exp\left(\frac{eU}{kT}\right)$ . Затем наклон ее уменьшается и изменяется на закон  $\exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)$ . Обозначим точку перегиба  $U_0$ . Проанализируем выражение (3.1.15) при малом уровне инжекции. Примем для определенности, что РЦ лежит выше середины запрещенной зоны, т.е.  $c_n n_1 \gg c_p p_1$ .

1. При малых напряжениях смещения:

$$2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \ll c_n n_1, \quad (3.1.17)$$

тогда:

$$I_r \approx eSw(U)N_t c_p \frac{n_i^2}{n_1} \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) \cdot \frac{2kT}{e(V_d - U)} \propto \exp \frac{eU}{kT}. \quad (3.1.18)$$

2. С увеличением напряжения знак неравенства (3.1.17) изменяется на противоположный:

$$2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \gg c_n n_1, \quad (3.1.19)$$

тогда:

$$I_r \approx \frac{1}{2} eSw(U)n_i N_t \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \cdot \frac{2kT}{e(V_d - U)} \propto \exp \frac{eU}{2kT}. \quad (3.1.20)$$

Точка перегиба  $U_0$  удовлетворяет равенству  $2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU_0}{2kT}\right) = c_n n_1$ , откуда следует

$$2(N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU_0}{2kT}\right) = c_n N_c \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right).$$

Данное выражение позволяет вычислить энергию рекомбинационного уровня, отсчитанную от дна зоны проводимости:

$$E_m = \frac{E_g}{2} - \frac{eU_0}{2} + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right) + \frac{1}{2}kT \ln\left(\frac{c_n}{c_p}\right). \quad (3.1.21)$$

Определив напряжение вольт-амперной характеристики, при котором происходит её перегиб, можно вычислить энергию активации глубокого рекомбинационного центра по формуле (3.1.21). Эта энергия активации определяется с точностью до последнего слагаемого, поскольку отношение  $c_n/c_p$ , как правило, неизвестно. Для рис. 3.4 коэффициенты захвата выбраны равными, поэтому остается только 3 слагаемых в формуле (3.1.21). При температуре  $T=300\text{K}$ ,  $\frac{E_g}{2} + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_n^*}{m_p^*}\right) = 0.615$ . Легко видеть, что напряжения перегиба ВАХ дают правильные значения энергий активации глубоких центров.

Таким образом, результаты численного интегрирования однозначно показывают, что полученное нами сравнительно простое аналитическое выражение для  $I_r$  (3.1.15) и (3.1.16) согласуется с результатами численного расчета. Данные формулы можно применять для определения энергии активации глубоких центров.

В  $p$ - $n$ -переходах на основе кремния и других широкозонных полупроводников при малых напряжениях диффузионные токи всегда меньше рекомбинационных. Поэтому величина напряжения тока определяется выражением (3.1.16), а не уравнением для диффузионного тока. Выделив участок напряжений, на котором ток описывается формулой (3.1.18), можно определить энергию активации уровня, участвующего в процессе рекомбинации. Для этого выберем некоторое напряжение  $U_1$  на участке, где ВАХ описывается формулой (3.1.18), зафиксируем это напряжение и построим зависимость тока при данном напряжении от обратной температуры в координатах  $\ln j(U_1) = f(10^3/T)$  ( $j = I/S$  – плотность тока). Определим энергию активации  $E_A$  по этой зависимости. Из формулы (3.1.18) можно вычислить энергию РЦ  $E_m$ :

$$E_m = E_g - eU_1 - E_A, \quad (3.1.22)$$

После этого по абсолютному значению тока можно вычислить время жизни при захвате электрона (дырки) на пустой (заполненный) уровень:

$$\tau_{p0}^{-1} = c_p N_t = I_r n_1 \exp\left(-\frac{eU_1}{kT}\right) / (qSwn_i^2). \quad (3.1.23)$$

Если концентрация РЦ известна из независимых измерений, то в этом случае можно рассчитать коэффициент захвата  $c_p$ . Сказанное выше относительно определения энергии активации и  $\tau_{p0}$  будет справедливо, если коэффициент захвата  $c_p$  не зависит от температуры. Не зная ничего о центрах рекомбинации, о справедливости этого предположения трудно судить. Поэтому это положение требует дополнительной проверки.

С помощью полученных формул можно вычислить отношение коэффициентов захвата и время жизни для захвата электрона на пустой уровень. Если известно  $\tau_{p0}$ , то можно вычислить  $\tau_{n0}$ . Тем самым, можно судить о ре-



комбинационных способностях центров, создающих в зоне данный уровень.

Проведенный выше качественный и количественный анализ механизмов рекомбинации позволяет найти приемы их экспрессной диагностики. Признаком наличия сложных рекомбинационных процессов с участием нескольких рекомбинационных уровней может служить величина дифференциального показателя наклона ВАХ, определяемая как:

$$\beta = \frac{e}{kT} \left( \frac{d \ln I_r}{dU} \right)^{-1} = \frac{e I_r}{kT} \left( \frac{dI_r}{dU} \right)^{-1}. \quad (3.1.24)$$

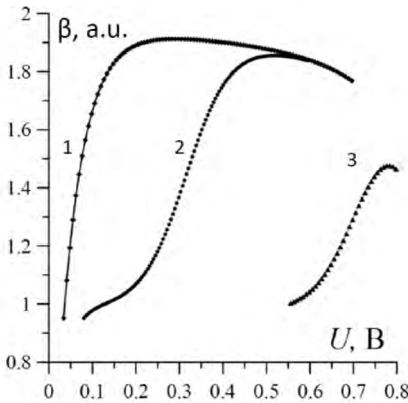


Рис. 3.5. Моделирование изменения дифференциального показателя наклона ВАХ кремниевого  $p$ - $n$ -перехода с одним рекомбинационным центром с  $s_n = s_p$  и энергией активации  $E_c$  эВ: 1 – 0.55; 2 – 0.4; 3 – 0.25.

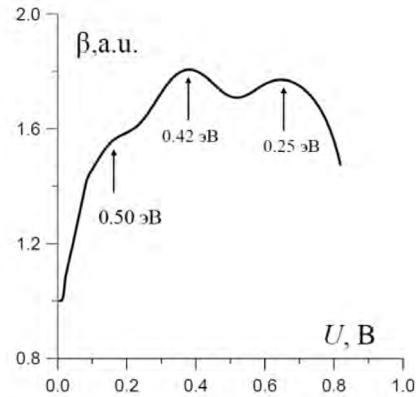


Рис. 3.6. Дифференциальный показатель наклона ВАХ кремниевого  $p$ - $n$ -перехода при рекомбинации с участием трех рекомбинационных центров с энергиями активации, эВ: 0.5, 0.42, 0.25.

С изменением напряжения на  $p$ - $n$ -переходе показатель  $\beta$  изменяется от 1 до 2 (рис. 3.5). Значение 1 показатель  $\beta$  принимает в том случае, когда напряжение мало, а рекомбинационный уровень находится выше или ниже середины запрещенной зоны. С увеличением напряжения величина показателя  $\beta$  стремится к значению 2. Чем меньше энергия термической активации рекомбинационного уровня, тем при больших напряжениях  $\beta$  достигает этого значения.

Если рекомбинация проходит с участием нескольких уровней (рис. 3.6), имеющих разные энергии активации и различные соотношения коэффициентов захвата электронов и дырок, показатель  $\beta$  будет иметь некоторое промежуточное значение. При определенном соотношении отличающихся параметров, зависимость  $\beta(U)$  имеет ряд выраженных максимумов, число которых равно числу независимых уровней. При иных соотношениях параметров РЦ какие-то уровни могут проявляться плохо или не наблюдаться совсем. Это связано с тем, что дифференциальный показатель наклона не является суперпозицией кривых, которые изображены на рис. 3.5. Реально складываются токи рекомбинации через отдельные уровни. Каждый ток

может иметь два участка наклона (3.1.17) и (3.1.19), как это было показано выше. При сложении участка, имеющего величину  $\beta = 2$  с участком, имеющим величину  $\beta = 1$ , получается кривая с некоторым плавно меняющимся показателем наклона, который меньше двух, но больше единицы, как это и следует из рис. 3.6.

Максимумы данной кривой нельзя использовать для оценки параметров центров рекомбинации.

Показатель  $\beta$  может принимать значения от 1 до 2 не только при рекомбинации в ОПЗ, но также в случае, когда на границе  $n-n^+$ -перехода есть поверхностные состояния, через которые проходит процесс рекомбинации носителей. Таким образом, надо быть осторожным при интерпретации механизма образования тока по анализу показателя  $\beta$ . Этот параметр указывает на отклонение тока от диффузионного механизма. Только в некоторых случаях можно судить о рекомбинации в ОПЗ.

Таким образом, в данном параграфе получено аналитическое выражение для ВАХ при рекомбинации в области пространственного заряда и определены границы области изменения напряжения, где данное выражение применимо.

### 3.2. Рекомбинационная спектроскопия. Приведенная скорость рекомбинации.

Вольт-амперная характеристика, которая задается формулами (3.1.15) и (3.1.16), монотонно возрастает. Это связано с понижением высоты потенциального барьера, которое сопровождается экспоненциальным нарастанием инжектированных электронов и дырок. Поэтому выделить наклоны и особенности экспериментальной ВАХ не всегда просто. Особенно это относится к распространенному случаю, когда в рекомбинации принимает участие несколько центров (3.1.16). Тем не менее, как показывает анализ дифференциального показателя наклона  $\beta$ , ВАХ имеет особенности, которые можно выявить путем определенных перестроений. Для такого случая был разработан метод рекомбинационной спектроскопии [2, 4-8].

**Метод, основанный на введении приведенной скорости рекомбинации.** Для проведения анализа ВАХ вводится физическая величина приведенная скорость рекомбинации  $R_{np}$  [2,4-8], которая определяется как:

$$R_{np}(U) = \frac{I_r(U)}{eS_w(U)n_i \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - 1 \right]} \cdot \frac{e(V_d - U)}{2kT}. \quad (3.2.1)$$

Если сопоставить формулу (3.2.1) с часто встречающимся выражением для ВАХ

$$I_r(U) = \frac{eS_w(U)n_i}{\tau} \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) - 1 \right],$$

то станет ясным физический смысл введенной формулой (3.2.1) величины – она является обратной к времени жизни. Таким образом, она опре-

деляет число попыток в единицу времени рекомбинировать через данный центр.

Дальнейший анализ, вытекающий из приведенной скорости рекомбинации, справедлив, если рекомбинационный ток больше диффузионного. Из (3.2.1) и (3.1.15) вытекает связь  $R_{np}$  с параметрами глубоких центров:

$$R_{np} = \frac{c_n c_p n_i N_t \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + 1 \right]}{2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + n_1 c_n + p_1 c_p}. \quad (3.2.2)$$

На рис. 3.7 показан вид зависимости приведенной скорости рекомбинации от напряжения, которая состоит из двух участков. На первом участке рис. 3.7 выполняется неравенство (3.1.17) и (3.2.2) описывается следующей зависимостью:

$$R_{np} = c_p \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/4} N_t \exp\left(-\frac{E_g - E_{tn}}{kT}\right) \exp(eU/2kT). \quad (3.2.3)$$

На втором участке рис. 3.2 выполняется неравенство (3.1.19) и (3.2.2) принимает вид:

$$R_{np} = R_{np}^{\max} = \sqrt{c_n c_p} N_t / 2. \quad (3.2.4)$$

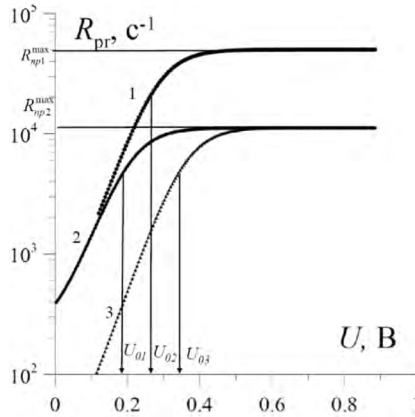


Рис. 3.7. Моделирования приведенной скорости рекомбинации для ПЦ с энергией активации 0.4 эВ для трех отношений коэффициентов захвата  $c_n/c_p$ : 1 – 1; 2 – 10; 3 – 0.1.

Определим величину  $U_0$  как напряжение, при котором выполняется условие  $R_{np} = R_{np}^{\max} / 2$ . Тогда  $c_n n_1 + c_p p_1 = 2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU_0}{2kT}\right)$ . Полагая, что ГЦ лежит выше середины запрещенной зоны, т. е.  $c_p p_1 \ll c_n n_1$ , находим:

$$E_{tn} = \frac{E_g - eU_0}{2} + \delta, \quad \text{где: } \delta = \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{1}{4} \frac{c_n N_c}{c_p N_v}\right). \quad (3.2.5)$$

На рис. 3.7 моделирование выполнено для различных коэффициентов захвата. Заметим, что поправка, связанная с отношением эффективных масс, входящих в эффективные плотности состояний, равна 0.01 эВ для кремния, и ею можно пренебречь. Отношение коэффициентов захвата может вносить определенную систематическую погрешность. Для расчетов, приведенных на рис. 3.7, эта величина составляет 0.06 эВ. Для того, чтобы избежать этой ошибки, необходимо измерять приведенную скорость рекомбинации при нескольких температурах, как это показано на рис. 3.8. Температурная зависимость  $R_{np}(1/T)$  при фиксированном напряжении смещения ( $U$ ) приведена на рис. 3.9.

Энергия активации, определенная по наклону прямой (рис.3.9),

$$E_A = 0.5E_g - E_{in} - eU_1, \quad (3.2.6)$$

позволяет определить энергию активации рекомбинационного центра. В нашем случае, как и следовало ожидать, она равна энергии центра, при которой проводилось моделирование, а именно 0.4 эВ. Таким образом, исследование температурных зависимостей позволяет точно оценить энергию активации, а затем и отношение сечений захвата по формуле (3.2.5).

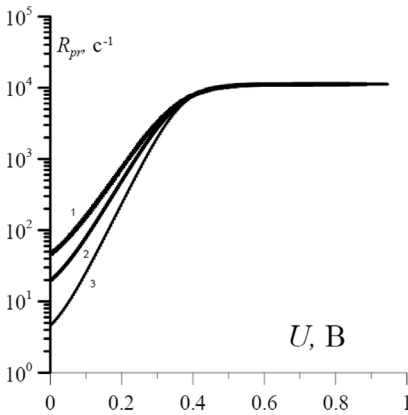


Рис. 3.8. Моделирование приведенной скорости рекомбинации РЦ с энергией активации 0.4 эВ при различных температурах T, К: 1 – 350; 2- 295; 3 – 220.

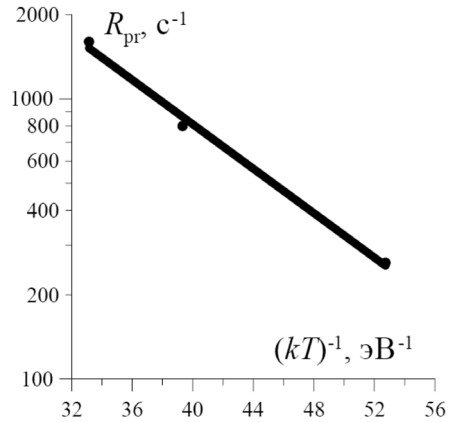


Рис. 3.9. Температурная зависимость скорости приведенной рекомбинации при  $U=0.1$  В.

Однако в ОПЗ часто существует несколько ГУ и процессы рекомбинации через них протекают параллельно. Поэтому соответствующие каждому ГУ рекомбинационные токи складываются в общий ток по принципу суперпозиции. При этом реальная зависимость  $R_{np} = f(U)$  представляет собой сумму этих процессов. На рис. 3.10 изображена приведенная скорость рекомбинации сложного рекомбинационного процесса, проходящего с участием трех рекомбинационных уровней, принадлежащим независимым центрам рекомбинации. Эта зависимость может быть выражена формулой:

$$R_{np}(U) = \sum_k \frac{c_{nk} c_{pk} n_i N_{ik} \left[ \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + 1 \right]}{2n_i \sqrt{c_{nk} c_{pk}} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + c_{nk} n_{1k} + c_{pk} p_{1k}}. \quad (3.2.7)$$

Заметим, что данная формула вытекает из обобщенной теории рекомбинации. Алгоритм разделения экспериментальной кривой  $R_{np}(U)$  на составляющие опирается на аналитические аппроксимации (3.2.3) и (3.2.4), а также на следующие положения:

1. Измеряется ВАХ прямо смещенного  $p$ - $n$ -перехода при напряжениях меньше  $V_d$  (точек должно быть достаточно много). Для каждого напряжения находится  $R_{np}$  по формуле (3.2.1). Величины  $w(U)$  и  $V_d$  определяются из емкостных измерений.

2. Полученную зависимость  $\ln(R_{np}(U))$  графическим способом раскладывают на составляющие. При этом опираются на теоретические формулы (3.2.3) и (3.2.4). Каждая составляющая приведенной скорости рекомбинации имеет насыщение, величину которого определяет формула (3.2.4). На начальном участке  $R_{np}(U)$  изменяется по закону  $\exp(eU/2kT)$  (3.2.3).

3. Для каждой кривой, характеризующей рекомбинацию через одиночный уровень, находим  $U_{0i}$  так, чтобы  $R_{np}(U_{0i}) = R_{npi}^{\max} / 2$ . Затем оцениваем энергию активации соответствующего глубокого центра по формуле (3.2.5), пренебрегая величиной  $\delta$ . Систематическая ошибка, связанная с пренебрежением  $\delta$ , определяется отношением коэффициентов захвата  $c_n/c_p$  и составляет, как правило, величину  $\approx 0.05$  эВ при  $T=300$  К.

Таким образом, после разделения можно применять формулы и алгоритм вычисления, который описан выше

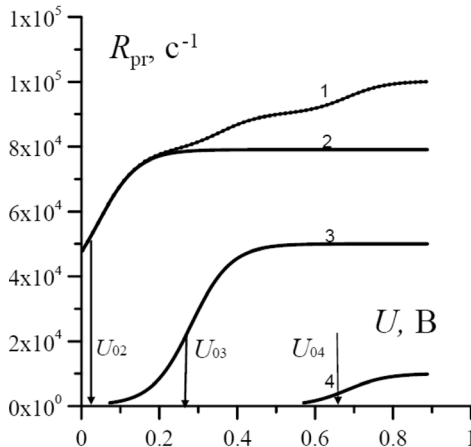


Рис. 3.10. Приведенная скорость при рекомбинации с участием трех двухзарядных рекомбинационных центра,  $R_{np}, c^{-1}$ : 1 — суммарная кривая; 2 — 0.6 эВ, 3 — 0.4 эВ, 4 — 0.2 эВ.

Если известно отношение коэффициентов захвата  $c_n/c_p$  (из других экспериментов или расчета), то можно вычислить времена жизни в сильно легированном материале  $n$ -типа  $\tau_{po}$  и для  $p$ -типа  $\tau_{no}$ .

$$\tau_{po} = (c_p N_t)^{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c_n}{c_p}} (R_{np}^{\max})^{-1}, \quad \tau_{n0} = (c_n N_t)^{-1} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{c_p}{c_n}} (R_{np}^{\max})^{-1}. \quad (3.2.8)$$

Таким образом, можно приближенно находить параметры РЦ из ВАХ и ВФХ, не прибегая к температурным измерениям.

Однако указанные параметры можно уточнить по температурным измерениям, построив зависимость  $\ln(R_{np}) = f(10^3/T)$  при произвольном напряжении  $U_l$  на участке кривой, где выполняется неравенство (3.2.3). По наклону данной линии определяем энергию активации  $E_A$ . В том случае, если первое слагаемое в знаменателе (3.2.2) намного меньше второго и третьего, то можно пренебречь им и единицей в числителе той же формулы. Затем, зная  $E_A$ , вычисляем энергию термической активации рекомбинационного центра согласно формуле (3.2.6).

После этого, зная напряжение, при котором приведенный ток уменьшается в два раза ( $U_0$ ), и энергию термической активации уровня, вычисляем отношение коэффициентов захвата по формуле:

$$\frac{c_n}{c_p} = 4 \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/2} \exp[(eU_0 + 2E_m - E_g)/kT]. \quad (3.2.9)$$

Предельные времена жизни в сильно легированных материалах вычисляем по формуле (3.2.8).

Можно предложить иной алгоритм разделения сложных процессов на составляющие. В целях дальнейшего анализа представим вольт-амперную характеристику (3.1.15) в виде:

$$I_r = \frac{2kT w(U) S}{(V_d - U)} \cdot \frac{n_i \alpha \left[ \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right]}{2\xi \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + \xi^2 + 1}, \quad (3.2.10)$$

где  $\alpha = \left(\frac{n_1}{n_i}\right) c_n N_t$ ,  $\xi = \left(\frac{n_1}{n_i}\right) \sqrt{\frac{c_n}{c_p}}$ . В (3.2.10) величина  $V_d$  и зависимость  $w(U)$  могут быть найдены из емкостных измерений; тогда неизвестными остаются два параметра  $\alpha$  и  $\xi$ , которые зависят лишь от природы РЦ, их концентрации и материала полупроводника. В таком виде вольт-амперная характеристика достаточно хорошо поддается разделению рекомбинационных процессов на составляющие с помощью ЭВМ.

Выразим приведенную скорость рекомбинации через параметры, введенные в формуле (3.2.10):

$$R_{np} = \sum_m R_{npm} = \sum_{m=1}^s \frac{\alpha_m \exp(eU/2kT)}{2\xi_m \exp(eU/2kT) + \xi_m^2 + 1}. \quad (3.2.11)$$

Приведенные параметры зависят от рекомбинационных параметров уровней и параметров полупроводника. Проанализируем выражение (3.2.11) подробнее. Если  $s=1$ , то (3.2.11) описывается всего двумя параметрами  $\alpha$  и  $\xi$ . При этом в области начальных напряжений смещения, когда выполняется неравенство  $2\xi \exp(eU/2kT) \ll \xi^2 + 1$ ,

$$R_{np} = \frac{\alpha}{\zeta^2 + 1} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right). \quad (3.2.12)$$

С ростом напряжения выполняется обратное неравенство:

$$R_{np} = \frac{\alpha}{2\zeta} = const. \quad (3.2.13)$$

Вид этой зависимости для  $s=1$  показан на рис. 3.10. По начальному участку этой кривой легко определить пред экспоненциальный множитель формулы (3.2.12), а по конечному участку – насыщение (3.2.13). После этого находим приведенные параметры  $\alpha$  и  $\zeta$  зависимости (3.2.11), которые в свою очередь связаны с параметрами рекомбинационных центров. Если  $s > 1$ , то зависимость (3.2.11) представляет суперпозицию простых кривых, рассмотренных выше. Число параметров, необходимых для ее описания равно  $2s$ . Для аналитического определения параметров в этом случае была написана соответствующая программа для ЭВМ.

Результаты расчетов подтверждают приведенные выше рассуждения. Действительно, изменение энергии термической активации приводит к сдвигу полочки на графике  $R_{np}(U)$ . Последующие графики этого рисунка показывают, что различия в коэффициентах захвата могут привести к нежелательным погрешностям. В то же время температурные зависимости  $R_{np}(1/T)$  позволяют более точно вычислить энергию активации, благодаря чему можно независимо оценить отношение коэффициентов захвата и учесть погрешности, связанные с ними.

### 3.3. Рекомбинационная спектроскопия.

#### Производная приведенной скорости рекомбинации.

Описанная выше методика разделения кривой приведенной скорости рекомбинации является достаточно простым и надежным способом разделения рекомбинационных процессов на составляющие. Однако в некоторых случаях, когда центры имеют близкие параметры либо сильно отличаются по концентрации, можно прибегнуть к дифференциальным методикам разделения вольт-амперной характеристики.

Дифференцирование выражения для приведенной скорости рекомбинации (3.2.11) при  $s=1$  дает:

$$\frac{\partial R_{np}(U)}{\partial U} = \frac{e}{2kT} \sum_{m=1}^s \frac{\alpha_m \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) (\zeta_m^2 + 1)}{\left(2\zeta_m \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + \zeta_m^2 + 1\right)^2}. \quad (3.3.1)$$

Функция (3.3.1) имеет экстремумы. Прежде заметим, что каждое слагаемое в (3.3.1) представляет собой колоколообразную кривую с отчетливо выраженным максимумом, а вся зависимость (3.3.1) есть суперпозиция таких кривых. Результаты моделирования представлены на рис. 3.11 и рис. 3.12.

Моделирование показывает, что колоколообразные кривые отдельных центров хорошо выделяются и позволяют диагностировать и разделять рекомбинационные процессы.

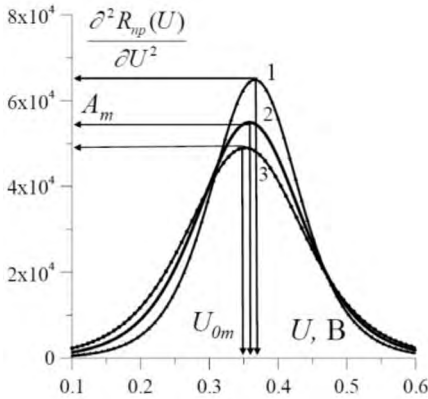


Рис. 3.11. Производная приведенной скорости рекомбинации, РЦ с энергией активации и отношениями коэффициентов захвата 0.4 эВ  $c_n/c_p$ : 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 10.

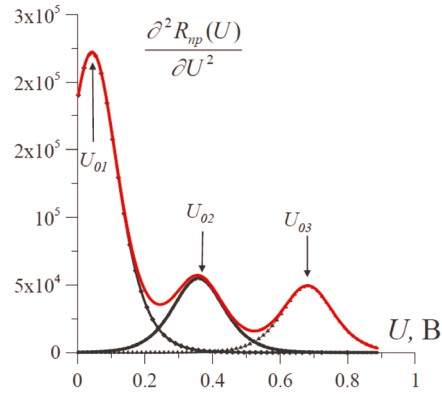


Рис. 3.12. Производная приведенной скорости рекомбинации, суперпозиции рекомбинационных процессов РЦ с энергией активации эВ: 1 – 0.6; 2 – 0.4; 3 – 0.2.

Будем считать, что параметры глубоких центров таковы, что перекрытие максимума каждого слагаемого в (3.3.2) остальными слагаемыми не существенно. Осуществляя операцию поиска экстремума функции (3.3.1), получаем условие для нахождения экстремальных точек:

$$\frac{\partial^2 R_{np}(U)}{\partial U^2} = \left( \frac{e}{2kT} \right)^2 \times \sum_{m=1}^s \frac{\alpha_m \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) (\zeta_m^2 + 1) \left( \zeta_m^2 + 1 - 2\zeta_m \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) \right)}{\left( 2\zeta_m \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + \zeta_m^2 + 1 \right)^3} = 0 \quad (3.3.2)$$

Поскольку мы предполагаем, что процессы рекомбинации идут независимо через каждый центр, то равенство (3.3.2) выполняется, если каждое слагаемое в нем равно 0 (допущение методики). Тогда

$$\zeta_m^2 + 1 - 2\zeta_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) = 0, \quad (3.3.3)$$

$m = 1, 2, \dots, s$ , где  $U_{0m}$  – точка максимума для  $m$ -ого слагаемого. Решая квадратное уравнение относительно  $\zeta_m$ , получаем

$$\zeta_m = \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) + \sqrt{\left(\exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right)\right)^2 - 1} \quad (3.3.4)$$

(мы выбрали корень со знаком «+»). Если  $\exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) \gg 1$ , то

$$\zeta_m = 2 \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right). \quad (3.3.5)$$



Определив  $\zeta_m$  из (3.3.4) или (3.3.5) можно согласно определению параметра  $\zeta_m$  из (3.2.10) найти энергию  $E_{nm}$ :

$$E_{nm} = \frac{E_g}{2} - kT \ln \zeta_m + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_n}{m_p} + \frac{1}{2} kT \ln \frac{c_{nm}}{c_{pm}} . \quad (3.3.6)$$

Подставляя  $\zeta_m^2+1$  из (3.3.3) в (3.3.1) получаем выражение (3.3.1) в виде

$$\frac{\partial R_{np}(U)}{\partial U} = \frac{e}{2kT} \sum_{m=1}^s \frac{\alpha_m \exp\left(\frac{e(U+U_{0m})}{2kT}\right)}{2\zeta_m \left( \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) \right)^2} , \quad (3.3.7)$$

из которого находим значение каждого слагаемого в соответствующей точке максимума  $A_m$  (т.е. при условии  $U=U_{0m}$ ,  $m=1,2,\dots,s$ ):

$$A_m = \frac{e}{2kT} \cdot \frac{\alpha_m}{8\zeta_m} . \quad (3.3.8)$$

Тогда:

$$\frac{\zeta_m}{\alpha_m} = \frac{e}{16kTA_m} . \quad (3.3.9)$$

Т. о., положение точек максимума  $U_{0m}$  зависимости  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  (3.3.1), (3.3.7) связано с параметром  $\zeta_m$  (3.3.4), (3.3.5), а значит и с энергией активации  $E_{nm}$  (3.3.6), значение же функции  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  в этих точках (в максимумах) дает отношение  $\zeta_m/\alpha_m$  (3.3.9), которое в свою очередь определяет  $(\tau_{n0m} \cdot \tau_{p0m})^{1/2}$ :

$$\frac{\zeta_m}{\alpha_m} = \frac{1}{\sqrt{c_{nm}c_{pm}N_t}} = \sqrt{\tau_{n0m} \tau_{p0m}} . \quad (3.3.10)$$

Поэтому наряду с разделением  $R_{np}(U)$  на составляющие удобно строить зависимость  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  и по положению максимумов и значению функции в точках максимума находить  $\zeta_m$  и  $\zeta_m/\alpha_m$ . Далее, используя (3.3.6), (3.3.10), рассчитать требуемые параметры.

### 3.4 . Рекомбинационная спектроскопия.

#### Метод, основанный на разделении зависимости $R_{np}^2(U)/\exp(eU/2kT)$ на составляющие.

В некоторых случаях построение производной  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  по экспериментальным точкам не дает желаемого результата (например, когда численное дифференцирование экспериментальных точек приводит к сильной «зашумленности» кривой  $\partial R_{np}(U)/\partial U$ , что усложняет поиск максимумов). В таких ситуациях может оказаться полезным следующий метод.

Введем функцию  $L(U)$  следующим образом:

$$L(U) = \frac{R_{np}^2(U)}{\exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)} . \quad (3.4.1)$$

Эта функция имеет экстремумы. Приравнивая производную (3.4.1) к нулю, получаем условие для нахождения экстремальных точек:

$$\frac{\partial L(U)}{\partial U} = \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{R_{np}^2(U)}{\exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)} \right) = \frac{2R_{np} \frac{\partial R_{np}}{\partial U} - R_{np}^2 \frac{e}{2kT}}{\exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)} = 0. \quad (3.4.2)$$

Используя (3.3.1), получаем:

$$2 \frac{e}{2kT} \sum_{m=1}^s \frac{\alpha_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) (\zeta_m^2 + 1)}{\left(2\zeta_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) + \zeta_m^2 + 1\right)^2} - \frac{e}{2kT} \sum_{j=1}^s \frac{\alpha_j \exp\left(\frac{eU_{0j}}{2kT}\right)}{2\zeta_j \exp\left(\frac{eU_{0j}}{2kT}\right) + \zeta_j^2 + 1} = 0. \quad (3.4.3)$$

Соблюдая правило работы с суммирующими индексами и приводя (3.4.3) к общему знаменателю, получаем:

$$\sum_{m=1}^s \frac{2\alpha_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) (\zeta_m^2 + 1) - \alpha_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) \left(2\zeta_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) + \zeta_m^2 + 1\right)}{\left(2\zeta_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) + \zeta_m^2 + 1\right)^2} = 0. \quad (3.4.4)$$

Как и выше, делаем допущение, что (3.4.4) выполняется, когда каждое слагаемое равно нулю. Тогда:

$$\zeta_m^2 + 1 - 2\zeta_m \exp\left(\frac{eU_{0m}}{2kT}\right) = 0, \quad (3.4.5)$$

( $m=1,2,\dots,s$ ), что в точности совпадает с (3.3.3), и корнями этого квадратного уравнения относительно  $\zeta_m$  будут (3.3.4) или (3.3.5). Однако при анализе  $L(U)$  параметры  $\alpha_m$  определить весьма затруднительно. Поэтому, анализируя  $L(U)$ , можно лишь найти  $\zeta_m$  (по положению точек максимумов  $U_{0m}$  согласно (3.3.4) или (3.3.5), и по (3.3.6) определить энергию  $E_{mm}$ .

Моделирование зависимости (3.4.1) приведен на рис. 3.13.

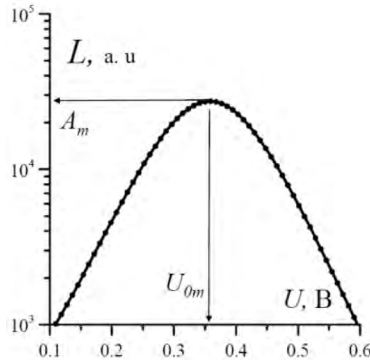


Рис. 3.13. Моделирование зависимости, определяемой формулой (3.4.1) для рекомбинационного центра с энергией активации 0.4 эВ в кремнии.

По сравнению с предыдущей методикой данная имеет преимущество в том, что в ней отсутствует процедура численного дифференцирования, а недостатком является то, что она позволяет определить только параметр  $\zeta_m$ .

Алгоритм обработки экспериментальных кривых  $R_{np}(U)$ ,  $\partial R_{np}(U)/\partial U$ ,  $L(U)$  состоит в следующем:

1) Измеряется ВАХ прямосмещенного  $p$ - $n$ -перехода при напряжениях, меньших  $V_d$  (точек должно быть достаточно много). Для каждой точки находится  $R_{np}$  по формуле (3.2.1) ( $I_r$  – ток через  $p$ - $n$ -переход). Величина  $w(U)$  определяются из емкостных измерений, а  $V_d$  – рассчитывается. Для этого измеряется вольтфарадная характеристика (ВФХ) как при прямом, так и при обратном смещении. Процедура обработки емкостных измерений обычная.

2) В зависимости от вида кривой возможны следующие варианты:

а) *Обработка  $R_{np}(U)$ .*  $R_{np}(U)$  раскладывается на составляющие. Процедура разложения описана выше. В результате имеем набор значений  $\alpha_m$ ,  $\zeta_m$ ,  $\zeta_m/\alpha_m$  ( $m=1, \dots, s$ ).

б) *Обработка  $\partial R_{np}(U)/\partial U$ .* По экспериментальным данным  $R_{np}(U)$  численно находится производная  $\partial R_{np}(U)/\partial U$ . Если перекрытие соседних горбов не велико, то сразу находим точки максимума  $U_{0m}$  и значения  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  в этих точках  $A_m$  ( $m=1, \dots, s$ ). Если перекрытие существенно, то можно поступить следующим образом. Т. к. экспериментальная кривая  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  представляет собой сумму колоколообразных функций известной формы (3.3.1), каждая из которых описывается всего двумя параметрами ( $\alpha_m$  и  $\zeta_m$ ), то организуется процедура последовательного разделения  $\partial R_{np}(U)/\partial U$  на отдельные компоненты. Для ее осуществления можно применить хорошо разработанный в спектроскопии математический аппарат, т. к. разложение спектра на ряд простых полос известной формы – основная задача любых спектроскопических исследований. Определив  $U_{0m}$  и  $A_m$  согласно (3.3.4) или (3.3.5), (3.3.9) рассчитываются  $\zeta_m$ ,  $\zeta_m/\alpha_m$  ( $m=1, \dots, s$ ).

в) *Обработка  $L(U)$ .* По экспериментальным данным рассчитывается данная зависимость, на ней находят точки максимума  $U_{0m}$  ( $m=1, \dots, s$ ). Далее аналогично пункту б.

3) Получив значения  $\zeta_m$ ,  $\zeta_m/\alpha_m$ , по (3.3.6), находим  $E_{nm}$  и по (3.3.10) – произведение  $(\tau_{n0m} \cdot \tau_{p0m})^{1/2}$ .

При анализе ВАХ рекомендуется обработка токов рекомбинации с помощью всех трех способов, т. к. они хорошо дополняют друг друга, повышая точность конечных результатов.

### 3.5. Рекомбинационная спектроскопия.

#### Дифференциальный показатель наклона ВАХ $\beta$ .

В п. 3.1. было показано, что признаком наличия сложных рекомбинационных процессов с участием нескольких рекомбинационных уровней может служить величина дифференциального показателя наклона ВАХ, определяемая как:

$$\beta = \frac{e}{kT} \left( \frac{d \ln I_r}{dU} \right)^{-1} = \frac{eI_r}{kT} \left( \frac{dI_r}{dU} \right)^{-1}. \quad (3.5.1)$$

С изменением напряжения на  $p$ - $n$ -переходе  $\beta$  меняется от 1 до 2. Значение 1 величина  $\beta$  принимает в том случае, когда напряжение мало, а рекомбинационный уровень находится выше или ниже середины запрещенной зоны. С увеличением напряжения величина показателя  $\beta$  стремится к значению 2. Чем меньше энергия термической активации рекомбинационного уровня, тем при больших напряжениях  $\beta$  достигает этого значения. Поэтому, если рекомбинация проходит с участием нескольких уровней, имеющих разные энергии активации и различные соотношения коэффициентов захвата электронов и дырок, показатель  $\beta$  будет иметь некоторое промежуточное значение. При рекомбинации с участием нескольких независимых уровней зависимость  $\beta(U)$  имеет ряд выраженных максимумов, которые коррелируют с количеством центров рекомбинации. Максимумы данной зависимости можно использовать для оценки параметров центров рекомбинации. Это соображение также легло в основу метода рекомбинационной спектроскопии.

Рассмотрим подробнее выражение для дифференциального показателя наклона. В (3.5.1) подставим ток при рекомбинации через один двухзарядный уровень (3.1.15), возьмем производную и пренебрежем 1 в знаменателе первого слагаемого, т. к. уже при достаточно малых значениях напряжения ( $qU \sim 2kT$ ) экспонента значительно больше единицы. Получаем:

$$\beta = \left( 1 - \frac{(c_2/2) \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)}{c_2 \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + c_3} \right)^{-1}, \quad (3.5.2)$$

где  $c_1 = ewc_n c_p n_i^2 N_t$ ,  $c_2 = 2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)$ ,  $c_3 = c_n n_1 + c_p p_1$ .

Из (3.5.2) следует, что  $\beta$  плавно изменяется от 1 до 2.

Для производной дифференциального показателя наклона по напряжению получим:

$$\frac{d\beta}{dU} = \beta^2 \frac{e}{2kT} \left[ \frac{\frac{c_2 c_3 B}{2}}{(c_2 B + c_3)^2} \right], \quad (3.5.3)$$

где  $B = \exp(eU/2kT)$ , и в явном виде:

$$\frac{d\beta}{dU} = \beta^2 \frac{e}{2kT} \frac{n_i \sqrt{c_n c_p} (c_n n_1 + c_p p_1) \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right)}{\left( 2n_i \sqrt{c_n c_p} \exp\left(\frac{eU}{2kT}\right) + c_n n_1 + c_p p_1 \right)^2}. \quad (3.5.4)$$

Ищем экстремумы:

$$\frac{d}{dU} \left( \frac{d\beta}{dU} \right) = 2\beta \left( \frac{d\beta}{dU} \right) \frac{\frac{d\beta}{dU} \frac{c_2 c_3}{2} \frac{e}{2kT} (c_2 B + c_3)^2 - 2(c_2 B + c_3) \frac{d\beta}{dU} \frac{c_2^2 c_3}{2} B \frac{e}{2kT}}{(c_2 B + c_3)^4} = 0. \quad (3.5.5)$$

$$c_3 - c_2 B = 0, \quad c_3 = c_2 B. \quad (3.5.6)$$

Очевидно, что при выполнении неравенства  $c_n n_1 \gg c_p p_1$  уровень лежит в верхней половине зоны; при изменении знака неравенства на противоположный, – в нижней. Максимумы кривой  $\frac{d\beta}{dU} = f(U)$  достигаются при напряжениях  $U_0$ . По ним можно найти энергию активации глубокого уровня:

$$E_m = \frac{E_g - eU_0}{2} + \delta, \quad \text{где: } \delta = \frac{kT}{2} \ln \left[ \frac{1}{4} \frac{c_n N_c}{c_p N_v} \right]. \quad (3.5.7)$$

На рис. 3.14 а,б приведены результаты моделирования дифференциального показателя наклона кремниевых диодов. Одиночный центр дает хорошо выделенный пик, который позволяет вычислять параметры центра рекомбинации (рис. 3.14 а). Вычисление суперпозиции производных показывает, что при наличии доминирующего центра другие на его фоне выделяются недостаточно хорошо (рис. 3.14 б). Еще сложнее диагностировать экспериментальные кривые, т. к. для построения данной зависимости необходимо проводить численное дифференцирование дважды. Случайные ошибки измерений создают шум, который затрудняет диагностику и заставляет искать методы дифференцирования с усреднением экспериментальных результатов.

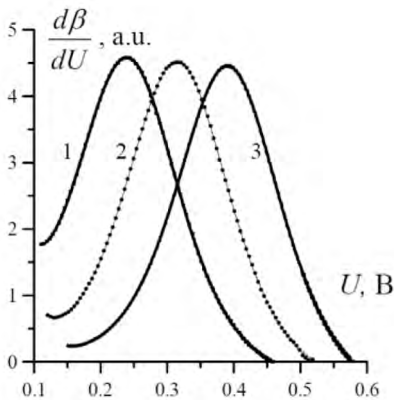


Рис. 3.14 а. Моделирование производной дифференциального показателя наклона ВАХ для центров в кремнии с энергиями активации, эВ: 1 – 0.6; 2 – 0.4; 3 – 0.2.

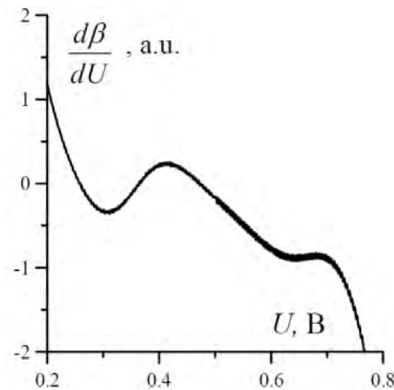


Рис. 3.14 б. Моделирование суперпозиции производных дифференциального показателя наклона ВАХ для центров в кремнии с энергиями активации, эВ: 1 – 0.6; 2 – 0.4; 3 – 0.2.

### 3.6. Прямые вольт-амперные характеристики при рекомбинации через многозарядные рекомбинационные центры.

Показатель  $\beta$  может принимать значения от 1 до 2 не только при рекомбинации в ОПЗ. Такое значение дифференциального показателя наклона возможно в случае протекания тока через  $p^+ - n - n^+$  структуру при условии, что на границе  $n - n^+$ -перехода есть поверхностные состояния, через которые

проходит процесс рекомбинации носителей [2]. Такие же значения показателя наклона наблюдаются на начальных участках рекомбинации в квазинейтральных областях приборов [2]. Таким образом, надо быть осторожным при интерпретации механизма переноса тока по анализу показателя  $\beta$ .

Во многих случаях собственные точечные дефекты в полупроводниках [11] и примеси переходных металлов [12] являются многозарядными. При протекании генерационно-рекомбинационных процессов они отдают и принимают несколько электронов и дырок. На потенциальных диаграммах это отображается соответствующим количеством уровней, иногда выродженных, способных расщепляться в кристаллическом поле полупроводниковой решетки. При расщеплении возникают системы подуровней, отвечающих одному зарядовому состоянию центра. Рекомбинация через многозарядные центры имеет ряд особенностей, связанных с перезарядкой. В частности, был опубликован ряд работ, выполненных на эпитаксиальных гомо-*p-n*-переходах, в которых наблюдались значения дифференциального показателя наклона:  $\beta = 5/4$  для GaAs,  $4/3$  для GaP,  $3/2$  для InAsSbP/InAs и GaAs. Аналогичные значения  $\beta$  наблюдались и в других работах, которые анализируются в [2]. Такие значения  $\beta$  авторы работ пытались объяснить существованием генерационно-рекомбинационного тока в ОПЗ через многоуровневый (многозарядный) центр. Однако в данных работах допущен ряд просчетов: во-первых, уровни многозарядного центра были искусственно разделены на рекомбинационные и уровни прилипания [13]. Это неверно, т. к. тип уровня зависит от его положения относительно квазиуровня Ферми, следовательно, от уровня инжекции. Поэтому при изменении инжекции любой уровень может быть либо уровнем прилипания, либо рекомбинации; во-вторых, в этих работах не рассматривается процесс постепенной перезарядки многозарядных центров, приводящий к монотонному изменению дифференциального показателя наклона ВАХ  $\beta$ . Дело в том, что с увеличением прямого смещения ширина ОПЗ уменьшается и концентрация свободных носителей растет. Как уже отмечалось, изменяется положение квазиуровней Ферми для электронов и дырок. Происходит перезарядка рекомбинационных центров, которая выражается в изменении степени их заполнения электронами. Перезарядка изменяет величину рекомбинационного потока, что приводит к изменению величины тока. Исследуя эти изменения, можно получить информацию о свойствах центров рекомбинации.

Важной особенностью многозарядных центров является способность изменять степень заполнения различных зарядовых состояний в зависимости от уровня инжекции. Это явление можно назвать *перезарядкой*. Данное явление приводит к отличиям поведения многозарядных центров от центров, рассмотренных ранее, которые имели два зарядовых состояния и создавали в зоне проводимости один энергетический уровень. Покажем, что изменения степени заполнения могут быть значительными. В предыдущем параграфе мы уделили внимание двухзарядному центру, который может находиться в двух зарядовых состояниях, а именно: электрон находится на центре – это первое состояние, электрон отсутствует – второе. В этом параграфе более подробно остановимся на многозарядном центре, который

может отдавать или принимать последовательно несколько носителей заряда, переходя из одного состояния в другое.

Изменение концентрации электронов  $n_t$  на двухзарядном центре описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n n (N_t - n_t) - e'_n n_t + e'_p (N_t - n_t) - c_p p n_t, \quad (3.6.1)$$

где  $N_t$  ( $n_t$ ) – концентрация глубоких ловушек (электронов на них),

$$e'_n = c_n N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) = c_n N_c \exp\left(-\frac{E_{tn}}{kT}\right) - \text{скорость эмиссии электронов с ГЦ;}$$

$$e'_p = c_p N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right) = c_p N_v \exp\left(-\frac{E_{tp}}{kT}\right) - \text{скорость эмиссии дырок с ГЦ.}$$

В стационарном состоянии из (3.6.1) получим степень заполнения ловушки:

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{c_n n + e'_p}{c_n n + e'_p + c_p p + e'_n} = \frac{\nu^n}{\nu^n + \nu^p}. \quad (3.6.2)$$

где  $\nu^n = c_n n + e'_p$  – вероятность увеличения концентрации электронов на рекомбинационном центре;  $\nu^p = c_p p + e'_n$  – вероятность увеличения концентрации дырок. Эти величины можно рассматривать как некоторые коэффициенты рекомбинации. Их введение полезно для рассмотрения процессов рекомбинации через многозарядные дефекты.

Перезарядка многозарядных центров происходит в определенном интервале напряжений смещения. Этот интервал тем уже, чем ниже температура. Скорость рекомбинации зависит от коэффициентов захвата. Скорости захвата на заполненный электронами и пустой центр могут отличаться, что приводит к особенностям ВАХ в интервале смещений, в котором происходит перезарядка. Это проанализируем в дальнейшем.

Рекомбинационная способность многозарядного центра зависит от его положения его энергетических уровней относительно квазиуровня Ферми и, следовательно, от уровня инжекции. При изменении инжекции любой уровень может быть либо уровнем прилипания, либо рекомбинационным. Энергия термического перехода из одного зарядового состояния в другое соответствует энергии замены одной системы энергетических уровней на другую. Поэтому представление о том, что одно какое-то зарядовое состояние создает только уровень прилипания, а другое – только уровень рекомбинации, не соответствует действительности и затрудняет понимание всей сложности происходящих процессов. В ряде случаев имеют место и более сложные свойства центров. Рассмотрим процессы рекомбинации через многозарядные центры более подробно. Будем предполагать, что в р-п-переходе имеет место тепловое равновесие, отсутствуют освещение, туннельные переходы и другие факторы. Поэтому тепловые процессы полностью определяют скорости рекомбинации; все центры, образующие энергетический уровень, находятся в эквивалентных состояниях и имеют одну и ту же энергию активации, отсчитанную от дна зоны проводимости. Не рассматриваются Оже-процессы; не учитываются непосредственные переходы носителей заряда между ловушками.

Рассмотрим ловушку, которая может захватить некоторое количество электронов ( $0-k$ ). При выбросе каждого из электронов в зону проводимости необходимо затратить энергию  $E_m$ , которую будем называть энергией термической активации и отсчитывать от дна зоны проводимости. Центр может изменить свое зарядовое состояние в результате захвата электрона или дырки, а также эмиссии этих частиц. Захват электрона или эмиссия дырки приводят к изменению заряда на центре на величину  $-q$ , а захват дырки или эмиссия электрона вызывают изменения заряда на  $+q$ . Вероятности существования данных процессов обозначим соответственно  $v_m^+$ ,  $v_m^-$  и определим формулами:

$$v_m^+ = e_{nm}^t + c_{pm}p, \quad v_m^- = e_{pm}^t + c_{nm}n, \quad (3.6.3)$$

где  $e_{n(p)m}^t$  скорость эмиссии электрона (дырки) с зарядового состояния с номером  $m$ :

$$e_{n(p)m}^t = \gamma_{n(p)} c_{n(p)m} N_{c(v)} \exp\left(-\frac{E_{m(p)}}{kT}\right).$$

Таким образом, можно считать, что изменение заряда центра, находящегося в состоянии  $m$ , связано с обменом носителей заряда с  $m-1$  и  $m+1$  состоянием, которое называется перезарядкой. Схема процесса перезарядки, приведенная на рис. 3.15, позволяет записать скорость изменения концентрации центров в состоянии  $v_m$  в виде:

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} = v_{m-1}^+ N_{m-1} + v_m^- N_{m+1} - (v_m^+ + v_{m-1}^-) N_m. \quad (3.6.4)$$

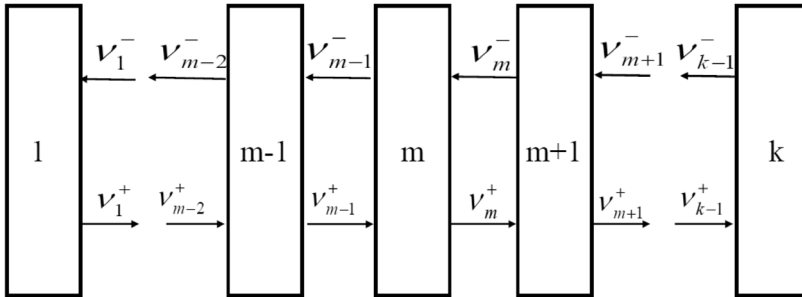


Рис. 3.15. Схема перезарядки многозарядного центра.

Легко убедиться, что в равновесии концентрации связаны рекуррентным соотношением:

$$N_{m+1} = \frac{v_m^+}{v_m^-} N_m. \quad (3.6.5)$$

То есть концентрация носителей в данном зарядовом состоянии определяется соотношением вероятностей  $v^+$  и  $v^-$  в одном и том же зарядовом состоянии. Для дальнейших вычислений необходимо принять во внимание закон сохранения числа дефектов. В соответствии с ним, сумма дефектов в каждом из зарядовых состояний равна общему числу дефектов:



$$\sum_{m=1}^k N = N_t . \quad (3.6.6)$$

С учетом (3.6.4) – (3.6.6) концентрацию центров в любом зарядовом состоянии можно выразить:

$$N_m = \frac{N_t (1 - \delta_1^m) \prod_{j=1}^{m-1} \frac{v_j^+}{v_j^-} + \delta_1^m}{1 + \sum_{m=2}^k \prod_{j=1}^{m-1} \frac{v_j^+}{v_j^-}} , \quad (3.6.7)$$

где – Оже-процессы число зарядовых состояний центра,  $\delta$  – символ Кронекера.

Степень заполнения рекомбинационного состояния определим как:

$$Sz_m = N_m / \sum_{m=1}^k N_m = N_m / N_t$$

Все вышеизложенное относится к случаю, когда многозарядные ловушки содержат только донорные или акцепторные состояния. Рассмотрим случай, когда многозарядная ловушка имеет одно донорное и одно акцепторное состояние. При этом можно использовать схему переходов рис. 3.15. Для вероятностей изменения заряда можно записать:

$$\begin{aligned} v_1^+ &= e_{n1}^t + c_{p1} p , \\ v_0^+ &= e_{n0}^t + c_{p0} p , \\ v_1^- &= e_{p1}^t + c_{n1} n , \\ v_0^- &= e_{p0}^t + c_{n0} n . \end{aligned} \quad (3.6.8)$$

Скорость изменения концентрации на центрах, находящихся в определенном зарядовом состоянии, характеризуется следующими кинетическими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{1r}}{dt} &= v_1^+ N_{0r} - v_1^- N_{1r} , \\ \frac{dN_{0r}}{dt} &= v_0^+ N_{-1r} - v_0^- N_{0r} - v_1^+ N_{0r} + v_1^- N_{1r} , \\ \frac{dN_{-1r}}{dt} &= v_0^- N_{0r} - v_0^+ N_{-1r} , \end{aligned} \quad (3.6.9)$$

$$N_{1r} + N_{0r} + N_{-1r} = N_t , \quad (3.6.10)$$

Из соотношения (3.6.9) при условии равновесия:

$$N_{1r} = N_{0r} \frac{v_1^+}{v_1^-} , \quad N_{-1r} = N_{0r} \frac{v_0^-}{v_0^+} . \quad (3.6.11)$$

Используя (3.6.10) и (3.6.11), получим:

$$N_{0t} = \frac{N_t}{1 + \frac{v_1^+}{v_1^-} + \frac{v_0^-}{v_0^+}} = \frac{N_t v_1^0 v_0^+}{v_0^+ v_1^- + v_1^+ v_0^+ + v_0^- v_1^-},$$

$$N_{1t} = \frac{N_t \frac{v_1^+}{v_1^-}}{1 + \frac{v_1^+}{v_1^-} + \frac{v_0^-}{v_0^+}} = \frac{N_t v_1^+ v_0^-}{v_0^+ v_1^- + v_1^+ v_0^+ + v_0^- v_1^-}, \quad (3.6.12)$$

$$N_{-1t} = \frac{N_t \frac{v_0^-}{v_0^+}}{1 + \frac{v_1^+}{v_1^-} + \frac{v_0^-}{v_0^+}} = \frac{N_t v_0^- v_1^-}{v_1^- v_0^+ + v_1^+ v_0^+ + v_0^- v_1^-}.$$

Скорость рекомбинации электронов

$$R_n = \frac{\partial n}{\partial t} = \sum_{m=1}^{k-1} (e_{nm}^+ N_{m+1} - c_{nm} n N_m). \quad (3.6.13)$$

Аналогичное выражение можно получить для дырок. Тогда в общем случае

$$R = \frac{N_t (np - n_i^2) \sum_{m=1}^k c_{nm} c_{pm} \left( \prod_{j=1}^{m-1} v_j^+ + \prod_{j=m+1}^k v_j^- \right)}{\sum_{m=1}^{k+1} \prod_{j=1}^{m-1} v_j^+ \prod_{j=m}^k v_j^-}. \quad (3.6.14)$$

Для трехзарядного центра скорость рекомбинации принимает следующий вид:

$$R = \frac{(c_{1n} c_{1p} v_2^- + c_{p2} c_{n2} v_1^+) (pn - n_i^2) N_t}{v_1^- v_2^- + v_1^+ v_2^- + v_1^+ v_2^+}. \quad (3.6.15)$$

Для четырехзарядного центра скорость рекомбинации можно записать как

$$R = \frac{(c_{n1} c_{p1} v_2^- v_3^- + c_{p2} c_{n2} v_1^+ v_3^- + c_{n3} c_{p3} v_1^+ v_2^+) (pn - n_i^2) N_t}{v_1^- v_2^- v_3^- + v_1^+ v_2^- v_3^- + v_1^+ v_2^+ v_3^- + v_1^+ v_2^+ v_3^+}. \quad (3.6.16)$$

В отличие от двухзарядного центра концентрация свободных носителей заряда входит и в числитель формул (3.6.14) – (3.6.16), и в знаменатель. Найти потенциал, при котором скорость рекомбинации максимальна, затруднительно даже для трехзарядного центра. Для лучшего понимания особенностей, связанных с перезарядкой центров, надо выполнить численное моделирование.

Моделирование будем проводить для фосфида галлия. Это соединение имеет ширину запрещенной зоны при комнатной температуре 2.26 эВ.

Будем считать, что в запрещенной зоне существует некоторый гипотетический рекомбинационный центр, имеющий три зарядовых состояния с энергиями термической активации 0.85, 0.52, 0.20 эВ. Все уровни расположены в верхней половине запрещенной зоны. Пусть у всех зарядовых состояний коэффициенты захвата электронов и дырок равны  $c_{nm} = c_{pm} = 10^{-6} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ .

Результаты моделирования рекомбинационных характеристик такого центра приведены на рис. 3.16. На рис. 3.16 а сопоставляется изменение дифференциального показателя наклона и степени заполнения зарядовых состояний. В равновесии при нулевом смещении квазиуровень Ферми находится посередине запрещенной зоны. Поэтому все состояния центров свободны от электронов и положительно заряжены. Это состояние будем считать первым. Прикладываем напряжение смещения. Электроны инжектируются в область пространственного заряда. Первым начинает заполняться зарядовое состояние центра, которое самое глубокое (кривая 2 рис. 3.16). В этом случае скорость рекомбинации растет. Дифференциальный показатель наклона стремится к значению 2 (кривая 5, рис. 3.16), время жизни падает, а обратная времени жизни величина – приведенная скорость рекомбинации – растет (кривая 7, рис. 3.16). Расчеты убедительно показывают, что дифференциальный показатель наклона и приведенная скорость рекомбинации растут синхронно. Это связано с тем, что такой рост обусловлен одним процессом, а именно, перезарядкой многозарядного центра, связанной с заполнением уровня с большей энергией активации электронами. На графиках производной  $\beta$  и приведенной скорости рекомбинации появляются максимумы, которые можно использовать для определения рекомбинационных состояний центра.

Продолжаем увеличивать напряжение смещения, и вместе с этим – количество инжектированных в ОПЗ электронов и дырок. Начинает заполняться зарядовое состояние с уровнем 0.52 эВ. Соответственно, происходит перераспределение электронов между состоянием, которое заполняется и предыдущим состоянием. Дело в том, что конкретный центр, обусловленный примесью либо дефектом, может обладать только одним зарядовым состоянием. Зарядовое состояние определяется количеством электронов, которые центр уже имеет. Захватив дополнительный электрон, он автоматически меняет свое зарядовое состояние, а его предыдущее – исчезает. Исчезает и уровень, связанный с этим зарядовым состоянием. При перезарядке скорость рекомбинации изменяется. Это отражается на вольт-амперной характеристике (ВАХ), которая изменяет свой наклон, т. к. возникает еще одно зарядовое состояние. Если наклон ВАХ уменьшается, то это отражается на дифференциальном показателе наклона. Время жизни носителей заряда в ОПЗ уменьшается, а приведенная скорость рекомбинации растет. На этой зависимости появляется еще одна ступенька (рис. 3.16, кривая 7). Соответственно, появляются максимумы производных  $\beta$  и приведенной скорости рекомбинации. С дальнейшим ростом напряжения заполняется и состояние, которое имеет наименьшую энергию активации. Степень заполнения всех зарядовых состояний сравнивается и становится равной  $1/4$ .

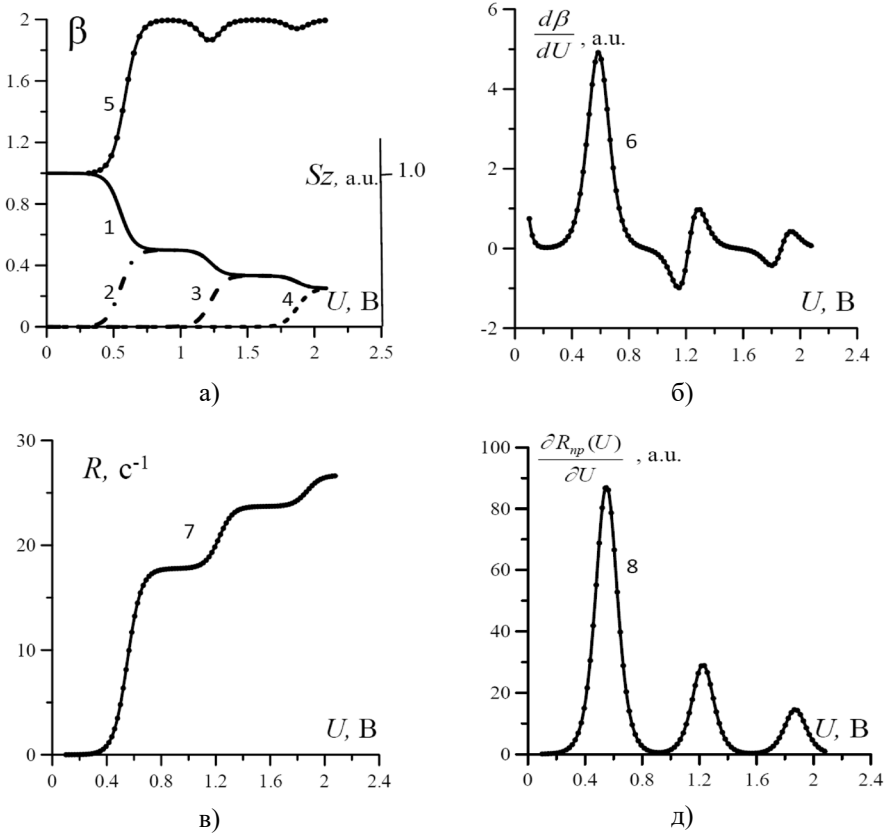


Рис. 3.16. Моделирование рекомбинационных характеристик многозарядного центра в широкозонном полупроводнике с одинаковыми коэффициентами захвата. 1-4 – степени заполнения отдельных зарядовых состояний многозарядного центра; 5 – дифференциальный показатель наклона, 6 – его производная; 7 – приведенная скорость рекомбинации; 8 – её производная.

Таким образом, при высоком уровне инжекции зарядовые состояния заполняются с одинаковой вероятностью. Это связано с тем, что степень заполнения каждого зарядового состояния определяется коэффициентами захвата электронов и дырок (например, формула (3.6.12)). Мы выбрали их одинаковыми, поэтому и степени заполнения одинаковы. В этом случае рекомбинационные процессы через многозарядный центр нельзя экспериментально отличить от рекомбинации через суперпозицию трех однозарядных центров.

Проведем повторное моделирование рекомбинационных процессов с участием того же многозарядного центра, однако у зарядового состояния с энергией активации 0.52 эВ уменьшаем коэффициент захвата дырок на порядок ( $c_{pm} = 10^{-6} \text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ). В равновесии и при небольшом увеличении напряжения прямого смещения процессы рекомбинации развиваются так же, как в предыдущем случае. При дальнейшем росте напряжения начинает заполняться следующее зарядовое состояние, в нашем случае имеющее номер 3: у этого зарядового состояния коэффициент захвата дырок на порядок

меньше, чем в предыдущем случае. Так как коэффициент захвата электронов у него больше, чем у дырок, то он способен накопить больше электронов. Степень его заполнения растет (рис. 3.17, кривая 3).

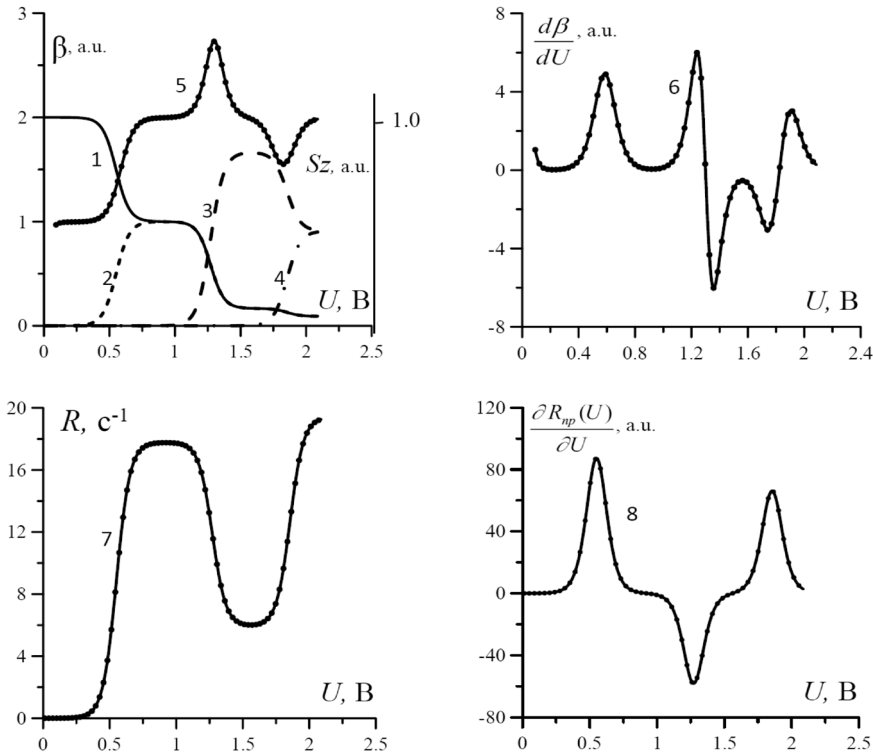


Рис. 3.17. Моделирование рекомбинационных характеристик многозарядного центра в широкозонном полупроводнике с меньшим коэффициентом захвата дырок у среднего центра. 1-4 – степени заполнения отдельных зарядовых состояний многозарядного центра; 5 – дифференциальный показатель наклона; 6 – его производная; 7 – приведенная скорость рекомбинации; 8 – её производная.

Поэтому приведенная скорость рекомбинации (рис. 3.17, кривая 7) быстро уменьшается, так как рекомбинационный поток переключается на зарядовое состояние, скорость рекомбинации через которое меньше. Максимальное значение скорости рекомбинации зарядового состояния, которое можно оценить по формуле (3.2.4) ( $R_{np} = R_{np}^{\max} = \sqrt{c_n c_p N_i / 2}$ ), также меньше. Поэтому наклон ВАХ уменьшается, а  $\beta$  растет и превышает значение 2, которое является максимальным для двухзарядового центра. Превышение  $\beta$  значения 2 является диагностическим фактором участия в рекомбинации многозарядных рекомбинационных центров.

Падение приведенной скорости рекомбинации приводит к тому, что производная этой величины имеет не максимум, а минимум (рис. 3.17, кривая 8). Производная дифференциального наклона имеет специфический вид с изменением знака производной. Это связано с тем, что с дальнейшим

ростом инжекции рекомбинация снова переходит к быстрым зарядовым состояниям, и кривые начинают походить на результаты рис. 3.16.

Таким образом, дифференциальный показатель наклона и его производная могут служить диагностическими факторами, указывающими на участие в процессах рекомбинации многозарядных центров. Энергию активации зарядовых состояний можно вычислять способом, аналогичным для двухзарядных центров. Это подтверждается результатами, приведенными на рис. 3.16 и 3.17.

### 3.7. Определение параметров центров рекомбинации золота в кремнии по вольт-амперным характеристикам *p-n*-переходов.

Вольт-амперные характеристики *p-n*-переходов очень редко используются для определения параметров рекомбинационных центров. Ещё более 50 лет назад С. Т Саа с соавторами было показана ведущая роль центров рекомбинации в формировании обширного участка вольт-амперной характеристики (ВАХ), начиная от нуля напряжения прямого смещения и вплоть до диффузионного потенциала [9]. Многие годы выводы этой статьи на практике не использовались. Около 20 лет назад [4-6] были получены достаточно простые выражения для аппроксимации участка ВАХ, описывающего рекомбинацию в области пространственного заряда, и найдены алгоритмы определения параметров центров рекомбинации. В более поздних работах данных авторов был разработан метод рекомбинационной спектроскопии [6], который, несмотря на свою простоту, так и не обрел популярности.

В данном параграфе на примере кремниевых *p-n*-переходов, легированных золотом, показана высокая точность данных методов, продемонстрирована возможность определения основных параметров центров рекомбинации: энергии термической активации, коэффициентов захвата дырок и электронов, концентрации при фиксированной температуре, в том числе и комнатной. Это является большим преимуществом перед емкостными методами, применение которых требует измерений в конкретном, достаточно широком диапазоне температур, и которые определяют положение центров только от одной из разрешенных зон: проводимости или валентной. Поэтому для определения параметров центров рекомбинации в одном материале, но лежащих выше и ниже по энергии относительно середины запрещенной зоны, необходимы диоды, изготовленные при различных технологических условиях, – а это уже разные материалы. Метод анализа рекомбинационных процессов свободен от этого недостатка. Параметры определяются при фиксированной температуре и сразу всех рекомбинационных центров. Простота метода позволяет применять зондовый способ измерения непосредственно на пластине без разделения на отдельные приборы и даже без металлических контактов, если площадки под ними легированы в достаточной степени. Это делает его незаменимым на промежуточных этапах производства.

**Методика эксперимента.** Вольт-амперные характеристики *p-n*-переходов, легированных золотом, измерялись на автоматизированном комплек-

се, построенном на основе приборов, пересылающих информацию в компьютер по каналу общего пользования. Ток измерялся пикоамперметром KEITHLEY 6485, напряжение – цифровым вольтметром В7-40; напряжение задавалось управляемым источником питания МОТЕСН. Таким образом, комплекс прост в изготовлении и наладке, использует типовые измерительные приборы с классом точности не хуже 0.01. (погрешность измерения напряжения вольтметра В7-40 не превосходит 0,03%) Шаг изменения напряжения прямого смещения составляет 0.02 В.

Измеренные вольт-амперные характеристики в целом изменяются по экспоненциальному закону:

$$I = I_c(U) \left[ \exp\left(\frac{eU}{\beta(U)kT}\right) - 1 \right], \quad (3.7.1)$$

где  $I_c(U)$  – ток насыщения,  $e$  – элементарный заряд,  $U$  – внешнее напряжение, приложенное к  $p$ - $n$ -переходу,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Экспоненциальная зависимость (3.7.1) имеет сложный вид, т. к. ток насыщения  $I_c(U)$ , определенный экстраполяцией ВАХ на различных ее участках, зависит от напряжения. Зависимость дифференциального показателя наклона диода  $\beta(U) = \frac{e}{kT} \left( \frac{d \ln I_r}{dU} \right)^{-1}$  от напряжения прямого смещения также имеет характерные особенности, указывающие на механизм рекомбинации через центры, расположенные в области пространственного заряда (рис. 3.18). В области напряжений прямого смещения 0.03–0.60 В данный показатель изменяется от 1 до 2, кроме того эта зависимость имеет два экстремума, указывающие на то, что в формирование ВАХ определяющую роль вносят два центра рекомбинации. Для этой области применимы алгоритмы обработки ВАХ, разработанные в работах [2,4-6], которые позволяют определять параметры центров рекомбинации. Ниже демонстрируется высокая точность предложенных методов на примере эталонной для кремния примеси – золота.

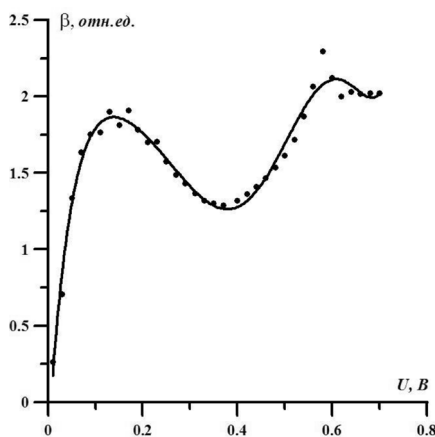


Рис. 3.18. Зависимость дифференциального показателя наклона от напряжения для двухзвездного центра.

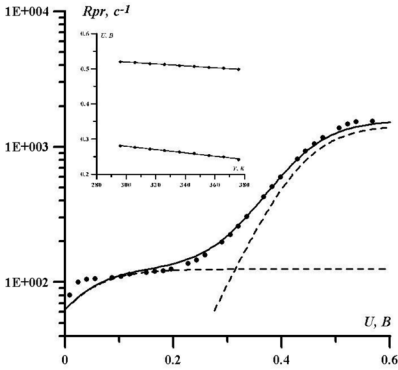


Рис. 3.19. Разделение приведенной скорости рекомбинации диода Si:Au на составляющие, где точки – экспериментальная кривая, сплошная линия – суммарная кривая, пунктирные линии – полочки, полученные в результате разложения. На вставке показана зависимость энергий активации процессов от температуры.

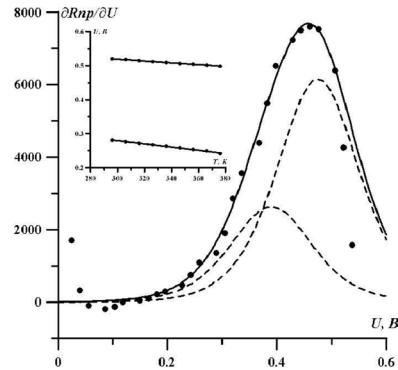


Рис. 3.20. Разделение производной приведенной скорости рекомбинации диода Si:Au на составляющие, где точки – экспериментальная кривая, сплошная линия – суммарная кривая, пунктирные линии – полочки, полученные в результате разложения. На вставке показана зависимость энергий активации процессов от температуры.

Методика обработки ВАХ приведена в предыдущих параграфах. Ниже представлены графики приведенной скорости рекомбинации и её производной.

Таблица 3.1.

Параметры рекомбинационных центров, вычисленные из  $R_{np}$

Процесс рекомбинации	1	2
$E_a$ , эВ	0.56	0.35
$c_n N_t$	138.45	2784
$c_p N_t$	381.99	1509.9
$\frac{c_n}{c_p}$	0.36	1.84

Вид экспериментальных кривых хорошо согласуется с экспериментальными результатами, приведенными в предыдущих параграфах. Кривые легко разделяются на два рекомбинационных центра, которые являются доминирующими для кремния, легированного золотом. Результаты вычислений приведены в табл. 3.1.

Таким образом, на эталонном для исследователей центре золота в кремнии апробированы инновационные методики диагностики и определения параметров глубоких центров.

Таблица 3.2.

Параметры рекомбинационных центров, вычисленные из  $\frac{\partial R_{np}(U)}{\partial U}$ .

Процесс рекомбинации	1	2
$E_a$ , эВ	0.42	0.37



**Заключение.** В данной главе получила дальнейшее развитие теория рекомбинации в области пространственного заряда полупроводниковых приборов. Разработана методика определения параметров центров рекомбинации, которая получила название рекомбинационная спектроскопия.

### Литература к главе 3.

1. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1 и т. 2. М.: Мир, 1984.
2. Булярский С. В., Грушко Н. С. Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М: МГУ, 1995, 400 с.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М: Наука, 1990, 688 с.
4. С. В. Булярский, Н. С. Грушко, А. И. Сомов, А. В. Лакалин. Рекомбинация в области пространственного заряда и ее влияние на коэффициент передачи биполярного транзистора. ФТП, 1997, т. 31, с. 1146–1150.
5. С. В. Булярский, Н. С. Грушко, А. В. Лакалин. Две методики определения энергии активации глубоких уровней из анализа тока рекомбинации в области пространственного заряда р-п-перехода. Заводская лаборатория. 1997, т. 63, с. 25–30.
6. С. В. Булярский, Н. С. Грушко, А. В. Лакалин. Дифференциальные методы определения параметров глубоких уровней по рекомбинационным токам р-п-перехода. ФТП, 1998, т. 32, с. 1193–1196.
7. С. В. Булярский, М. О. Воробьев, Н. С. Грушко, А. В. Лакалин. Определение параметров глубоких уровней по дифференциальным коэффициентам вольт-амперных характеристик. ЖТФ, 1999, № 5, с. 22–27.
8. С. В. Булярский, М. О. Воробьев, Н. С. Грушко, А. В. Лакалин. Рекомбинационная спектроскопия глубоких уровней в GaP-светодиодах. ФТП, 1999, т. 33, № 6, с. 733–727.
9. Sah Chih-Thfng, Noyce R. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics. Proc. IRE, 1957, v. 45, № 9, pp. 122–1243.
10. Shocley W., Read W. T. Statistics of the recombination of holes and electrons. Phys. Rev, 1952, Vol. 87, pp. 835–842.
11. Булярский С. В., Светухин В. В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск, УлГУ, 2002, 386 с.
12. Фистуль В. И. Атомы легирующей примеси в полупроводниках. М: Физматлит, 2004, 432 с.
13. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966, 192 с.

## Глава 4.

Булярский С. В.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ГЕНЕРАЦИОННО-РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ПАРАМЕТРОВ ИХ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

#### **4.1. Кинетические уравнения генерационно-рекомбинационных процессов.**

Емкостные измерения являются известными и хорошо зарекомендовавшими себя методами определения параметров глубоких центров [1-3]. Существует два основных метода проведения измерений. Первый метод носит название термостимулированной емкости (ТСЕ). Он состоит в изучении процессов эмиссии носителей заряда при нагреве образца с постоянной скоростью [1, 2]. Как правило, это делается путем измерения емкости области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводникового прибора. Перед измерением осуществляется неравновесное заполнение рекомбинационных центров (РЦ) и охлаждение образца до низкой температуры, которая исключает эмиссию носителей заряда. Обработка изменения емкости при эмиссии электронов и дырок в зависимости от температуры позволяет вычислить параметры рекомбинационных центров. Второй метод носит название метода нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) [3]. Его сущность состоит в измерении кинетики изменения емкости после импульсного заполнения РЦ. При этом применяется метод временных ворот, который упрощает процедуру определения параметров РЦ. Метод НСГУ подробно описан [3, 4] и отдельно анализироваться в данной монографии не будет. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Метод НСГУ позволяет проводить экспресс измерения, однако аппаратное оформление метода является достаточно сложным. Этот метод может реализовать только один способ заполнения ловушек, а именно инжекционное заполнение РЦ. Отметим также, что в процессе нагрева происходит не только эмиссия электронов и дырок, но и изменение состояния рекомбинационных центров. Эти изменения бывают двух типов. К первому типу относится переход ловушки из одного метастабильного состояния в другое, при этом ее электронная конфигурация и рекомбинационные параметры изменяются. Такие центры есть как в полупроводниках, так и полупроводниковых соединениях, в том числе и в кремнии [5, 6]. Ко второму типу относятся процессы распада комплексов дефектов в ОПЗ полупроводниковых приборов [2, 7]. Отмеченные изменения можно наблюдать только методами термостимулированной емкости (ТСЕ). Поэтому этот метод, который незаслуженно забыт и мало используется исследователями, будет рассмотрен более подробно. Более того, метод ТСЕ хорошо совмещается с методом фотоемкости (ФЕ),

а также позволяет создавать неравновесные заполнения ловушек неосновными носителями заряда. Поэтому НСГУ в основном позволяет изучать обмен с одной разрешенной зоной полупроводника, а метод ТСЕ – с обеими.

Задача определения параметров рекомбинационных центров в областях пространственного заряда полупроводниковых преобразователей сводится к определению кинетических коэффициентов, обмена их глубоко лежащих в запрещенной зоне полупроводника уровней с разрешенными зонами. Такая задача решается путем анализа реакции полупроводникового прибора на воздействие некоторого возбуждающего фактора, переводящего прибор из равновесного состояния в квазиравновесное. Для определения кинетических коэффициентов исследуют динамику изменения емкости или тока полупроводникового преобразователя.

В первом приближении можно рассматривать восемь кинетических коэффициентов, описывающих протекание генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда преобразователя. Термические кинетические коэффициенты определены в п. 2 главы 2. К этим определениям добавим понятие **сечения фотоионизации** ( $q_n$  или  $q_p$ , см<sup>2</sup>) – **эфф-фективная площадь взаимодействия фотона с центром рекомбинации, приводящая к захвату фотона и возбуждению электрона либо дырки**. Этот параметр вместе с потоком фотонов ( $J$ ) определяет темп оптической генерации  $g_n^o$ . Вероятность туннелирования ( $T$ ) определяется аналогично скорости термической эмиссии. Диаграмма электронных переходов при протекании генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда полупроводникового преобразователя представлена на рис. 4.1:

- захват электронов и дырок на РЦ (2.2.5):  $r_n^t = c_n n(N_t - n_t)$ ;  $r_p^t = c_p p n_t$ ;
- термоэлектронная эмиссия электронов и дырок с РЦ (2.2.4):  $g_n^t = e_n^t n_t$ ;  
 $g_p^t = e_p^t (N_t - n_t)$ ;
- фотогенерация электронов и дырок с РЦ  $g_n^o = J q_n n_t = e_n^o n_t$ ;  
 $g_p^o = J q_p (N_t - n_t) = e_p^o (N_t - n_t)$ ;
- туннелирование электронов и дырок с РЦ в разрешенные зоны полупроводника:  $g_n^T = T_n n_t$ ;  $g_p^T = T_p (N_t - n_t)$ .

Здесь  $N_t$  – это концентрация рекомбинационных центров;  $n_t$  – концентрация электронов на центрах рекомбинации;  $N_t - n_t$  – концентрации положительно заряженных донорных рекомбинационных центров. Для удобства будем рассматривать только донорные центры. Для акцепторных центров получаются аналогичные выражения.

На диаграмме рис. 4.1 представлены процессы, приводящие к перезарядке РЦ. Такие процессы, в отличие от переходов внутри центров, изменяют заряд и приводят к появлению дополнительных электронов и дырок, которые, в свою очередь, приводят к изменению емкости преобразователя и протеканию в нем электрического тока. Базовое уравнение, которое описывает процессы перезарядки простых двух зарядных РЦ, имеет вид:

$$\frac{dn_t}{dt} = C_1 N_t - C_2 n_t, \quad (4.1.1)$$

$$\begin{aligned}
 C_1 &= e_p^t + c_n n + Jq_p + T_p, \\
 C_2 &= e_p^t + e_n^t + c_n n + c_p (N_t - n_t) + J(q_n + q_p) + T_p + T_n.
 \end{aligned}
 \tag{4.1.2}$$

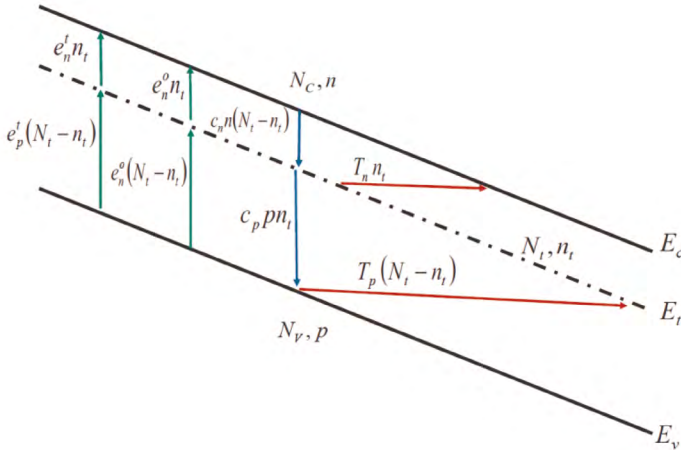


Рис. 4.1. Диаграмма электронных переходов при протекании генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда полупроводникового преобразователя.

Переходный процесс, соответствующий кинетическому уравнению (4.1.1), описывается формулой:

$$n_t(t) = A[1 - \exp(-C_2 t)]
 \tag{4.1.3}$$

где  $C_2 = \tau^{-1}$ ,  $\tau$  – постоянная времени переходного процесса;  $C_2$  определяется формулой (4.1.2).

Все методики определения параметров РЦ основаны на целенаправленном изменении условий проведения эксперимента таким образом, чтобы в кинетическое уравнение входило не более двух параметров.

Перезарядка РЦ приводит к изменению емкости области пространственного заряда. Выделим эти изменения в явном виде. Заметим, что для изменения параметров РЦ, как правило, используют резко асимметричные полупроводниковые структуры – барьеры Шоттки либо  $p$ - $n$ -переходы с одной сильно легированной областью. Будем считать, что это  $p$ -область. С учетом рекомбинационных центров в области пространственного заряда барьерную ёмкость можно определить формулой [1]:

$$C_B = S \sqrt{\frac{e \epsilon_0 \epsilon_s [N_D + (N_t - n_t)]}{2(V_D \pm U)}},
 \tag{4.1.4}$$

где  $S$  – площадь  $p$ - $n$ -перехода;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $\epsilon_s$  – статическая диэлектрическая постоянная полупроводника;  $N_D$  – концентрация мелких донорных центров в полупроводнике;  $V_D$  – диффузионный потенциал  $p$ - $n$ -перехода;  $U$  – напряжение смещения, приложенное к  $p$ - $n$ -переходу. Знак плюс выбирается при приложении обратного напряжения смещения, а знак минус – прямого.

Как правило, концентрация РЦ в области пространственного заряда меньше 10%, поэтому (4.1.4) можно разложить в ряд относительно изменения концентрации ионизированных ловушек. Получим формулу для связи кинетики изменения емкости ( $\Delta C_B(t)$ ) при отклонении от равновесия с кинетикой изменения концентрации электронов на РЦ ( $\Delta n_i(t)$ ):

$$\Delta n_i(t) = 2N_D \frac{\Delta C_B(t)}{C_{B0}}, \quad (4.1.5)$$

где  $C_{B0}$  – среднее значение барьерной емкости в ходе проведения эксперимента. Формула (4.1.5) инвариантна по отношению к моделям ионизации. Поэтому в дальнейшем будем исследовать кинетику изменения электронов на центрах рекомбинации. Связь этой величины с емкостью устанавливается (4.1.5).

## 4.2. Изотермическое определение параметров центров рекомбинации и его разновидность нестационарная спектроскопия глубоких уровней.

**4.2.1. Определение скорости термической эмиссии с донорного центра в полупроводнике  $n$ -типа.** Изотермический эксперимент осуществляется в последовательности, которая изображена на диаграмме рис. 4.2. Образец охлаждается до необходимой, постоянной в ходе эксперимента, температуры. Напряжение смещения в этом случае не прикладывается совсем ( $U=0$ ) либо подается короткий импульс прямого напряжения смещения. В первом случае РЦ заполняются только в квазинейтральной области, а во втором – во всей области  $n$ -типа. Затем прикладывается напряжение обратного смещения и измеряется кинетика изменения емкости:

$$\Delta n_i = N_i [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (4.2.1)$$

где  $\tau^{-1} = e'_n$ . Заметим, что за время порядка  $3\tau$ , центры полностью ионизируются и тогда

$$\Delta n_{\text{ex}} = N_i = 2N_D \frac{\Delta C_{\infty}}{C_{B0}}. \quad (4.2.2)$$

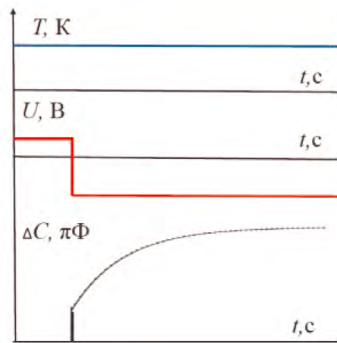


Рис. 4.2. Диаграмма последовательности действий для определения скорости эмиссии электронов в полупроводнике  $n$ -типа методом изотермической релаксации емкости.

Таким образом, этот метод позволяет определить концентрацию РЦ и величину скорости термической эмиссии при определенной температуре. Если данный эксперимент повторить при нескольких близких температурах с интервалом 2-5 К, то можно определить энергию термической активации и коэффициент захвата. Скорость термической эмиссии связана с этими величинами уравнением:

$$e_n^t = c_n N_c \exp(-E_{in} / kT) \quad (4.2.3)$$

где  $E_{in} = E_c - E_t$  – энергия термической активации для выброса электронов с рекомбинационного центра. Для определения указанных параметров строим график  $e_n^t = f(1/T)$  (рис. 4.3). В полулогарифмических координатах этот график представляет прямую линию, по наклону которой можно определить энергию активации, а затем по одной из точек графика – коэффициент захвата:

$$E_{in} = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left( \frac{e_n^t(T_1)}{e_n^t(T_2)} \right), \quad (4.2.4)$$

$$c_n = e_n^t(T_i) \exp(E_{in} / kT_i) / N_c(T_i), \quad i = 1, 2. \quad (4.2.5)$$

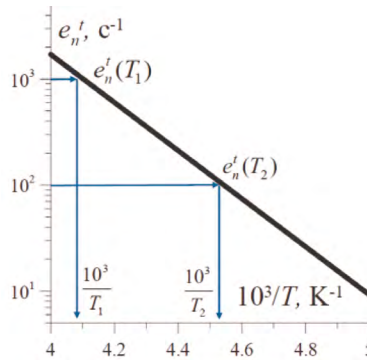


Рис. 4.3. Температурная зависимость скорости термической эмиссии.

**4.2.2. Разделение эмиссионных процессов на составляющие.** Часто экспериментально необходимо получить данные о свойствах двух центров с близкими кинетическими коэффициентами. В этом случае изменение емкости обусловлено двумя одновременно протекающими процессами, которые описываются формулой (4.2.1). Результат измерения обусловлен суперпозицией процессов, которые нуждаются в разделении. Если изотермическая релаксация ёмкости измерялась в течении  $t > 3\tau_{max}$ , где  $\tau_{max}$  – наибольшее время релаксации этих двух процессов, то экспериментальные кривые можно разделить графически (рис. 4.4).

С течением времени быстрый процесс затухает. Поэтому в области больших времен измерения остается только медленный процесс, который характеризуется  $\tau_{max}$ . Из этой области проводим прямую по экспериментальным точкам (кривая 1, рис. 4.4), которая аппроксимирует медленный процесс (прямая 2, рис. 4.4). Вычитаем 2 из 1, и получаем прямую 3 (рис. 4.4), которая

характеризует быстрый процесс релаксации. На рис. 4.4 показано, как определить эту величину. Постоянная времени релаксации имеет смысл (4.2.1) промежутка времени, в течении которого амплитуда релаксационного процесса уменьшается в 2.73 раза (величина основания натурального логарифма). На логарифмической оси эта величина равна 0.434. Проводим ординаты из соответствующих точек, параллельные оси абсцисс, до пересечения с прямой 2. Проектируем отрезок прямой 2, который отсекается ординатами на ось абсцисс. Находим постоянную времени процесса  $\tau_{max}$ . Аналогично поступаем для быстрого процесса.

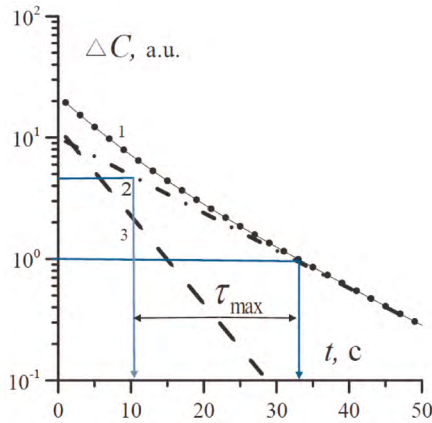


Рис. 4.4. Разделение близких кинетических процессов на составляющие.

#### 4.2.3. Вычисление распределения глубоких центров по координате.

Методом изотермической релаксации емкости можно найти распределение концентрации глубоких центров по координате. Для этого данный эксперимент необходимо повторять несколько раз. Проводим измерение первый раз, вначале поддерживая нулевое напряжение, а затем подавая напряжение обратного смещения. Ширина области пространственного заряда равна  $W = \epsilon_0 \epsilon_s S / C(U)$ ; тогда концентрация центров в интервале  $\Delta x$  будет определена как:

Затем увеличиваем напряжение обратного смещения на некоторую величину. Ширина  $\Delta x = W(U_1) - W(U_0) = \epsilon_0 \epsilon_s S \left[ \frac{1}{C(U_1)} - \frac{1}{C(U_0)} \right]$  области пространственного заряда увеличится. В этом случае находим концентрацию РЦ на следующем интервале. Повторяя эксперимент несколько раз, вычисляем распределение концентрации по координате.

**4.2.4. Определение скорости термической эмиссии с акцепторного центра в полупроводнике n-типа.** Для того, чтобы в полупроводнике n-типа определить скорость эмиссии дырок, надо видоизменить эксперимент. Есть два способа. Первый заключается в том, чтобы приложить напряжение прямого смещения  $U > V_D$ . В этом случае осуществляется режим высокой инжекции носителей заряда. Если коэффициент захвата дырок

на центр рекомбинации больше коэффициента захвата электронов, то центр заполнится дырками. Продолжив эксперимент по схеме, описанной выше, получим температурную зависимость скорости термической эмиссии дырок. При этом надо помнить, что в этом случае  $\tau^{-1} = e_n^t + e_p^t$ . Поэтому предварительно необходимо вычислить скорость термической эмиссии электронов. Это можно сделать, повторяя при одной температуре эксперимент дважды. Первый раз – не заполняя центры в области пространственного заряда, а только прикладывая напряжение обратного смещения, а второй раз – вначале применяя режим высокого уровня инжекции, а затем измеряя релаксацию емкости.

Второй способ более сложный, но более точный. Это применение дополнительного освещения. Схема эксперимента приведена на рис. 4.5.

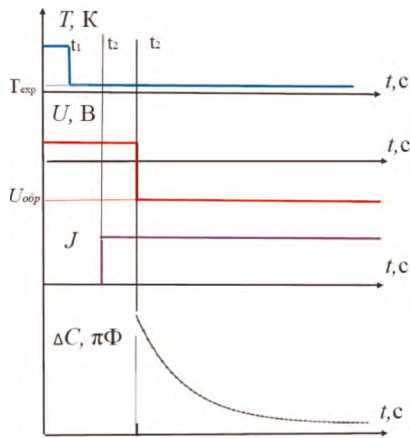


Рис. 4.5. Диаграмма последовательности действий для определения скорости эмиссии дырок в полупроводнике *n*-типа методом изотермической релаксации емкости.

В соответствии с рис. 4.5 эксперимент проводят в следующей последовательности: 1) Охлаждают образец до температуры проведения эксперимента (момент времени  $t_1$ ). 2) Включают свет. Энергия фотонов данного излучения должна быть такой, чтобы обеспечить эмиссию дырок на изучаемый уровень (момент времени  $t_2$ ). 3) Включают напряжение (момент времени  $t_3$ ) и измеряют релаксацию емкости. В ходе эксперимента емкость будет уменьшаться, т. к. термически будут выбрасываться дырки, имеющие положительный заряд. Далее обработка будет проводиться так же, как описано выше.

**4.2.5. Изотермическая генерация носителей заряда с многозарядного рекомбинационного центра.** Многозарядный центр может последовательно испускать несколько электронов либо дырок. Однако конкретный рекомбинационный центр, связанный с одним дефектом либо примесным атомом, может быть только в одном зарядовом состоянии. Электроны и дырки эмитируются с центра последовательно, поэтому может возникнуть ситуация, когда эмиссия с малой вероятностью с первого зарядового состояния ограничивает выброс электрона со второго.



Для того, чтобы понять глубже данную ситуацию, рассмотрим полупроводник  $p$ -типа. В нем есть рекомбинационный центр в нижней половине запрещенной зоны полупроводника, который при полном заполнении содержит 2 дырки и может их последовательно эмитировать одну за другой. Схема переходов и скорости термической эмиссии с этих зарядовых состояний приведены на рис. 4.6.

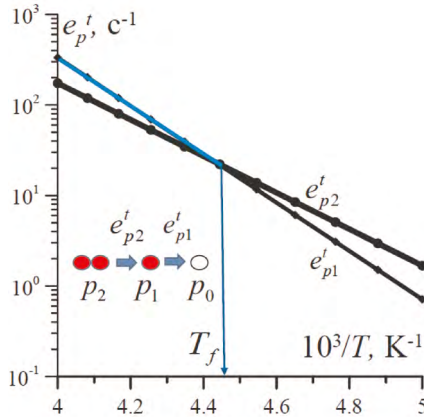


Рис. 4.6 Схема переходов и зависимость скорости термической эмиссии от температуры для трех зарядового акцептного центра.

Рассматриваем для определенности полупроводник  $p$ -типа. В качестве начальных условий выберем полное заполнение рекомбинационных центров дырками  $p_{20} = N_t$ ;  $p_{10} = p_{00} = 0$ . При некоторой температуре, достаточной для перехода дырки в валентную зону, начнется ионизация центров. Как правило, уровни с большим зарядовым состоянием имеют большую энергию активации. Наклон графика скорости термической эмиссии для такого состояния больше (рис. 4.6). В области низких температур происходит выброс дырок из этого состояния. Только после этого появляются состояния с одной дыркой. Следовательно, эмиссия дырок из состояния с двумя дырками обусловлена одним процессом, а эмиссия из состояния с одной дыркой – двумя процессами. Эта ситуация описывается кинетическими уравнениями:

$$\frac{dp_2}{dt} = -e_{p_2}^t p_2; \quad \frac{dp_1}{dt} = -e_{p_1}^t p_1 + e_{p_2}^t p_2. \quad (4.2.6)$$

При условии полного начального заполнения решение системы (4.2.6) имеет вид:

$$p_2(t) = N_t \exp(-e_{p_2}^t t), \quad (4.2.7)$$

$$p_1(t) = \frac{e_{p_2}^t}{e_{p_1}^t - e_{p_2}^t} N_t \exp(-e_{p_2}^t t). \quad (4.2.8)$$

В математике получилось так:  $p_1(t) = \frac{e_{p_2}^t}{e_{p_1}^t - e_{p_2}^t} N_t (\exp(-e_{p_2}^t t) - \exp(-e_{p_1}^t t))$ .

В области низких температур  $T < T_f$ , когда  $e'_{p2} > e'_{p1}$ , наблюдается эмиссия дырок из обоих зарядовых состояний. Соответственно, будут наблюдаться два процесса эмиссии, которые воспринимаются как ионизация двух независимых уровней:

$$p_2(t) = N_i \exp(-e'_{p2}t), \quad p_1(t) = N_i \exp(-e'_{p1}t). \quad (4.2.9)$$

В области высоких температур  $T < T_f$ , когда  $e'_{p2} > e'_{p1}$ , будет наблюдаться один процесс –  $p_2(t) = N_i \exp(-e'_{p2}t)$ ; появление более глубокого уровня будет лимитироваться медленным процессом. Экспериментально будет наблюдаться лишь один уровень. Уровень с большей энергией активации исчезнет. Эта часть графика скорости термической эмиссии выделена светлым цветом. Таким образом, многозарядность может оказывать влияние на результат изотермических экспериментов.

Экспериментальная проверка изложенной выше теоретической модели была выполнена на образцах GaP: Mn, полученных методом эпитаксиального наращивания. Для проведения емкостных измерений были изготовлены барьеры Au-GaP. Результаты определения скоростей термической эмиссии методом изотермической релаксации емкости приведены на рис. 4.6.

**4.2.6. Методика нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ).** Данная методика была предложена в работе [3] и, благодаря экспрессности метода, получила в 80-х годах большую популярность. Более подробно она изложена в работах [1, 4]. Алгоритм реализации метода заключается в следующем. Измеряются изотермические релаксации емкости в исследуемом интервале температур с шагом 1-2 градуса. На шкале времени выделяются «ворота», ограниченные двумя временными точками: меньшая  $t_1$ , большая  $t_2$ . Определяются величины изменения емкости в течении временных ворот от  $t_1$  до  $t_2$ . Получают колоколообразную кривую  $\Delta C = f(T)$ , которая описывается уравнением:

$$\Delta C = \Delta C_0 [\exp(-e'_n t_1) - \exp(-e'_n t_2)]. \quad (4.2.10)$$

Находим экстремум этой функции. Эта операция устанавливает связь между скоростью эмиссии при температуре, соответствующей максимуму кривой (4.2.8), и характерными временными точками:

$$e'_n = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{t_2}{t_1}. \quad (4.2.11)$$

Изменяя характерные времена можно находить скорость термической эмиссии в зависимости от температуры. Затем строится график скорости термической эмиссии, подобный приведенному на рис. 4.3 [3]. Энергия активации и коэффициент захвата находятся по формулам (4.2.4) и (4.2.5).

Согласно уравнению (4.2.3), скорость эмиссии очень мала для низких температур, и увеличивается с ростом температуры. На рис. 4.7 приведен пример измерения спектра НСГУ для ловушки неосновных носителей ( $\Delta C > 0$  при  $t=0$ ), которая заполняется в момент  $t=0$  инъекцией, вызванной приложением к прибору насыщающего импульса. Сигнал, связанный с изменением емкости, периодически повторяется. Кинетика данного процесса

приведена на рис. 4.7 справа. При измерениях устанавливаются временные параметры  $t_1$  и  $t_2$ , которые определяют окно, или длительность времени измерения сигнала. При низкой температуре скорость эмиссии мала, поэтому за время от  $t_1$  до  $t_2$  емкость измениться не успеваеат. Сигнал мал. При больших скоростях эмиссии, кинетика процесса завершается до наступления момента времени  $t_1$ . Сигнал вновь мал. При промежуточных температурах и скоростях эмиссии величина сигнала достигает максимума в соответствии с формулой (4.2.11).

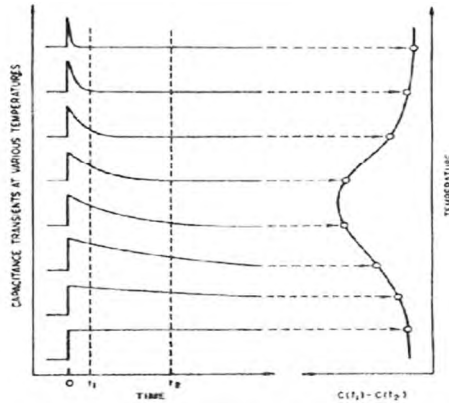


Рис. 4.7. Диаграмма метода нестационарной спектроскопии глубоких уровней.

Безусловно, выполнить метод НСГУ вручную очень трудоемко. Поэтому разработана аппаратура, которая исполняет его в автоматическом режиме. Пример достаточно простой установки приведен на рис. 4.8.

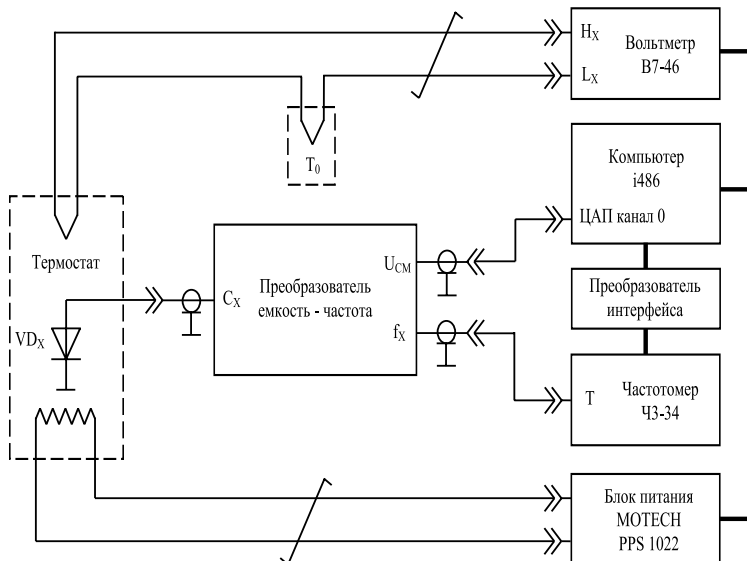


Рис. 4.8. Принципиальная схема спектрометра НСГУ.

В состав спектрометра нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ или DLTS) входит следующее оборудование (рис. 4.8): измеритель емкости генераторного типа; частотомер электронно-счетный вычислительный ЧЗ-34; вольтметр универсальный В7-46; управляемый источник питания PPS-1022; 10-разрядный высокоскоростной двухполярный цифроаналоговый преобразователь (ЦАП) с выходным напряжением от 0 до 10.24 В с шагом 0.01 В. Работа установки управляется компьютером.

В качестве источника смещения образца используется цифроаналоговый преобразователь; период колебаний измеряется с помощью частотомера ЧЗ-34. Исследуемый образец помещают в сосуд Дьюара, проводится операция калибровки измерителя емкости и устанавливается скорость нагрева образца, напряжения заполняющего и обедняющего импульсов смещения, а также длительность импульса заполнения. Затем установка переходит в режим автоматической работы.

Работа спектрометра DLTS происходит по следующему алгоритму. На исследуемый образец подается импульс напряжения прямого смещения, длительность которого задается при запуске измерительной системы. Это напряжение обеспечивает режим инжекции, в результате чего ловушки заполняются. После этого к образцу прикладывается обратное смещение и начинает измеряться емкость и время с момента подачи обратного смещения. Предполагается, что время измерения емкости достаточно мало, и поэтому изменением температуры за время изменения релаксации емкости пренебрегают. Обратное смещение приводит к опустошению ловушек и наблюдается кинетика изменения емкости. Сигнал емкости начинают измерять с момента времени  $t_1$  и заканчивают в момент  $t_2$ , измеряя при этом сигнал НСГУ, который затем обрабатывается.

Пример спектров НСГУ силового транзистора показан на рис. 4.9.

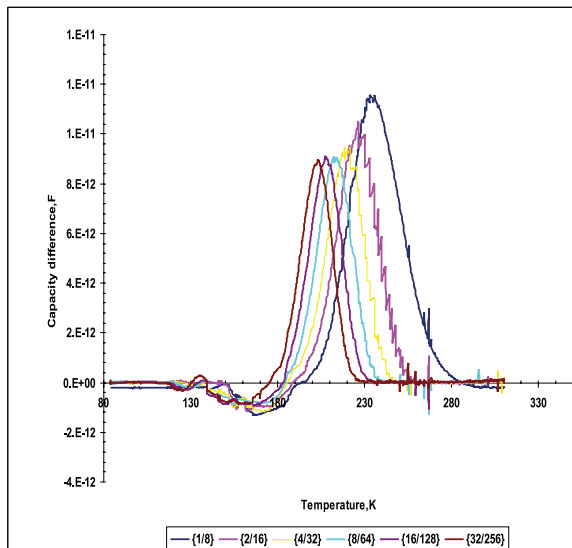


Рис. 4.9. Спектр НСГУ при различных параметрах  $t_1$  и  $t_2$ .

Временные ворота устанавливаются в десятые доли секунды. Каждое измерение изотермической релаксации длится примерно столько же. Из этого вытекают преимущества и недостатки метода.

К преимуществу относится скорость измерения. Установка автоматизирована, обработка результатов тоже. Поэтому быстро получаем параметры центров рекомбинации в ОПЗ полупроводника. На этом преимущества заканчиваются.

Недостатков гораздо больше:

– Аппаратура сложна, стоит дорого и её трудно налаживать. Правда современные мосты для измерения ёмкости сопрягаются с ЭВМ. Можно сбросить массив данных туда, а затем обработать.

– Короткие временные ворота приводят к тому, что измерения скорости эмиссии смещаются в область высоких температур. Как будет показано ниже, в силу электрон-фононного взаимодействия коэффициенты захвата достаточно сильно, даже экспоненциально, зависят от температуры. Это вносит систематическую ошибку в определение энергии активации. Будет измеряться величина, равная энергии активации центра плюс энергии активации роста коэффициента захвата.

– Нельзя определить концентрацию акцепторных центров в полупроводнике *n*-типа, а также донорных в полупроводнике *p*-типа.

– Нельзя определить распределение концентрации.

– Многозарядных центров НСГУ не заменяет.

Поэтому исследователь сам должен определять, что для него важно, и в соответствии с этим выбрать методику.

### 4.3. Термостимулированные эксперименты по определения параметров рекомбинационных центров.

**4.3.1. Методика эксперимента.** Метод термостимулированной емкости разработан в 70-х годах несколькими авторами, в том числе [2]. Обработка результатов измерений, сделанных этим методом, позволяющая разделять процессы на составляющие, разработана в [8]. Эта работа позднее развита для многозарядных центров [9].

Диаграмма, поясняющая последовательность осуществления термостимулированного эксперимента, приведена на рис. 4.10. Образец охлаждается до низкой температуры (момент времени  $t_1$ ). Эмиссионные процессы носителей заряда в разрешенные зоны полупроводника при этом замораживаются. В момент времени  $t_2$  тем или иным способом осуществляется создание неравновесной заселенности рекомбинационных центров (заполнение центров электронами либо дырками). В момент времени  $t_3$  начинается нагрев образца с постоянной скоростью. Как только температура образца достигает определенного значения, начинается эмиссия носителей заряда. Емкость образца изменяется. Температурная зависимость изменения емкости в определенном температурном диапазоне, связанная с перезарядкой того или иного РЦ, имеет вид плавной ступени, а ее производная является кривой с максимумом. Эти кривые являются диагностическими факторами, которые позволяет определять параметры центров рекомби-

нации. Измерения можно проводить на различных установках, например, представленной на рис. 4.8, либо на промышленных автоматических измерителях емкости.

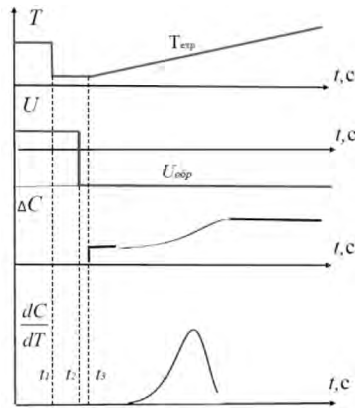


Рис. 4.10. Диаграмма проведения эксперимента по термостимулированной емкости.

Результат измерения методом ТСЕ зависит от условий предварительного заполнения ловушек.

*Заполнение ловушек только основными носителями заряда.* Это достигается при охлаждении образца без приложения к нему напряжения прямого смещения. В этом случае инжекция отсутствует, поэтому на ловушках находятся только основные носители заряда.

*Заполнение ловушек основными и неосновными носителями заряда.* Это достигается приложением к образцу прямого смещения с напряжением близким к диффузионному потенциалу. В этом случае ловушки захватывают как основные, так и неосновные инжектированные носители заряда.

*Заполнение ловушек только неосновными носителями заряда.* После охлаждения на образец подается напряжение обратного смещения и включается свет, который удаляет основные носители и оставляет на ловушках неосновные.

Преимущества при проведении экспериментов имеет второй и третий метод, т. к. позволяет отдельно определять параметры основных и неосновных носителей заряда.

Криостат с образцом охлаждается до температур жидкого азота. После достижения равновесия образцы нагреваются, например, с постоянной скоростью. В этом случае температура образцов изменяется линейно со временем  $T = T_0 + \beta t$ , где  $T_0$  – температура начала нагрева, которая выбирается, как правило, задолго до начала эмиссии носителей заряда с ловушек. Величина скорости нагрева образцов, как правило, выбирается от 0.03 до 0.2 К/с. Измерение термостимулированной емкости целесообразно проводить при более низких скоростях нагрева, чем измерение термостимулированного тока. Это связано с тем, что амплитуда термостимулированного тока тем больше, чем выше скорость нагрева. Высокие скорости нагрева в этом случае позволяют фиксировать меньшие концентрации. Разрешающая способность

метода термостимулированной емкости не зависит от скорости нагрева, однако при меньших скоростях легче обеспечить равномерность температуры вдоль образца.

По мере того, как образец нагревается, наблюдается термостимулированная эмиссия с центров рекомбинации. Кинетическое уравнения для термостимулированной эмиссии такое же, как для изотермической:

$$\frac{dn_t(t)}{dt} = -e_n^t n_t. \quad (4.3.1)$$

Однако для описания термостимулированной эмиссии при нагреве с постоянной скоростью процесса в формуле (4.3.1) необходимо от аргумента  $t$  (время) перейти к аргументу  $T$  (температура). Делая замену переменных, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn_t}{n_t} = -\frac{e_n^t}{\beta} dT, \quad (4.3.2)$$

Тогда при условии полного начального заполнения центров получаем:

$$\alpha \frac{dC}{dT} = j_{TCT} = ewN_e e_n^t \exp\left(-\int_0^T \frac{e_n^t}{\beta} dT\right), \quad (4.3.3)$$

где  $\beta$  – скорость нагрева образца,  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности между термостимулированным током и производной термостимулированной емкости.

Так как отношение энергии термической активации уровня к произведению постоянной Больцмана на абсолютную температуру изменяется в интервале 10–40, то интеграл в показателе экспоненты (4.3.3) можно аппроксимировать выражением:

$$\int_0^T e_n^t dT = \frac{kT^2}{E_m} e_n^t \left(1 + \frac{4kT}{E_m}\right). \quad (4.3.5)$$

Формула (4.3.3) достигает максимума при некоторой температуре  $T_m$ . Эта температура связана с коэффициентом захвата.

$$c_n = \frac{\beta E_t}{kT_m^2 N_c} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right). \quad (4.3.6)$$

Выражение (4.3.6) позволяет заменить в формуле для ТСЕ коэффициент захвата на температуру, при которой достигается максимум ТСЕ. Получаем формулу для термостимулированной емкости [1,8]:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = A \left(\frac{T}{T_m}\right)^2 \exp\left[\frac{E_T}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \exp\left\{1 - \left(\frac{T}{T_m}\right)^2 \exp\left[\frac{E_T}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]\right\}. \quad (4.3.7)$$

В уравнении (4.3.7) единственным параметром является энергия термической активации.

Рассмотрим определение энергии термической активации центров с помощью формулы (4.3.7). Вначале необходимо оценить значение энергии активации уровней, что можно сделать по формулам работы [1]:

$$E_T = \gamma k T_m^2; \quad \gamma = 0.12 K^{-1}; \quad E_T = \frac{(1.5 - 2)k T_m^2}{T_m - T_1}. \quad (4.3.8)$$

где  $T_1$  – меньшая из температур на полуспаде ТСЕ.

Затем в формуле (4.3.7) задают температуру максимума и амплитуду пика ТСЕ – А. Эти параметры выбирают по графику. После этого подбирают энергию Е. Если выбранная энергия больше, чем истинная, то кривая, вычисленная по (4.3.7), будет уже экспериментальной, если выбранная энергия меньше истинной, то расчетная кривая шире (4.3.7).

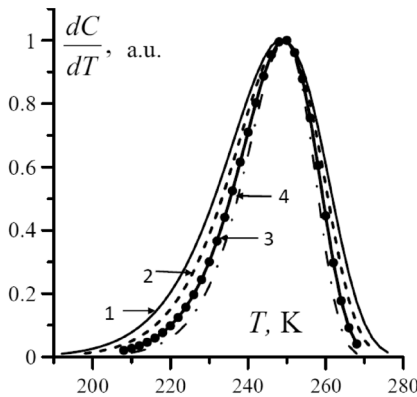


Рис. 4.11. Производная термостимулированной емкости кремниевого *p-n*-перехода с центром рекомбинации, имеющим энергию 0.52 эВ. Точки – эксперимент, сплошные кривые – моделирование по формуле (4.3.7). Энергии, выбранные при моделировании, эВ: 1 – 0.44; 2 – 0.48; 3 – 0.52; 4 – 0.6.

Результаты моделирования, которые приведены на рис. 4.11, показывают, что метод термостимулированной емкости позволяет определять энергии активации с точностью до  $\pm 0.03$  эВ.

На рис. 4.12 приведен пример разделения экспериментальных результатов на отдельные процессы термостимулированной эмиссии электронов с рекомбинационных центров.

Подбор энергий начинаем с ярко выраженного пика с температурой максимума 172 К. Энергия 0.42 эВ, подставленная в формулу (4.3.7) дает наилучшее согласие теории с экспериментом. Далее переходим во высокотемпературную область. Подбираем энергию для рекомбинационного центра, максимум которого лежит при  $T=251$  К. Наилучшее согласие эксперимента с вычислениями дает энергия 0.6 эВ. Вычитаем результат вычисления из экспериментальных данных. Теперь можно определить энергию активации пика, который лежит в более низкотемпературном диапазоне. Она оказалась равной 0.55 эВ. В низкотемпературной области разделяются два пика с энергиями активации 0.25 и 0.35 эВ.



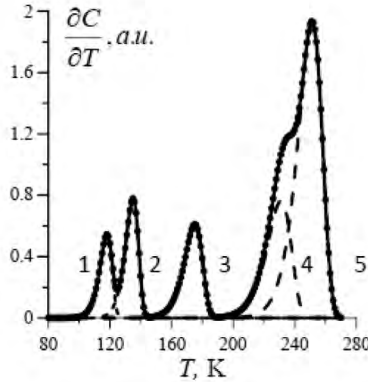


Рис. 4.12. Разделение экспериментальных результатов на отдельные процессы термостимулированной эмиссии электронов с рекомбинационных центров.

Концентрация глубоких центров определяется непосредственно по кривой термостимулированной емкости и вычисляется следующим образом:

$$N_t = \frac{2C(T_m)N_d}{C(T_{m1}) - C(T_1)}, \quad (4.3.9)$$

где  $T_{m1}$  – температура, при которой производная ТСЕ принимает минимальное значение в области больших температур;  $T_1$  – то же самое, но в области меньших температур;  $N_d$  – концентрация свободных носителей заряда, определенная емкостным методом.

Термостимулированные процессы (ТСЕ) с участием многозарядных центров протекают более сложно. Используя результаты п. 4.2, можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial T} = AewN_t e_{p1}' \left[ \exp\left(\frac{e_{p1}' k T^2}{\beta E_{1T}}\right) - e_{p1}' e_{p2}' (e_{p1}' - e_{p2}')^{-1} \exp\left(-\frac{e_{p1}' k T^2}{\beta E_{1T}}\right) + \right. \\ \left. + e_{p2}' \exp\left(-\frac{e_{p2}' k T^2}{\beta E_{2T}}\right) \right], \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

$\beta$  – скорость нагрева,  $E_{1,2}$  – энергии уровней,  $A$  – амплитуда процесса.

Первое и третье слагаемые такие же, как и в случае, если бы уровни ионизовались независимо друг от друга. Второе слагаемое характеризует переход одного зарядового состояния в другое. Вклад этого слагаемого тем больше, чем ближе энергии термической активации и температуры максимумов кривой ТСЕ. Процессы ионизации будут независимыми, если вторым членом можно пренебречь. Для этого должно выполняться неравенство:

$$\frac{c_{p2}}{c_{p1}} \exp\left(\frac{E_{1T} - E_{2T}}{kT}\right) + \exp\left[\frac{kT^2}{\beta} \left(\frac{e_{p2}'}{E_{2T}} - \frac{e_{p1}'}{E_{1T}}\right)\right] \gg 10. \quad (4.3.11)$$

Область температур, в которой критерий (4.3.11) выполняется, зависит не только от параметров уровней, но и от скорости нагрева образца.

Погрешность, связанную с пренебрежением процессом перезарядки, можно оценить по выражению:

$$\Delta E = kT \ln \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{kT^2}{\beta} \left( \frac{e'_{p2}}{E_{2T}} - \frac{e'_{p1}}{E_{1T}} \right) \right] \right\}. \quad (4.3.12)$$

В приведенном примере она составляет 10%.

В формуле (4.3.10) достаточно приравнять  $e'_{p2} = 0$ , чтобы получить выражение термостимулированного тока и емкости для однозарядного центра:

$$J_{ТСТ} = AewN_i e'_{p1} \left( -\frac{e'_{p1} k T^2}{\beta E_{pT}} \right) = B \frac{dC}{dT}, \quad (4.3.13)$$

где  $B$  – константа. Это подтверждает достоверность (4.3.10).

Чувствительность емкостных методов обнаружения глубоких уровней определяется минимальным относительным изменением барьерной емкости, которую можно зарегистрировать с помощью установки, имеющейся в распоряжении экспериментатора. В связи с этим конструкция установки должна обеспечивать высокую стабильность постоянного обратного напряжения смещения, прикладываемого к переходу.

При больших обратных смещениях относительное приращение емкости ( $\Delta C/C$ ) и напряжения ( $\Delta U/U$ ) пропорциональны друг другу. Для относительного изменения емкости в  $10^{-4}$  необходимо, чтобы относительное изменение напряжения, вызванное нестабильностью источника питания, не превышало  $10^{-5}$ . Тем самым накладываются достаточно жесткие ограничения на выбор источника питания. Для измерения относительных изменений емкости порядка  $10^{-4}$  необходимо стабилизировать температуру с точностью, превышающей 0.1 К. Сложная система термостабилизации требуется только тогда, когда используется классический метод изотермической релаксации емкости. При современных методах обработки результатов измерений достаточно обычной инерционности термостата.

Установка для измерения термостимулированной емкости. Методика эксперимента. Для измерения термостимулированной емкости была разработана установка, структурная схема которой представлена на рис. 4.13. Образец крепился к толстой металлической пластине, которая помещалась в цилиндрическую металлическую камеру. Поверх камеры была намотана обмотка нагревателя из нихромовой проволоки. В непосредственной близости от образца устанавливался датчик температуры, роль которого играла медь-константановая термопара. Нагреватель был подключен к блоку питания через контактную группу электромагнитного реле, питающегося от одного канала двухканального блока питания РРЕ-3323. Второй канал этого блока питания использовался для подачи смещения на образец. Измерение емкости производилось резонансным методом, измерителем частоты служил частотомер Ч4-34, для управления которым было разработано специальное устройство сопряжения для подключения его к параллельному порту ЭВМ. Разработанная установка была полностью автоматизирована. Написанное программное обеспечение позволяет измерять кривую термостимулированной емкости при поддержании постоянной скорости нагрева

образца в процессе всего эксперимента, что значительно упрощает математическую обработку результатов.

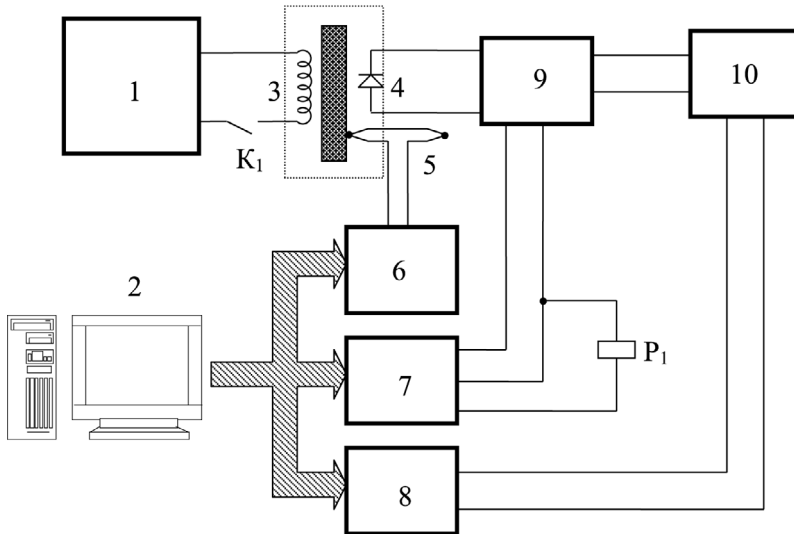


Рис. 4.13. Структурная схема установки для измерения спектров термостимулированной емкости. 1 – источник питания нагревателя; 2 – ЭВМ; 3 – спираль нагревателя; 4 – исследуемый образец; 5 – медь-константановая термопара; 6 – вольтметр В7-46; 7 – источник питания РРЕ-3323; 8 – блок сопряжения частотомера Ч4-34 с ЭВМ; 9 – высокочастотный генератор; 10 – частотомер Ч4-34;  $P_1$  – обмотка электромагнитного реле;  $K_1$  – ее контактная группа.

Эксперимент проводился следующим образом: к образцу, находящемуся при комнатной температуре, прикладывали напряжение прямого смещения, величина которого превышала 1 В. Образец охлаждали до температуры 80 К при неизменном напряжении смещения. После охлаждения полярность напряжения изменяли на обратную (эксперимент проводился при обратных смещениях 0.50 В, 0.75 В, 1.00 В, 1.50 В, 2.00 В). Затем образец нагревался с постоянной скоростью  $\beta = 0.06 \text{ K c}^{-1}$ . Разрешающая способность метода термостимулированной емкости не зависит от скорости нагрева, однако при меньших скоростях легче обеспечить равномерность температуры внутри образца.

#### 4.4. Измерение полевой зависимости скорости эмиссии дырок с глубокого уровня комплекса $V_{Ga}S_{As}$ в GaAs.

На данных структурах исследовались полевые зависимости скорости термической эмиссии дырок с глубокого уровня, создаваемого комплексом  $V_{Ga}S_{As}$ . Данные измерения проводились на установке для измерения фотоемкости, описанной выше. Фотовозбуждение центров осуществлялась с помощью светодиодов АЛ-106, излучающих в ИК области с максимумом на длине волны  $\lambda = 914 \text{ нм}$  ( $h\nu = 1.36 \text{ эВ}$ , что примерно соответствует максимуму спектра поглощения центра  $V_{Ga}S_{As}$ ). В то же время излучение светоди-

ода не возбуждало переходы зона–зона. Измерялись кинетики фотоемкости как при включении, так и при выключении света.

Анализ результатов измерения опирался на простое кинетическое уравнение, которое в случае отсутствия захвата электронов и дырок принимает вид [1]:

$$\frac{dn_t}{dt} = -(Jq_n + e_n)n_t + (Jq_p + e_p)(N_t - n_t), \quad (4.4.1)$$

где  $J$  – поток фотонов в ОПЗ,  $q_{n(p)}$  – сечения фотоионизации электронов и дырок,  $e_{n(p)}$  – скорости эмиссии электронов и дырок с уровня. Скорость эмиссии включает комбинацию всех термополевых процессов. Отсюда постоянная времени процесса падения емкости при отключении света:

$$\tau^{-1} = e_n + e_p. \quad (4.4.2)$$

Учитывая то, что уровень расположен ближе к валентной зоне и энергетические расстояния до зон составляют более  $10kT$ , можно считать, что перезарядка уровня при выключении света целиком определяется эмиссией дырок, и характеризуется постоянной процесса  $\tau^{-1} = e_p$ .

Эксперимент повторялся при различных напряжениях обратного смещения, что позволило построить полевые зависимости скорости термической эмиссии. Типичные зависимости скорости эмиссии от квадрата поля в ОПЗ приведены на рис. 4.14. Таким образом, методом кинетики релаксации емкости ОПЗ диодов Шоттки Ni-GaAs при выключении света были измерены полевые зависимости скорости эмиссии дырок с глубокого уровня комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ .

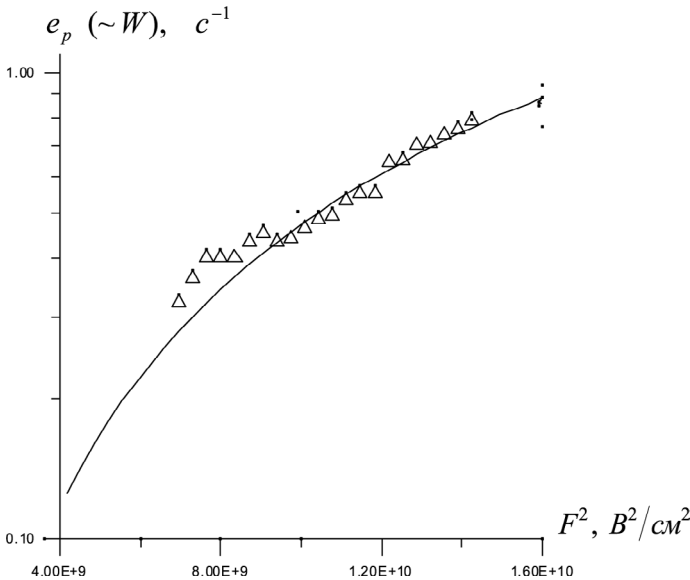


Рис. 4.14. Экспериментальная (треугольники) и теоретическая (сплошная линия) полевые зависимости вероятности перехода дырки с глубокого уровня, соответствующего основному состоянию центра  $V_{Ga}S_{As}$  на локальное состояние вблизи потолка валентной зоны.

## 4.5. Измерение сечений фотоионизации электронов на примере рекомбинационного центра комплекса $V_{Ga}S_{As}$ в GaAs.

Экспериментальные спектры сечения фотоионизации глубоких центров можно экспериментально определить путем измерения кинетики перезарядки глубоких уровней под действием освещения в области пространственного заряда диода Шоттки. Этот метод обладает более высокой чувствительностью по сравнению с обычными методами оптического поглощения. Такими преимуществами являются: возможность измерения малых коэффициентов поглощения до  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; возможность измерения коэффициентов поглощения в широкой области спектра, включая область фундаментальной полосы поглощения; возможность измерения коэффициентов поглощения в присутствии сильных электрических полей. При этом процессы поглощения, не приводящие к изменению заряда ОПЗ, например, поглощения свободными носителями, не влияют на результат измерения. Генерация пар «электрон-дырка» косвенно воздействуют на результаты измерений через захваты свободных носителей заряда на глубокие центры, но это влияние можно учесть.

Установка для измерения изображена на рис. 4.15. В качестве источника света использовалась инфракрасная лампа. Предварительно был измерен спектр этой лампы. В качестве фотоприемника использовался термоэлемент РТН-30С (радиационный термоэлемент, напыленный). Работа термоэлемента основана на преобразовании энергии потока излучения, падающего на приемную площадку термоэлемента, в термо-ЭДС, пропорциональную величине потока излучения. Полученный на выводах термоэлемента электрический сигнал подавался на вход инструментального усилителя, и выходной сигнал регистрировался цифровым вольтметром. Изменение мощности излучения в различных участках спектра учитывалась при расчетах.

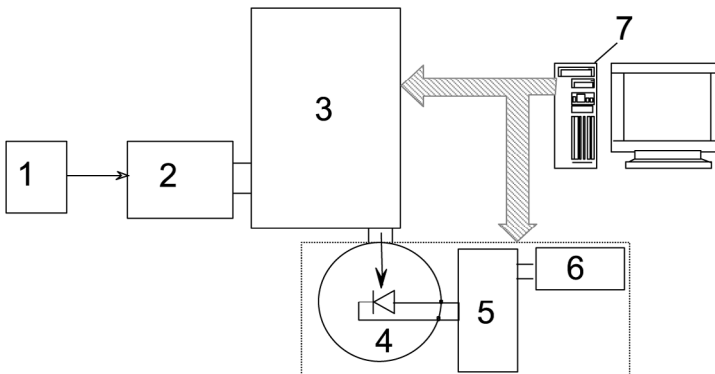


Рис. 4.15. Структурная схема измерительной установки для измерения спектров сечений фотоионизации:

1 – источник света; 2 – система фокусирующих зеркал; 3 – монохроматор; 4 – криостат с образцом; 5 – частотомер; 6 – блок питания; 7 – компьютер.

Для выделения монохроматического излучения использовался монохроматор МДР-23У. Фокусировка источника света на щель монохроматора осуществлялась с помощью зеркал. Сферическое и плоское зеркала системы фокусировки света проецировали изображение его источника на входную щель монохроматора с увеличением  $k = 1.8$ . Дополнительно перед входной щелью монохроматора был установлен светофильтр для срезания высших порядков спектра, налагающихся на рабочую область. Для управления МДР-23У и съемом информации был создан контроллер для установки в ЭВМ типа IBM-PC.

Для проведения эксперимента при температурах ниже комнатной использовался металлический криостат. Образец был установлен внутри криостата на толстой медной пластине, которая была закреплена на охлаждаемой поверхности криостата. Крепление обеспечивало хороший теплопроводящий контакт между пластиной и криостатом. Контроль температуры проводился при помощи термопары, закрепленной на все той же пластине. Образец был установлен внутри криостата так, что поверхность с барьером находилась перпендикулярно падающему свету. Охлаждение криостата производилось жидким азотом.

Анализ результатов измерений опирался на простое кинетическое уравнение, которое в случае отсутствия захвата электронов и дырок в поле области пространственного заряда принимает вид [1.2]:

$$\frac{dn_t}{dt} = -(Jq_n + e_n)n_t + (Jq_p + e_p)(N_t - n_t), \quad (4.5.1)$$

где  $J$  – поток фотонов в ОПЗ,  $q_{n(p)}$  – сечение фотоионизации электронов (дырок),  $e_{n(p)}$  – скорость эмиссии электронов (дырок) с уровня,  $N_t$  – концентрация комплексов,  $n_t$  – концентрация электронов на комплексах. Скорость эмиссии включает комбинацию всех термопольевых процессов. Отсюда постоянная времени процесса падения емкости при отключении света  $\tau_{\text{выкл}}^{-1} = e_n + e_p + J(q_n + q_p)$ .

Учитывая, что уровень расположен ближе к валентной зоне и энергетические расстояния до зон составляют более  $10kT$ , можно считать, что перезарядка уровня при выключении света целиком определяется эмиссией дырок и постоянной процесса  $\tau_{\text{выкл}}^{-1} = e_p$ , а при включении –  $\tau_{\text{выкл}}^{-1} = e_p + Jq_n$ . Таким образом, получаем выражение для скорости оптической эмиссии:

$$e_n^o = Jq_n = (\tau_{\text{вкл}}^{-1} - \tau_{\text{выкл}}^{-1})^{-1}. \quad (4.5.2)$$

и, далее, для сечения фотоионизации:

$$q_n = e_n^o / J = (\tau_{\text{вкл}}^{-1} - \tau_{\text{выкл}}^{-1})^{-1} J^{-1}. \quad (4.5.3)$$

Исследование поведения кинетических коэффициентов в сильных электрических полях требует создания структур с областью пространственного заряда. С целью реализации данного метода на пластинах GaAs:S путем электрохимического осаждения никеля были изготовлены контакты Ni:GaAs.

Омический контакт был получен путем нанесения на пластины GaAs индия и последующего его вжигания в вакууме при температуре  $\sim 300\div 400$  К в течение 20–30 мин. Для этого использовался вакуумный пост ВУП5, в котором находилась печь. Контроль температуры осуществлялся с помощью хромель-копелевой термопары. После этого пластины прошли три этапа технологической подготовки к осаждению металла:

– Обработка в парах трихлорэтилена, травление в смеси  $5H_3PO_4:1HF:1HNO_3$  в течение 10 с при комнатной температуре, промывка в холодном буферном травителе (70 мл 49%  $HF$ , 150 г  $NH_4F$  и 250 мл деионизованной воды).

– Обезжиривание в смеси толуола и метилового спирта (1:2), обработка в травителе  $3H_2SO_4:1H_2O_2:1H_2O$  в течение 5–10 с при температуре 40–50°C, промывка в этиловом спирте.

– Обезжиривание в смеси толуола и метилового спирта (1:2), обработка в бромистом метаноле ( $Br_2 - CH_3OH$ ) в течение 5–10 с при температуре 40–50°C, промывка в этиловом спирте.

Далее поверхность пластин, за исключением площадки полупроводника размером  $1.5\times 1.5$  мм, была покрыта химически стойким лаком и просушена.

Перед электролизом процесс травления повторялся. Затем пластины были опущены в емкость с электролитом. В качестве электролита был выбран раствор  $NiCl_2$  в деионизованной воде в концентрации 300 г/литр. Для снятия возможной окисной пленки в раствор было добавлено немного  $H_2SO_4$  концентрации 20–30 г/литр. Процесс электролиза проводился при 50°C в течении 1–4 минут, при токе 20 мА/см<sup>2</sup>.

Были исследованы электрические характеристики данных поверхностно-барьерных структур и установлено, что значения высоты потенциального барьера контакта металл-полупроводник  $\phi_b$ , полученные из емкостных измерений, лежали в интервале 1.00–1.03 эВ. Эти результаты совпадают с  $\phi_b$ , рассчитанной из вольт-амперных характеристик с точностью до 0.02 эВ. Таким образом, контакты являлись барьерами Шоттки с высотой потенциального барьера  $1.01\pm 0.03$  эВ.

Эксперимент по определению сечений фотоионизации рекомбинационных центров проводился следующим образом. При нескольких фиксированных напряжениях обратного смещения, прикладываемого к образцу, измерялись временные зависимости изменения емкости ОПЗ образца при выключении и при включении монохроматического освещения с энергиями фотонов в диапазоне от 1.27 до 1.46 эВ. Измерения проделывались с шагом 0.1 эВ. В течение эксперимента температура образца колебалась в интервале от 98 до 101 К.

По наклону этих кривых в полулогарифмическом масштабе определялись постоянные времени процесса при включении и выключении света ( $\tau_{\text{вкл}}^{-1}$  и  $\tau_{\text{выкл}}^{-1}$ ), а далее по формулам (4.5.2) и (4.5.3) – скорость оптической эмиссии и сечение фотоионизации электрона.

Типичные временные зависимости емкости для нескольких значений энергии падающих квантов света представлены на рис. 4.16. На рис. 4.17 эти зависимости представлены в полулогарифмическом масштабе.

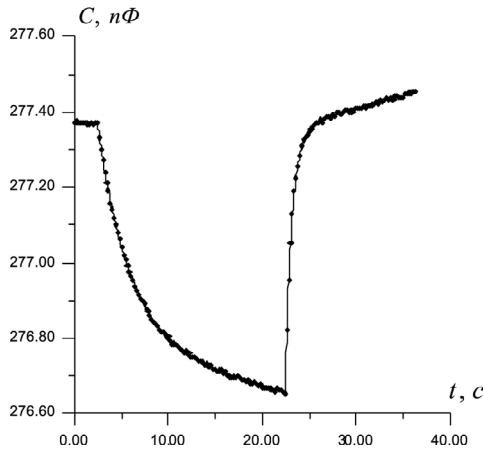


Рис. 4.16. Экспериментальная зависимость кинетики фотоемкости при энергии квантов падающего света:  $h\nu = 1.43 \text{ эВ}$ .

Полученные таким образом спектральные зависимости сечения фотоионизации электронов на глубоком центре, создаваемом комплексом  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ , при пяти различных фиксированных полях в ОПЗ исследуемых барьеров представлены на рис. 4.18. Изменение интенсивности падающего на образец света учитывалась и проводилась нормировка на эту величину. Поэтому в дальнейшем можно считать  $J$  постоянным множителем.

Таким образом, методом кинетики релаксации емкости ОПЗ диодов Шоттки Ni-GaAs при включении и выключении света, были измерены полевые и спектральные зависимости сечения фотоионизации электронов на глубоком центре, создаваемом комплексом  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ .

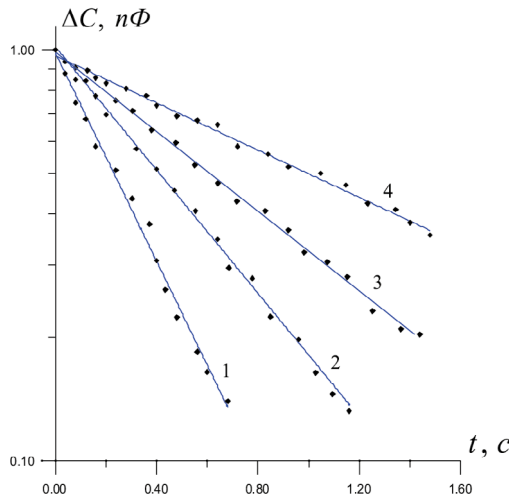


Рис. 4.17. Экспериментальные зависимости логарифма изменения емкости от времени после включения света при частотах падающих фотонов: 1 –  $h\nu = 1.43 \text{ эВ}$ ; 2 –  $h\nu = 1.40 \text{ эВ}$ ; 3 –  $h\nu = 1.37 \text{ эВ}$ ; 4 –  $h\nu = 1.33 \text{ эВ}$ , аппроксимированные прямыми линиями.



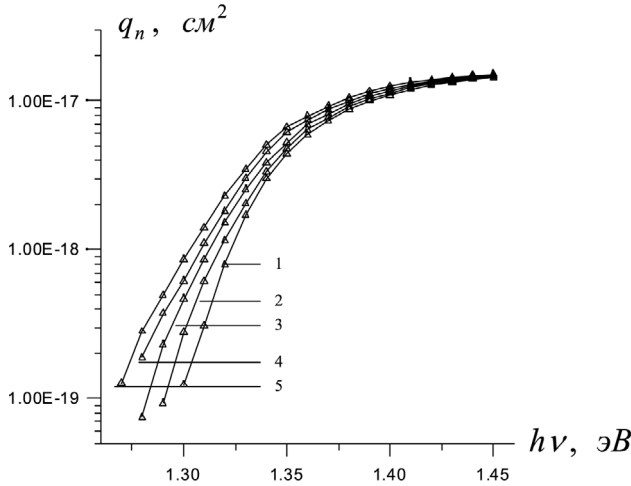


Рис. 4.18. Спектры сечений фотоионизации электрона на глубоком уровне комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  при различных напряженностях электрического поля в ОПЗ, В/см: 1 –  $8.3 \cdot 10^4$ , 2 –  $8.8 \cdot 10^4$ , 3 –  $9.5 \cdot 10^4$ , 4 –  $1.05 \cdot 10^5$ , 5 –  $1.1 \cdot 10^5$ .

#### 4.6. Расчет форм-функции полосы поглощения комплекса $V_{Ga}S_{As}$ из экспериментальных спектров сечения фотоионизации.

Величина  $W_{abs}(h\nu)$ , стоящая в левой части уравнения (2.5.6), по смыслу есть не что иное, как скорость оптической эмиссии  $e_n^o = Jq_n$ , где  $q_n$  – сечение фотоионизации, а  $J$  – поток фотонов в полупроводнике. Следовательно, измеренные нами зависимости сечения фотоионизации электронов рекомбинационного центра комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  описываются выражением:

$$q_n(h\nu) = G_0 \int_{h\nu-\Delta}^{h\nu} \sqrt{h\nu - \varepsilon} f_{abs}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.6.1)$$

Для нахождения  $f_{abs}(h\nu)$  необходимо решить уравнение (4.6.1), которое является интегральным уравнением Фредгольма первого рода. Это уравнение решается относительно  $h\nu$  с помощью интегрального преобразования Римана-Лиувилля:

$$f(h\nu) = \frac{4}{G_0} \frac{d}{dh\nu} \left\{ \int_{-\infty}^{h\nu} \frac{q_n'(\xi) d\xi}{\sqrt{h\nu - \xi}} \right\} = \frac{4}{G_0} D^{1/2} \{q_n'(h\nu)\}, \quad (4.6.2)$$

где  $D^{1/2}$  – производная степени 1/2 [10]. Однако задача его решения является некорректной по причине нарушения устойчивости решения. Это означает, что даже очень малые ошибки в левой части  $q_n(h\nu)$ , которые присутствуют наверняка и связаны с погрешностями измерения и расчетов, могут приводить к большим ошибкам в решении. Такие задачи решаются с помощью методов регуляризации [11], в основе которых лежит понятие регуляризующего алгоритма.

Искомые форм-функции были найдены с помощью метода регуляризации Тихонова 0-го порядка, согласно которому задача была сведена к решению системы линейных уравнений:

$$\alpha f_{abs}(h\nu) + \int_a^b k(h\nu, s) f_{abs}(s) ds = w(h\nu), \quad a \leq h\nu \leq b, \quad (4.6.3)$$

где  $k(h\nu, s) = \int_c^d K(t, h\nu) K(t, s) dt$ ,  $w(h\nu) = \int_c^d K(t, h\nu) W_{abs}(t) dt$ ,  $K(x, y) = \begin{cases} \sqrt{x-y}, & \text{при } x > y, \\ 0, & \text{при } x < y \end{cases}$

$a$ ,  $c$  и  $b$ ,  $d$  – соответственно нижняя и верхняя энергетические границы диапазона измеренных спектров скорости фотоионизации Подборочный параметр  $\alpha$  для спектров менялся в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Полученные таким образом зависимости  $f(h\nu)$ , описанные полиномами восьмой степени и нормированные на единицу, приведены на рис. 4.19.

Эти зависимости позволяют рассчитывать параметры электрон-фонноного взаимодействия, которые, как будет показано ниже, существенным образом могут влиять на результаты вычисления величины обратного тока. Учет электрон-фонноного взаимодействия позволяет существенным образом приблизить результаты расчета к экспериментам. Приведенные зависимости и выражение для вероятности электронно-колебательного перехода в виде свертки форм-функции оптического перехода и чисто электронного перехода дают еще одну важную возможность непосредственно расчета вероятности перехода простым численным интегрированием.

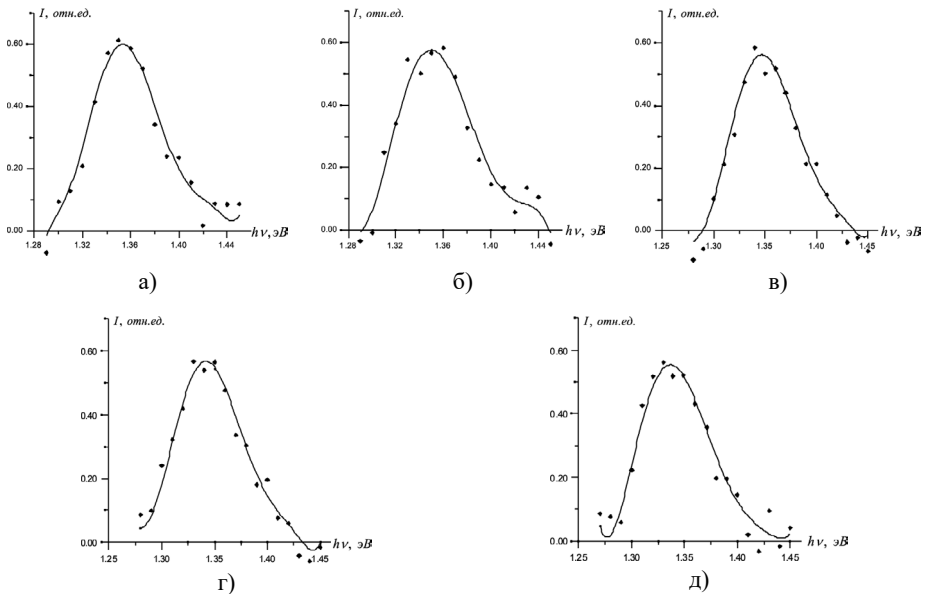


Рис. 4.19. Форм-функции оптического перехода с поглощением, рассчитанные из экспериментального спектра скорости оптической эмиссии при разных полях  $F$ , В/см, в ОПЗ диода Ni-GaAs методом Тихонова при параметре  $\alpha$  – точки; форм-функция, рассчитанная по методу Тихонова, описанная полиномом восьмой степени (сплошная линия): а)  $F = 8.3 \cdot 10^4$ ,  $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$ ; б)  $F = 8.8 \cdot 10^4$ ,  $\alpha = 8.5 \cdot 10^{-4}$ ; в)  $F = 9.5 \cdot 10^4$ ,  $\alpha = 1 \cdot 10^{-5}$ ; г)  $F = 1.05 \cdot 10^5$ ,  $\alpha = 6 \cdot 10^{-4}$ ; д)  $F = 1.1 \cdot 10^5$ ,  $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$ .

#### 4.7. Расчет форм-функции излучения для комплекса $V_{Ga}S_{As}$ в GaAs из экспериментальной полосы люминесценции.

Согласно работам [1, 12, 13], если известен спектр излучения электронного перехода, то можно вычислить его форм-функцию по формуле:

$$f(\varepsilon) = I(\varepsilon) / M_0 \varepsilon^4 \quad (4.7.1)$$

Здесь  $I(\varepsilon)$  – интенсивность люминесценции,  $\varepsilon$  – энергия фотона,  $M_0$  – нулевой момент полосы излучения, пропорциональный силе осциллятора  $M_0 = \int I(\varepsilon) d\varepsilon$ .

Согласно [33], края полос излучения (как и поглощения) хорошо описываются функциями Гаусса. Поэтому мы можем аппроксимировать длинноволновое и коротковолновое крыло спектров люминесценции данными функциями и затем экстраполировать их в область длин волн, где спектр искажается шумами. Исправленные таким образом кривые для GaAs:S изображены на рис. 4.20. Исправление позволяет более точно вычислять моменты высокого порядка. Аналогичные измерения были выполнены для центров  $V_{Ga}Sn_{As}$  и  $V_{Ga}Te_{As}$ .

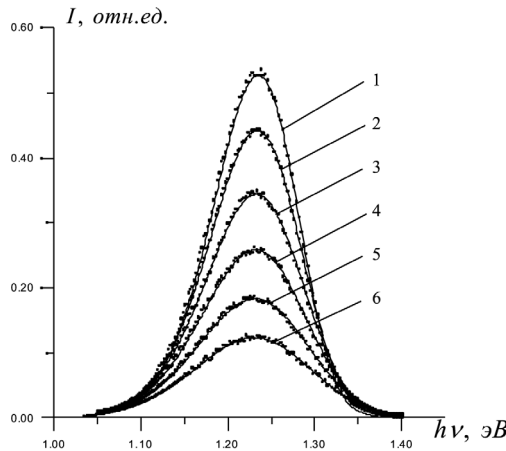


Рис. 4.20. Спектры полос фотолюминесценции GaAs:S с концентрацией серы  $1.5 \cdot 10^{18} / \text{см}^3$  при температурах: 1 – 100К, 2 – 120К, 3 – 140К, 4 – 160К, 5 – 180К, 6 – 200К, полученные после продления краев экспериментальных кривых функциями Гаусса.

Таким образом, экспериментально измеренные полосы излучения в GaAs можно интерпретировать как излучение комплексов вакансии галлия – донорная примесь. Вычисленные форм-функции оптических переходов необходимы для дальнейшего анализа. Полученные таким образом форм-функции оптических переходов можно использовать непосредственно для вычисления вероятности поглощения данной ловушкой. Эти вычисления можно сделать с использованием формулы (2.5.6). Для учета влияния электрического поля на оптические переходы можно воспользоваться формулой Виноградова (2.5.7). Расчет вероятности туннельных переходов с учетом электрического поля будет рассмотрен ниже.

Для ряда вычислений необходимо знать параметры электрон-фононного взаимодействия. Для их определения также можно использовать форм-функцию оптического перехода, полученную выше. Форм-функция оптического перехода включает в себе важную информацию об электронном строении многотомных систем, и задача состоит в том, чтобы, правильно выбрав характеристики спектра и параметры строения, установить однозначное соответствие между ними.

В 1960 г. М. Лэкс [14] впервые предложил метод моментов как средство описания различных квантовых систем. Но особенно эффективным метод моментов является при описании контуров сплошных спектральных полос, лишенных дискретной структуры. Формулы метода моментов имеют широкие границы применимости, т. к. они непосредственно основаны на адиабатическом приближении. Структура электронно-колебательной полосы может быть как непрерывной, так и дискретной, а распределение систем в исходном состоянии – не обязательно равновесным [84–86]. Также отмечается [82], что применение формулы для моментов не ограничивается только адиабатическим приближением.

Момент  $M_n$  порядка  $n$  функции распределения  $f(\nu)$ , вычисленный относительно начала координат, определяется интегралом:

$$M_n = \int \nu^n f(\nu) d\nu,$$

где интегрирование происходит по всей области изменения  $\nu$ . Моменты, вычисленные по этой формуле, называются начальными, т. е. взятыми относительно начала координат. Момент нулевого порядка – площадь фигуры, ограниченной функцией  $f(\nu)$  и осью абсцисс. Если  $f(\nu)$  – форм-функция оптического перехода, то нулевой момент пропорционален силе осциллятора оптического перехода. Момент первого порядка определяет координату центра тяжести фигуры:

$$\nu_s = \frac{M_1}{M_0}. \quad (4.7.2)$$

Моменты, вычисленные относительно координаты  $\nu_s$ , называются центральными. Через начальные их можно вычислить по формуле:

$$\langle M_n \rangle = \sum_{i=0}^n (-1)^i \binom{n}{i} \left( \frac{M_1}{M_0} \right)^i M_{n-i}. \quad (4.7.3)$$

Для первых центральных моментов имеем:

$$\begin{aligned} \langle M_0 \rangle &= M_0, \\ \langle M_1 \rangle &= 0, \\ \langle M_2 \rangle &= M_2 - M_1^2 / M_0, \\ \langle M_3 \rangle &= M_3 - 3M_1M_2 / M_0 + 2M_1^3 / M_0^2. \end{aligned} \quad (4.7.4)$$

Второй центральный момент характеризует дисперсию функции  $f(\nu)$ , а третий – асимметрию.

Из экспериментальных форм-функций первые моменты были получены графическим интегрированием. В таб. 4.1 приведены значения первых трех центральных моментов полос излучения комплексов  $V_{Ga}S_{As}$  и  $V_{Ga}Sn_{Ga}$  при различных температурах, полученные методом графического интегрирования по формулам:

$$M_0 = \sum_{i=0}^n \frac{1}{2} (\alpha_{i+1} + \alpha_i) \Delta \nu, \quad M_1 = \sum_{i=0}^n \Delta \nu (v_{i+1} \alpha_{i+1} + v_i \alpha_i),$$

$$M_2 = \sum_{i=0}^n \Delta \nu (v_{i+1}^{(2)} \alpha_{i+1} + v_i^{(2)} \alpha_i), \quad M_3 = \sum_{i=0}^n \Delta \nu (v_{i+1}^{(3)} \alpha_{i+1} + v_i^{(3)} \alpha_i).$$

Таблица 4.1.

**Моменты форм-функций комплексов на основе вакансии галлия.**

	$T, (K)$	100	120	140	160	180	200
$V_{Ga}S_{As}$	$M_1$	1.217	1.216	1.215	1.214	1.213	1.213
	$\langle M_2 \rangle$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$
	$\langle M_3 \rangle$	$-4.1 \cdot 10^{-5}$	$-3.3 \cdot 10^{-5}$	$-3.1 \cdot 10^{-5}$	$-1.7 \cdot 10^{-5}$	$-8.0 \cdot 10^{-6}$	$-4.4 \cdot 10^{-7}$
$V_{Ga}Sn_{Ga}$	$M_1$	1.197	1.196	1.195	1.194	1.194	1.193
	$\langle M_2 \rangle$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$
	$\langle M_3 \rangle$	$-2.5 \cdot 10^{-5}$	$-2.2 \cdot 10^{-5}$	$-1.7 \cdot 10^{-5}$	$-1.8 \cdot 10^{-5}$	$-1.3 \cdot 10^{-5}$	$-9.6 \cdot 10^{-6}$

Сравнение с экспериментом можно проводить исходя из решения обратной задачи: построить кривую  $f(\nu)$  по ее моментам. Для точного восстановления кривой необходимо знать все ее моменты. В настоящее время известны условия решения этой задачи [13]. В случае распределения, которое приближается к гауссовому, для этого достаточно иметь несколько первых моментов. Целесообразно воспользоваться формулой Эджворта [10]: в соответствии с ней конструирование ведется на основе гауссовой кривой и ее производных, которые табулированы:

$$f(\nu) = M_0 \sigma^{-1} \left[ \varphi(\xi) - \frac{\gamma_1}{3} \varphi^{(3)}(\xi) + \frac{\gamma_2}{4} \varphi^{(4)}(\xi) + \frac{10\gamma_1}{6} \varphi^{(6)}(\xi) + \dots \right], \quad (4.7.6)$$

где  $\xi = (\nu - \nu_s) / \sigma$ ,  $\sigma^2 = \langle M_2 \rangle / M_0$ ,  $\varphi(\xi) = (2\pi)^{-1/2} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$ ,  $\gamma_1 = \langle M_3 \rangle \sqrt{M_0} / \langle M_2 \rangle^{3/2}$ ,  $\gamma_2 = \langle M_4 \rangle M_0 / \langle M_2 \rangle^2 - 3$ .

Первый член формулы дает гауссову кривую. Второй член придает  $f(\nu)$  некоторую асимметрию, величина которой зависит через  $\gamma_1$  от  $\langle M_3 \rangle$ . Третий и четвертый члены уточняют  $f(\nu)$  около максимума и на крыльях. На рис. 4.21 в качестве примера приведена экспериментальная форм-функция полосы излучения комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  при 100К и форм-функция излучения, восстановленная с помощью формул Эджворта. Видно, что расхождения между кривыми небольшие и вряд ли превышают погрешность эксперимента.

Как уже было отмечено, благодаря близости контура поглощения к гауссовой кривой несколько ее первых моментов дают столько же информации о полосе, как и применяемые обычно положения максимума, полуширина

и т. д. Определение моментов для экспериментально полученной кривой не сложнее, чем определение используемых традиционно параметров; никаких трудностей, по существу, здесь не возникает. Вместе с тем, теоретическое вычисление моментов спектральной кривой значительно проще, чем вычисление самой кривой или ее обычно используемых характеристик.

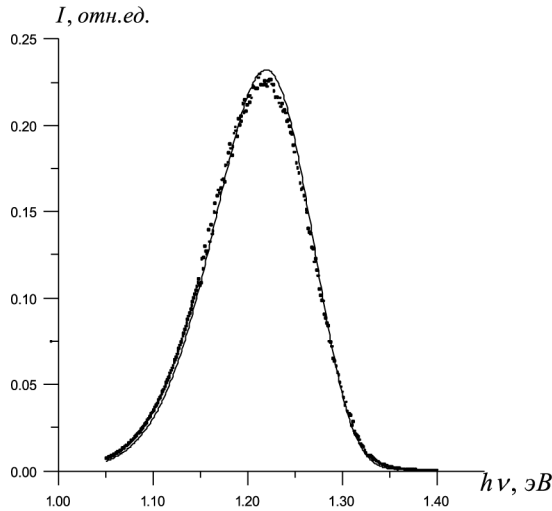


Рис. 4.21. Экспериментальная форм-функция полосы излучения комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  при 100К (точки) и форм-функция излучения, восстановленная с помощью формул Эджворта (сплошная линия).

В [10] в рамках однокоординатной модели, в однокоординатном приближении получены выражения, связывающие первые моменты полос излучения с параметрами модели.

$$M_1 = E_0 - S\hbar\omega. \quad (4.7.7)$$

Для второго и третьего моментов получены выражения:

$$\begin{aligned} \langle M_2 \rangle &= 4\pi^2 S(\hbar\omega)^2 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right), \\ \langle M_3 \rangle &= -8\pi^3 S(\hbar\omega)^3. \end{aligned} \quad (4.7.8)$$

Согласно (4.7.7) и (4.7.8), первый и третий моменты не зависят от температуры; существенно зависит от температуры только второй момент. Соответствие экспериментальных моментов такому температурному поведению (рис. 4.22) свидетельствует о возможности описания исследуемых систем в рамках однокоординатной модели.

Обратим внимание на таб. 4.1. Кроме ожидаемого возрастания второго центрального момента с увеличением температуры, наблюдаются изменения первого и третьего моментов (хотя температурную зависимость третьего момента можно списать на погрешность аппроксимации краев полос гауссианами).

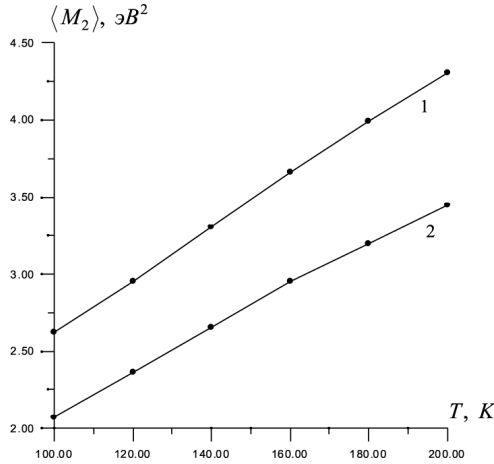


Рис. 4.22. Зависимость второго центрального момента форм-функции полосы излучения комплекса  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$  (1) и  $V_{\text{Ga}}S_{\text{Sn}}$  (2) от температуры.

Таким образом, исследование экспериментальных оптических полос излучательных комплексов в GaAs в широком температурном диапазоне методом моментов, и использование уравнений их связи с параметрами процессов излучательной рекомбинации позволяют сделать вывод о том, что выбранная однокоординатная модель в принципе объясняет температурное поведение только второго момента форм-функции полосы излучения. Для описания температурных зависимостей первого и третьего моментов рассмотрим более общую модель.

#### 4.8. Расчет форм-функции полосы поглощения комплекса $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ из форм-функции полосы его излучения.

Анализ спектров излучения комплекса  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ , проделанный в разделе 4.7, показал, что поведение моментов форм-функции полосы излучения при различных температурах хорошо описывается зависимостями, рассчитанными в однокоординатном приближении. Этот факт позволяет использовать некоторые параметры однокоординатной модели для построения форм-функции полосы поглощения.

В таб. 4.1 приведены параметры электрон-фононного взаимодействия комплекса  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$  в GaAs. Подставим их в систему уравнений (4.7.6) и найдем моменты форм-функции полосы поглощения комплекса  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$ . Саму же форм-функцию полосы поглощения можно восстановить с помощью ряда Эджворта. Полученная таким образом форм-функция полосы поглощения, а также экспериментальная форм-функция полосы излучения изображены на рис. 4.23. На рисунке отмечены энергии фотонов, соответствующие максимумам полос, что позволяет наглядно оценить стоковые потери  $E_{CT} \approx 0.125 \text{ эВ}$ . Как и ожидалось, это ни сколько не противоречит теоретическому значению в параметрах однокоординатной модели  $E_{CT} \approx S(\hbar\omega_g + \hbar\omega_u)$ .

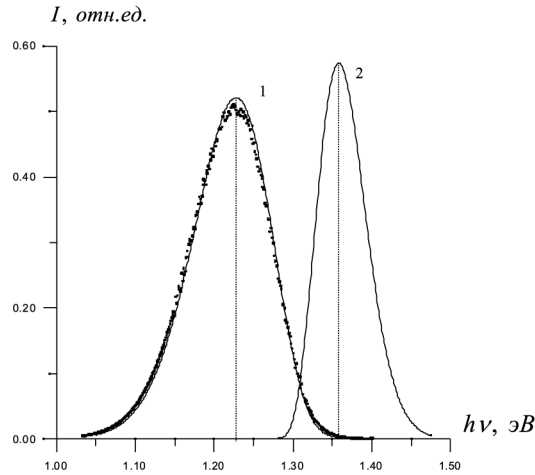


Рис. 4.23. Экспериментальная форм-функция полосы излучения комплекса  $V_{Ga}-S_{As}$  – точки; форм-функция излучения, восстановленная с помощью формул Эджворта – сплошная линия 1; форм-функция поглощения, восстановленная с помощью формул Эджворта – сплошная линия 2.

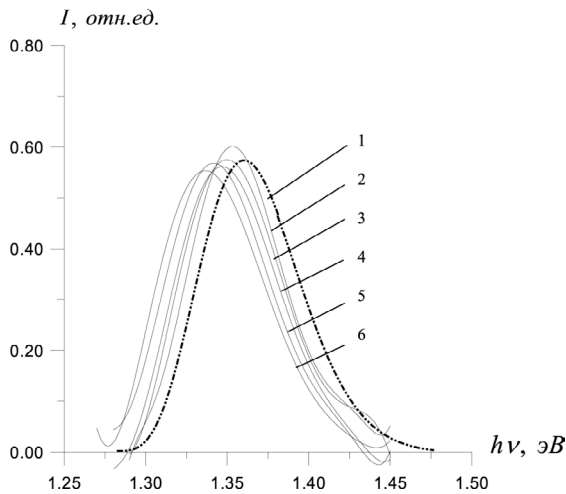


Рис. 4.24. Форм-функция оптической полосы поглощения комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ , восстановленная с помощью формул Эджворта (1); форм-функции оптических переходов с поглощением, рассчитанные из экспериментальных спектров сечений фотоионизации и описанные полиномами восьмой степени при различных полях в ОПЗ: 2 –  $8.3 \cdot 10^4$  В/см, 3 –  $8.8 \cdot 10^4$  В/см, 4 –  $9.5 \cdot 10^4$  В/см, 5 –  $1.05 \cdot 10^5$  В/см, 6 –  $1.1 \cdot 10^5$  В/см.

Для сравнения изобразим все полученные кривые  $f_{abs}(h\nu)$  в одной координатной плоскости (рис. 4.24). Полученная последней форм-функция оптической полосы поглощения комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ , восстановленная из полосы излучения с помощью параметров однокоординатной модели и формул Эджворта (далее  $f_{abs}^0(h\nu)$ ), изображена штриховой линией; сплошными линиями изображены форм-функции оптических полос поглощения, расчи-



танные из экспериментальных спектров сечений фотоионизации методом Тихонова и описанные полиномами восьмой степени при пяти различных полях (далее  $f_{abs}^F(h\nu)$ ).

Сопоставление результатов, приведенных на рис. 4.24, позволяет сделать вывод о равенстве полуширин функций  $f(h\nu)$ , полученных из спектров сечения фотоионизации и рассчитанных из формы полосы излучения. О систематических погрешностях этой и других кривых судить трудно, но тот факт, что кривые  $f_{abs}^F(h\nu)$  очень близки по форме, говорит о соответствии их истинной форм-функции перехода с поглощением и, в свою очередь, с  $f_{abs}^0(h\nu)$ .

Проведем коррекцию кривых  $f_{abs}^F(h\nu)$ . Для этого сделаем следующее: 1) выберем участки на коротковолновых и длинноволновых крыльях форм-функций, соответствующие интервалу интенсивности от 0.15 до 0.30 (см. рис. 4.21); 2) аппроксимируем эти участки функциям Гаусса; 3) экстраполируем их в область длин волн, где имеются искажения, вызванные неточностью метода Тихонова; 4) рассчитаем первые моменты функций  $f_{abs}^F(h\nu)$  и  $f_{abs}^0(h\nu)$ . Эти моменты приведены в таб. 4.2.

Таблица 4.2.

**Моменты форм-функции поглощения света  
при различных напряженностях электрического поля.**

	$f_{abs}^0(h\nu)$	$f_{abs}^F(h\nu)$ при напряженности поля				
		$8.3 \cdot 10^4$ В/см	$8.8 \cdot 10^4$ В/см	$9.5 \cdot 10^4$ В/см	$1.05 \cdot 10^5$ В/см	$1.1 \cdot 10^5$ В/см
$M_1$	1.3658	1.3567	1.3534	1.3504	1.3449	1.3409
$\langle M_2 \rangle$	$9.476 \cdot 10^{-4}$	$9.434 \cdot 10^{-4}$	$9.300 \cdot 10^{-4}$	$9.187 \cdot 10^{-4}$	$9.894 \cdot 10^{-4}$	$9.549 \cdot 10^{-4}$
$\langle M_3 \rangle$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$1.165 \cdot 10^{-5}$	$1.066 \cdot 10^{-5}$	$8.849 \cdot 10^{-6}$	$9.11 \cdot 10^{-6}$	$8.706 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что форм-функции оптических переходов, и, следовательно, их моменты несут в себе информацию об электронно-колебательном взаимодействии в системе, а именно о взаимном расположении адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний дефекта.

Обратимся к таб. 4.2. Видно, что с ростом напряженности электрического поля происходит уменьшение первого момента (рис. 4.25). Второй момент можно считать неизменным. Этот факт позволяет сделать предположение, что в электрическом поле происходит сближение адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний дефекта вдоль оси энергий на некоторую величину

$$\Delta E(F) = E_0(0) - E_0(F), \quad (4.8.1)$$

где  $E_0(0)$  – энергия чисто электронного перехода при нулевом электрическом поле,  $E_0(F)$  – энергия чисто электронного перехода при электрическом поле с напряженностью  $F$ .

Из равенства вторых моментов можно судить, что при этом не происходит никаких изменений кривизны потенциалов (третий момент полос рассматривать не будем, т. к. он описывает поведение кривых на краях, где велика погрешность нашей аппроксимации). Таким образом, учитывая вы-

ражение (4.7.7) и (4.7.8) можно записать для энергии смещения адиабатических потенциалов (рис. 4.25):

$$\Delta E(F) = M_1(0) - M_1(F). \quad (4.8.2)$$

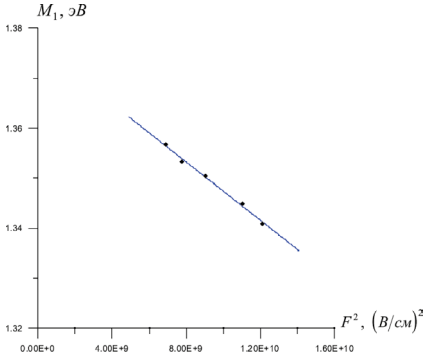


Рис. 4.25. Зависимость первого момента функции  $f_{abs}^F(h\nu)$  от квадрата напряженности поля.

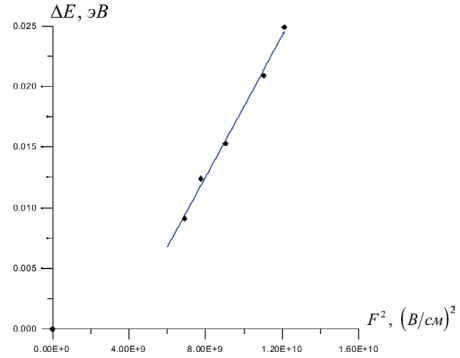


Рис. 4.26. Зависимость энергии смещения адиабатических потенциалов комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  от квадрата напряженности поля.

В качестве первого момента форм-функции  $f_{abs}^F(h\nu)$  при нулевом поле  $M1(0)$  можно взять значение первого момента функции  $f_{abs}^0(h\nu)$ . Зависимость  $\Delta E = f(F^2)$  при данных значениях представлена на рис. 4.26. На рис. 4.27 изображены деформации адиабатических потенциалов в электрическом поле, наглядно иллюстрирующие сделанные выводы.

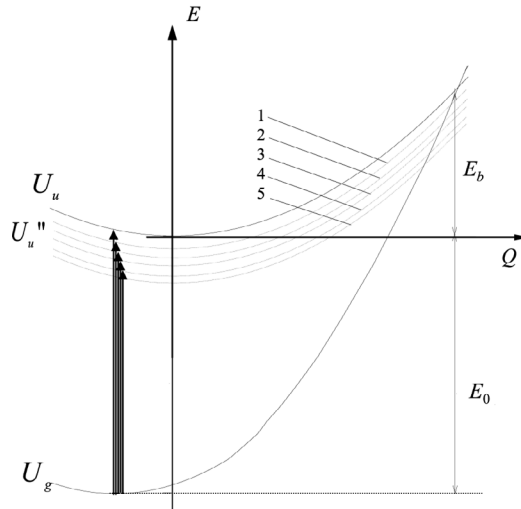


Рис. 4.27. Конфигурационно-координатная диаграмма дефекта в кристалле, иллюстрирующая искажения адиабатических потенциалов в электрическом поле. Здесь  $U_g$  – адиабатический потенциал основного состояния,  $U_u$  – адиабатический потенциал возбужденного состояния вне поля,  $U_u''$  (линии 1, 2, 3, 4, 5) – адиабатические потенциалы возбужденного состояния в поле (при напряженности  $F$ , причем  $F_5 > F_4 > F_3 > F_2 > F_1 > 0$ ).

Таким образом, произведен расчет форм-функции оптической полосы поглощения комплекса  $V_{\text{Ga}}S_{\text{As}}$  в GaAs из экспериментальных спектров сечений фотоионизации методом Тихонова и из полосы излучения с помощью параметров однокоординатной модели и формул Эджворта. Анализ результатов показал полное соответствие формы полученных разными способами форм-функций. Сделан вывод о том, что в электрическом поле происходит сближение адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний исследуемого центра.

## 4.9. Определение параметров электрон-фононного взаимодействия.

### Построение конфигурационно-координатных диаграмм.

В работах [1, 12, 13] в однокоординатном двухосцилляторном приближении проведен теоретический расчет распределения интенсивностей в спектральных полосах при электронно-колебательных переходах. Не приводя всех рассуждений, запишем окончательные результаты, показывающие связь оптических полос с параметрами однокоординатной модели:

$$M_1 = \int f(Q, T) W(Q) dQ,$$

$$M_2 = \int f(Q, T) W^2(Q) dQ, \quad (4.9.1)$$

$$M_3 = \int f(Q, T) \left\{ W^3(Q) + \sum_{j=1}^L \frac{\hbar}{4\pi} \frac{1}{m_j} \left( \frac{dW(Q)}{dQ_j} \right) \right\} dQ,$$

где  $W(Q)$  – разность между адиабатическими потенциалами конечного и исходного состояний.

Формулы (4.9.1) описывают общий случай. В однокоординатном приближении для адиабатических потенциалов, записанных в виде:

$$U_g = \frac{1}{2} \hbar \omega_g Q^2 \quad (4.9.2)$$

$$U_u = E_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_u (Q - Q_x)^2$$

(где  $U_g, U_u$  – потенциальные энергии основного и возбужденного состояний,  $Q$  – текущее значение конфигурационной координаты,  $\hbar \omega_u$  – энергия фонона, описывающая адиабатический потенциал возбужденного состояния,  $\hbar \omega_g$  – энергия фонона, описывающая адиабатический потенциал основного состояния,  $E_0$  – энергия чисто электронного перехода), получаем следующие выражения, которые связывают моменты с параметрами конфигурационно-координатной диаграммы:

$$\begin{aligned}
 M_0 &= 1, \quad M_1 = E_0 + S\hbar\omega_u + \frac{k\tau_u}{2} \left( \frac{\omega_u^2}{\omega_g^2} - 1 \right), \\
 \langle M_2 \rangle &= \frac{k\tau_g}{2} \left[ \frac{4\pi\omega_u^2 S}{\omega_g^2} + k\tau_g \left( \frac{\omega_u^2}{\omega_g^2} - 1 \right)^2 \right], \\
 \langle M_3 \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \left[ 2\hbar\omega_u^3 S + k\tau_g \omega_g^2 \left( \frac{\omega_u^2}{\omega_g^2} - 1 \right) \right] + \frac{3}{2} (k\tau_g)^2 \frac{4\hbar\omega_u^3 S}{\omega_g^2} \left( \frac{\omega_u^2}{\omega_g^2} - 1 \right) + \\
 &\quad + \left[ k\tau_g \left( \frac{\omega_u^2}{\omega_g^2} - 1 \right) \right]^3,
 \end{aligned} \tag{4.9.3}$$

где  $k\tau_g = \frac{1}{2}\hbar\omega_g \coth(\hbar\omega_g/2kT)$ ,  $E_0 = E_2 - E_1$ ,  $\omega_u$  – частота фонона, описывающая адиабатический потенциал возбужденного состояния,  $\omega_g$  – частота фонона для основного состояния,  $S$  – фактор Хуана и Рис [1].

Формулы (4.9.3) получены для полосы поглощения. Моменты для полосы излучения можно получить, если переставить местами индексы  $g$  и  $u$ , а также изменить знак  $M_1$  и  $\langle M_3 \rangle$  [1]:

$$\begin{aligned}
 M_0 &= 1, \quad M_1 = -E_0 - S\hbar\omega_g - \frac{k\tau_u}{2} \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right), \\
 \langle M_2 \rangle &= \frac{k\tau_u}{2} \left[ \frac{4\hbar\omega_g^3 S}{\omega_u^2} + k\tau_u \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right)^2 \right], \\
 \langle M_3 \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2} \left[ 2\hbar\omega_g^3 S + k\tau_u \omega_u^2 \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right) \right]^2 - \frac{3}{2} (k\tau_u)^2 \frac{4\hbar\omega_g^3 S}{\omega_u^2} \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right) + \\
 &\quad - \left[ k\tau_u \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right) \right]^3,
 \end{aligned} \tag{4.9.4}$$

где  $k\tau_u = \frac{1}{2}\hbar\omega_u \coth(\hbar\omega_u/2kT)$ .

Потенциальные кривые конфигурационно-координатной диаграммы при этом следует представить в системе с началом координат в точке минимума  $E_u(Q)$ , так как исходным электронным состоянием при излучении становится возбужденное состояние.

Выражения (4.9.3), (4.9.4) представляют собой систему трех уравнений для отыскания четырех параметров электрон-фононного взаимодействия ( $E_0$ ,  $S$ ,  $\omega_u$ ,  $\omega_g$ ). В качестве четвертого уравнения можно выбрать несколько соотношений. Выражение для максимума форм-функции излучения имеет вид:

$$\hbar\nu_{\max} = E_0 + S\hbar\omega_g - k\tau_u \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right) - \frac{\hbar^2\omega_u^2}{4k\tau_u}. \quad (4.9.5)$$

Для полуширины:

$$\Delta E = \left\{ \sqrt{\frac{2k\tau_u\hbar\omega_g^3S}{\omega_u^2}} \left\{ 2.354 + \left[ 0.491 - 2.123 \frac{\hbar\omega_g^3S}{18\omega_u^2k\tau_u \left( \frac{\omega_g^2}{\omega_u^2} - 1 \right)^2} \right]^{-1} \right\} \right\}. \quad (4.9.6)$$

Таким образом, воспользовавшись системой уравнений (4.9.4) и взяв в качестве четвертого уравнения (4.9.6), были найдены параметры электрон-фононного взаимодействия исследуемых комплексов. Расчет в основном опирался на значения первых двух моментов и полуширины. Значения третьего момента изменялись не более чем на 20% от величины, приведенной в таб. 4.1. При таком варьировании изменение параметров  $S$ ,  $\hbar\omega_u$ ,  $\hbar\omega_g$  и  $E_0$  при различных температурах не превысило 2%. Результаты расчета приведены в таб. 4.3.

Таблица 4.3.

**Параметры электрон-фононного взаимодействия комплексов.**

	$S$	$\hbar\omega_u$	$\hbar\omega_g$	$E_0$
$V_{Ga}-S_{As}$	3	0.017эВ	0.025эВ	1.30эВ
$V_{Ga}-Sn_{Ga}$	3	0.016эВ	0.022эВ	1.29эВ
$V_{Ga}-Te_{Ga}$	5	0.028 эВ	0.036 эВ	1.32эВ

Из таблицы видно, что в случае излучательных комплексов  $V_{Ga}-S_{As}$  имеет место более сильное по сравнению с комплексами  $V_{Ga}Sn_{Ga}$  электрон-фононное взаимодействие. Это определяется более высокими значениями  $\hbar\omega_u$  и  $\hbar\omega_g$ , а, следовательно, и большим значением стоковых потерь. Известно, что атомы S в решетке GaAs занимают место As, а атомы Sn – Ga. Поэтому энергия связи комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  больше, чем энергия связи комплекса  $V_{Ga}Sn_{Ga}$ ; следовательно, электрон-фононное взаимодействие для комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  должно быть сильнее – см. таблицу.

В заключение следует отметить, что формулы (4.9.4) хорошо описывают эксперимент (погрешность расчета параметров  $S$ ,  $\hbar\omega_u$ ,  $\hbar\omega_g$  и  $E_0$  при различных температурах составила  $\varepsilon = 0.02$ ). Этот результат является хорошим подтверждением применимости однокоординатной модели к описанию исследуемых комплексов в GaAs. Обращает внимание тот факт, что фактор Хаунга и Рис для комплекса  $V_{Ga}-Te_{Ga}$  существенно выше, чем для серы и олова. Вероятно, это связано с тем, что Te является самым тяжелым элементом, сочетание легкой вакансии и тяжелого элемента приводит к появлению достаточно сильных квазилокальных колебаний.

Используя формулы (3.4.2) и формулы (1.1.4) и (1.1.5), можно построить конфигурационно-координатные диаграммы ловушек в однокоординатном приближении.

На рис. 4.28 а приведена такая диаграмма для комплексов  $V_{Ga}S_{As}$ , а на рис. 4.28 б – для  $V_{Ga}Te_{As}$ .

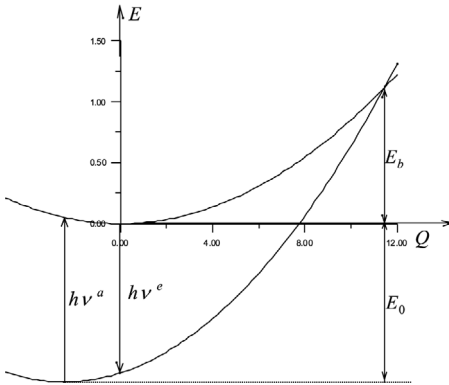


Рис. 4.28 а. Конфигурационная диаграмма комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ .

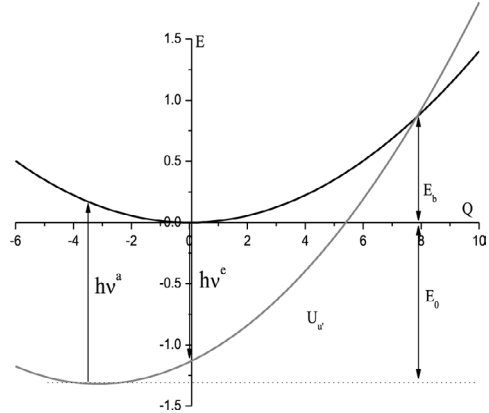


Рис. 4.28 б. Конфигурационная диаграмма комплекса  $V_{Ga}Te_{As}$ .

Конфигурационная диаграмма показывает разницу между энергиями чисто электронного перехода  $E_0$  и оптических переходов с излучением  $hv^e$  и поглощением  $hv^a$  фотона. С ее помощью получают также качественное объяснение появлению стоксового сдвига и активационных зависимостей коэффициентов захвата. Энергия  $E_b$  на рис. 4.28 а, б – это так называемая классическая энергия температурного гашения люминесценции. С классической точки зрения неоптические переходы из возбужденного в основное состояние или наоборот должны проходить через точку пересечения термов за счет поглощения большого числа фононов, что может иметь место только при больших температурах. По этой причине экспериментальное наблюдение таких переходов затруднено, а механизм неоптических переходов из возбужденного в основное состояние определяется туннелированием ядра.

#### 4.10. Влияние процессов нестационарного изменения степени заполнения глубоких уровней ловушки EL2 на спектр термостимулированной емкости.

Определенные трудности вызывает исследование параметров ловушек, уровни которых лежат у середины запрещенной зоны. Такие ловушки могут обмениваться электронами как с зоной проводимости, так и с валентной зоной. В этом случае они не могут освобождаться и заполняться полностью. Поэтому возникают сложности с определением их концентрации. В связи с этим в данном разделе в первую очередь изучаются именно такие центры.

В качестве объекта исследования были использованы промышленные светоизлучающие диоды, содержащие мезаструктуру и полусферическую

поверхность. Данные светодиоды выполнены на подложке из GaAs, легированной кремнием до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Диаметр полусферы кристалла равен 2 мм, диаметр мезаструктуры 0.3 мм. Конструктивно диоды оформлены в пластмассовой оболочке.

Для определения параметров глубоких центров был проведен эксперимент по измерению ТСЕ *pn*-переходов. Измерения проводились на установке, описанной ранее.

Были измерены спектры ТСЕ образцов в интервале температур от 160 до 360 К при различных скоростях нагрева в интервале от 0.05 до 0.4 К/сек. Получаемые результаты были стабильны и хорошо воспроизводимы. На рис. 4.29 приведена характерная зависимость производной термостимулированной емкости от температуры, измеренная на одном из образцов из группы (кривая 1). Проведенные эксперименты показали, что вид данной кривой не зависит от первоначального заполнения ловушек в ОПЗ прибора. Обращают внимание следующие особенности поведения производной ТСЕ:

- положения максимумов на кривой не зависят от скорости нагрева, что экспериментально проверялось в интервале скоростей нагрева от 0.05 до 0.2 К/сек. При более высоких скоростях форма кривой искажается, что может быть вызвано рядом факторов, в том числе и неоднородным нагревом образца.

- положение и форма пика не зависят от первоначального заполнения ловушек в области пространственного заряда (ОПЗ).

- кривую не удается разделить на составляющие, т. к. полуширины пиков слишком велики для того, чтобы их можно было описать формулами, обычными для нестационарных термостимулированных процессов.

- если сразу после нагрева, который освобождает ловушки, провести охлаждение, то получаем плавно меняющуюся кривую емкости, которая свидетельствует о непрерывных изменениях степени заполнения ловушек. Вычитание кривой охлаждения из кривой нагрева дает характерный для термостимулированной емкости спектр (рис. 4.30).

Предварительный анализ, опирающийся на разделение экспериментальной кривой ТСЕ на составляющие нестационарных термостимулированных процессов, согласно [1]:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = A \left( \frac{T}{T_m} \right)^2 \exp \left[ \frac{E_t}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \exp \left\{ 1 - \left( \frac{T}{T_m} \right)^2 \exp \left[ \frac{E_t}{k} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4.10.1)$$

(где  $E_t$  – энергия термической эмиссии электрона с ловушки,  $T_m$  – температура, соответствующая максимуму полосы производной нестационарной емкости, обусловленной ионизацией ловушки  $E_t$ ), дал оценочные значения энергий глубоких уровней: 0.48 эВ, 0.12 эВ и 0.07 эВ.

Приведенные особенности позволили предположить, что исследуемый процесс обусловлен суперпозицией термостимулированной кинетики стационарной и нестационарной емкостей. В пользу этого утверждения свидетельствуют факты независимости формы и положения пика от скорости нагрева и первоначального заполнения ловушек в ОПЗ.

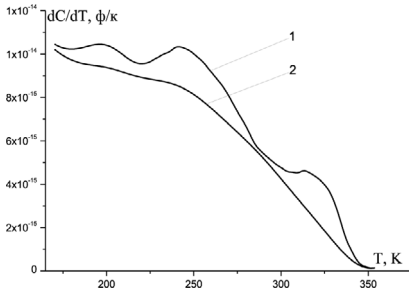


Рис. 4.29. Измеренная зависимость термостимулированной емкости. Кривая 1 – нагревание, кривая 2 – охлаждение.

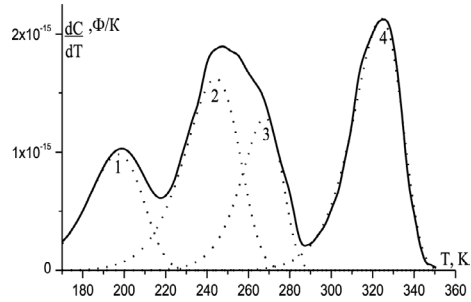


Рис. 4.30. Результат вычитания стационарной зависимости произвольной термостимулированной емкости из общей и разделение глубоких уровней по зависимости  $dC/dT=f(T)$ : жирная линия – эксперимент, Эт, эВ: 1 – 0.22, 2 – 0.35, 3 – 0.59, 4 – 0.72.

Стационарное изменение емкости при нагреве, не зависящее от заполнения, может быть только у центров, расположенных в ОПЗ и имеющих уровни у середины запрещенной зоны. Только такие центры могут обмениваться электронами и дырками со сравнимой скоростью как с зоной проводимости, так и с валентной зоной. При этом изменяется степень их заполнения, а, следовательно, и заряд в ОПЗ, что и приводит к температурной зависимости емкости.

Рассмотрим этот процесс подробнее. Степень заполнения зависит от обмена носителей с обеими разрешенными зонами, что может быть представлено следующим кинетическим уравнением для электронного полупроводника.

Темп ионизации таких центров в отсутствие захвата в ОПЗ обратного смещенного диода может быть представлен следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dn_t}{dt} = -e_n^t n_t + e_p^t (N_t - n_t), \quad (4.10.2)$$

где  $n_t$  – концентрация электронов на глубоком центре,  $N_t$  – концентрация глубоких центров,  $e_n^t, e_p^t$  – скорости эмиссии электрона в зону проводимости, дырки в валентную зону. Степень заполнения центров в стационарном случае:

$$f_t = \frac{n_t}{N_t} = \frac{e_p^t}{e_n^t + e_p^t} = \left[ 1 + \frac{c_n}{c_p} \left( \frac{m_n}{m_p} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E_g - 2E_t}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (4.10.3)$$

$$1 - f_t = \frac{e_n^t}{e_n^t + e_p^t} = \left[ 1 + \frac{c_p}{c_n} \left( \frac{m_p}{m_n} \right)^{3/2} \exp\left( \frac{E_g - 2E_t}{kT} \right) \right]^{-1}$$

Изменение степени заполнения глубоких центров приводит к изменению емкости. Барьерная емкость диода с глубокими центрами связана с их концентрацией следующим соотношением [1]:



$$C = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s [N_m - N_t(1 - f_t)]}{2(V_d \pm U)}}, \quad (4.10.4)$$

где  $N_m$  – полная концентрация ГЦ,  $V_d$  – диффузионный потенциал,  $U$  – напряжение смещения.

Анализируя температурное изменение емкости, можно найти параметры центров, обуславливающих наблюдаемое явление. Для этого найдем производную степени заполнения:

$$\frac{df_t}{dT} = \frac{A \exp(-\delta/kT) \cdot \delta/kT^2}{[1 + A \exp(-\delta/kT)]^2}, \quad (4.10.5)$$

где  $\delta = E_g - 2E_t$ ,  $A = \frac{c_n}{c_p} \left(\frac{m_n}{m_p}\right)^{3/2}$ .

Выражение (4.10.5) имеет максимум при температуре, связанной с параметром  $\delta$  выражением:

$$\delta = kT_{\max} \ln \left[ \frac{A(\delta + 2kT_{\max})}{\delta - 2kT_{\max}} \right]. \quad (4.10.6)$$

При условии выполнения соотношения  $\delta > 2kT_{\max}$ , выражение (4.10.6) упрощается:

$$\delta = kT_{\max} \ln(A), \quad A = \exp(\delta/kT_{\max}). \quad (4.10.7)$$

Подставляя величину  $A$  из уравнения (4.10.7) в (4.10.5), получаем удобное выражение для производной функции заполнения, которое в качестве подгоночного параметра содержит только  $\delta$ :

$$\frac{df_t}{dT} = \frac{y}{1+y}; \quad y = \exp \left[ \frac{\delta}{k} \left( \frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (4.10.8)$$

Это соотношение удобно сопоставить с экспериментом. Для этого надо измерить зависимость емкости образца от его температуры при охлаждении. Из (4.10.5) и (4.10.4) следует, что:

$$\frac{df_t}{dT} = \frac{1}{N_t} \frac{2(V_d \pm U)}{q\varepsilon_s} \frac{d}{dT} C^2. \quad (4.10.9)$$

Аппроксимируя последнее выражение функцией (4.10.8), можно определить глубину залегания глубокого уровня и концентрацию центров.

Для экспериментальной проверки модели измерялась зависимость емкости образца от его температуры при охлаждении (рис. 4.29, кривая 2). На рис. 4.31 представлена кривая производной от функции заполнения по температуре, рассчитанная по данным измерения емкости (сплошная линия). На этом же рисунке приведены результаты моделирования производной от функции заполнения по температуре выражением (4.10.8). Наиболее близко описывает эксперимент модельная кривая с энергией  $E_t = 0.72$  эВ.

Из формул (4.10.7) и (4.10.5) можно получить значение отношения коэффициентов захвата:

$$\frac{c_n}{c_p} = \left[ \frac{m_p}{m_n} \right]^{3/2} \exp\left( \frac{\delta}{kT_{\max}} \right). \quad (4.10.10)$$

Таким образом, стационарное изменение термостимулированной емкости в интервале температур от 170 К до 350 К в исследуемом материале обусловлено ионизацией центров EL2.

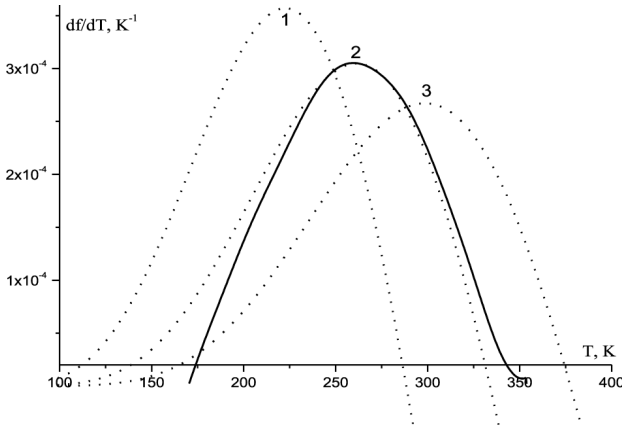


Рис. 4.31. Сравнение производной экспериментальной функции заполнения центров рекомбинации (сплошная линия) с результатами расчета при энергиях центра  $E_c$ , эВ: 1 – 0.71 эВ, 2 – 0.72 эВ, 3 – 0.73 эВ.

Для дальнейшего анализа из общей емкости вычиталось стационарное значение емкости во всем диапазоне температур. Тем самым была выделена нестационарная составляющая емкости. Результат вычитания приведен на рис. 4.30. Полученная кривая производной нестационарной ТСЕ без существенных затруднений разделяется на составляющие (рис. 4.30), опираясь на выражение (4.10.1). Результат разложения представил собой четыре пика, соответствующие уровням с глубинами залегания  $E_{t1} = 0.22$  эВ,  $E_{t2} = 0.35$  эВ,  $E_{t3} = 0.59$  эВ и  $E_{t4} = 0.72$  эВ. Рассчитанные параметры этих пиков приведены в таблице 4.4. Сопоставляя высоту пиков, можно определить концентрацию ловушек EL2, которая составила  $(2.48 \pm 0.07) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что совпадает в пределах погрешности с величиной, определенной из разности ТСЕ по формуле.

В соответствии с [177], центр  $E_{t1} = 0.22$  эВ идентифицирован как комплекс, содержащий вакансию мышьяка и связанный с наличием кремния (ловушка EL8),  $E_{t2} = 0.35$  эВ идентифицирован как ловушка EL6, центр  $E_{t3} = 0.59$  эВ связан с атомами кислорода,  $E_{t4} = 0.72$  эВ, как уже отмечалось, обусловлен ловушкой EL2. Данной ловушке посвящено достаточно много работ [15-18]. В научной литературе имеются определенные расхождения по поводу природы ловушки, но энергия термической активации 0.72 эВ определена достаточно твердо.

Таблица 4.4.

**Параметры глубоких уровней, полученные из разложения ТСЕ.**

№	$T_{max}$ , К	$E_p$ , эВ	$C_n$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$N_p$ , см <sup>-3</sup>
1	193	0.22±0.02	(3.0±0.6)·10 <sup>-14</sup>	(2.5±0.3)·10 <sup>15</sup>
2	244	0.35±0.03	(9.1±0.6)·10 <sup>-13</sup>	(2.8±0.3)·10 <sup>15</sup>
3	268	0.59±0.03	(8.3±0.6)·10 <sup>-9</sup>	(1.7±0.3)·10 <sup>15</sup>
4	324	0.72±0.02	(7.8±0.6)·10 <sup>-9</sup>	(2.4±0.3)·10 <sup>15</sup>

Как следует из табл. 4.4. в образцах содержится значительное количество центров рекомбинации, энергетические уровни которых расположены вблизи середины запрещенной зоны. Именно это имелось в виду, когда выбирались образцы для исследования.

Ловушка EL2 играет важную роль в приборах на основе арсенида галлия. В связи с этим, опираясь на результаты работ [16, 19, 20], оценим параметры электро-фононного взаимодействия этой ловушки.

Для расчётов были использованы спектры сечения фотоионизации и поглощения, которые приведены в работах [16, 19], и алгоритмы получения параметров электрон-фононного взаимодействия, описанные в п. 4.8 и 4.9. Результаты расчетов приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5.

**Параметры электрон-фононного взаимодействия ловушки EL2.**

	S	$\hbar\omega_u$ , эВ	$\hbar\omega_g$ , эВ	$E_0$ , эВ
$EL2 \rightarrow E_c$	7	0.020	0.019	0.73
$E_v \rightarrow EL2$	7	0.021	0.018	0.74

Данные параметры можно использовать для расчетов обратных токов контактов металл-полупроводник на основе p-n-переходов арсенида галлия.

Таким образом, рекомбинационные процессы с участием глубоких центров играют большую роль в формировании качества полупроводниковых преобразователей. В главе 4 разработаны методы определения параметров центров рекомбинации на основе емкостных и оптических измерений. В следующих главах эти методы претерпят дальнейшее развитие.

Исследование спектров люминесценции с участием глубоких рекомбинационных центров показывает, что спектры представляют собой асимметричные, близкие к колоколообразным кривые без видимой структуры. Это связано с существованием локальных квазимолекулярных колебаний, приводящих к сильному электрон-фононному взаимодействию. В свою очередь это позволяет применять для анализа однокоординатное приближение. Анализ полос излучения позволяет вычислить форм-функции оптических переходов, определить параметры электрон-фононного взаимодействия и рассчитать энергетические параметры скорости термической эмиссии безызлучательных переходов.

В дальнейшем будет показано, как оценить параметры электрон-фононного взаимодействия иными методами, а также продемонстрировано, каким

образом при обратном смещении можно осуществить расчеты токов приборов, которые в первую очередь определяют качество и эффективность полупроводниковых преобразователей.

#### Литература к главе 4.

1. Булярский С. В., Грушко Н. С. Рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: МГУ, 1998, 430 с.
2. Sah C. T., Chan W. W., Fu H. S. Thermally stimulated capacitance (TSCAP) in *p-n*-junction. *Appl.Phys.Lett*, 1972, vol. 20, pp. 193–195.
3. Lang D. V. Fast capacitance transient apparatus: Application ZnO and O Centers in GaP *p-n*-junction. *J.Appl.Phys.*, 1974, v.45, pp. 3014–3122.
4. Берман Л. С., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука, 1981, 176 с.
5. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – К.: Интерпресс ЛТД, 1997, 240 с.
6. Мукашев Б. Н., Абдулин Х. А., Горлкинский Ю. В. Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии. *УФН*, 2000, 170, № 2, с. 143–155.
7. Булярский С. В., Фистуль В. И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997, 351 с.
8. Булярский С. В., Радауцан С. И. Определение параметров глубоких рекомбинационных центров с помощью модифицированного метода термостимулированной емкости. *ФТП*, 1981, т. 15, с. 1443–1446.
9. Булярский С. В., Грушко Н. С. Термостимулированный ток и емкость областей пространственного заряд, содержащих многозарядные примесные центры. *ФТП*, 1987, Т.21, с. 1730–1732.
10. Крамер Г. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975, 648 с.
11. Бейтман Г., Эрдейи А. Таблицы интегральных преобразований. Преобразования Бесселя. Интегралы от специальных функций. М.: Наука, 1970, т.2.
12. Ребане К. К., Пурга А. П., Сильд О. И. К теории электронно-колебательных переходов в кристаллах и молекулах. Расчет различных моделей. Труды ИФА АН ЭССР, 1963, вып. 20, с. 48–75.
13. Ребане К. К., Сильд О. И. О связи между полосами поглощения и излучения. *Оптика и спектроскопия*, 1960, т. 9, с. 521–523.
14. Lax M. Cascade capture of electrons in solids. *Phys.Rev*, 1960, vol. 119, pp. 1502–1523.
15. Tajima M. Characterization of EL2 level in semi-insulating GaAs by room-temperature photoluminescence. Paper present. At 5<sup>th</sup> Conf. On Semi-insulating III-V materials. Malmo. Sweden. 1988, pp. 571.
16. Silverberg P., Omling P. Samuelson L. Optical cross sections of the two energy levels of EL2 in GaAs. Paper present. At 5<sup>th</sup> Conf. On Semi-insulating III-V materials. Malmo. Sweden. 1988, pp. 369.
17. Jimenes J., Alvares A. 0.8 eV excitation of the quenched EL2\* level in semi-insulating GaAs. *J. Appl. Phys*, 1989, v. 5, pp. 2221.
18. Manasreh M. O., Mitchel W. S. Fischer D.W. Observation of the second energy level of the EL2 defect in GaAs by the infrared absorption technique. *Appl. Phys. Lett.* 1989, v. 55, № 9, pp. 864.
19. Reddy C. V., Fung S. and Beling C. D. Nature of the bulk defects in GaAs through high-temperature quenching studies. *Phys.Rev.B*, v. 54, 11290.
20. Bagraev N. T. The EL2 center in GaAs: symmetry and metastability. *J.Phys. I France* 1, 1991, pp. 1511–1527.

## Глава 5.

Булярский С. В.

### ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБРАТНЫХ ТОКОВ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

#### 5.1. Механизмы формирования обратных токов *p-n*-переходов и контактов металл-полупроводник.

Механизмы протекания токов в контактах металл-полупроводник. В некоторых полупроводниковых преобразователях (как, например, ядерные батарейки, варикапы, приемники ультрафиолетового излучения) применяются контакты металл-полупроводник. Если у контакта металл – полупроводник *n*-типа и термодинамическая работа выхода из полупроводника меньше, чем термодинамическая работа выхода из металла, то в этом случае в начальный момент времени ток из полупроводника в металл будет превышать обратный ток из металла в полупроводник. В результате этого процесса в приповерхностных областях полупроводника и металла будут накапливаться объемные заряды – отрицательные в металле и положительные в полупроводнике. В области контакта возникнет электрическое поле, которое приводит к изгибу энергетических зон. Вследствие эффекта поля термодинамическая работа выхода на поверхности полупроводника возрастет. Этот процесс будет проходить до тех пор, пока в области контакта не выровняются токи термоэлектронной эмиссии и, соответственно, – значения термодинамических работ выхода на поверхности. В большинстве случаев высота потенциального барьера контакта меньше половины ширины запрещенной зоны, поэтому токи через барьер обусловлены термоэлектронной эмиссией [1, 2]:

$$I = sAT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \Delta\phi_b}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (5.1.1)$$

Где:  $I_{sT} = sAT^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \Delta\phi_b}{kT}\right)$ ; постоянная Ричардсона  $A=120 \cdot m^*$  [А/см<sup>2</sup>К<sup>2</sup>];  $m^*$  – относительная эффективная масса;  $s$ – площадь контакта;  $T$  – абсолютная температура;  $U$  – напряжение приложенное непосредственно к области контакта;  $\phi_0$  – высота потенциального барьера контакта УНТ с металлом;  $\Delta\phi_b$  – понижение высоты потенциального барьера за счет действия сил зеркального изображения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона.

Зонная диаграмма контакта металл-полупроводник представлена на рис. 5.1.

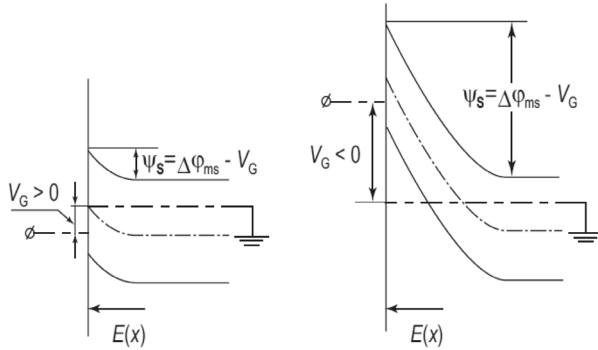


Рис. 5.1. Зонная диаграмма контакта металл-полупроводник при прямом (слева) и обратном (справа) смещении [1].

Если полупроводник *n*-типа и к нему присоединили отрицательный полюс источника напряжения, а к металлу – положительный, то такое напряжение смещения называется прямым, и оно понижает высоту барьера. При противоположной полярности высота потенциального барьера на контакте растет. В связи с этим контакт полупроводника с металлом обладает выпрямляющими свойствами. В формуле (5.1.1) при прямом смещении напряжение является положительным, поэтому экспонента в квадратных скобках быстро растет и ток возрастает по экспоненциальному закону. При обратном смещении напряжение является отрицательным, поэтому экспонента быстро стремится к нулю и ток равен току насыщения с отрицательным знаком.

С ростом концентрации основных носителей заряда в полупроводнике к токам термоэлектронной эмиссии добавляется туннельная составляющая. В этом случае наблюдается механизм термо-полевой эмиссии. Он возникает, когда концентрация носителей заряда выше, чем  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . При этом, экспоненциальное нарастание тока происходит медленнее:

$$I = I_{sF} \left[ \exp\left(\frac{eU}{E_{00}}\right) - 1 \right], \quad (5.1.2)$$

с показателем в знаменателе экспоненты:

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2} \left[ \frac{n}{m^* \epsilon_s} \right],$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $n$  – концентрация свободных носителей заряда в УНТ,  $m^*$  – эффективная масса,  $\epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость нанотрубки. Строго говоря, барьерами Шоттки можно назвать только те контакты, токи которых описываются уравнением (5.1.1), т. е. имеют место токи термоэлектронной эмиссии, в остальных случаях барьером Шоттки эти структуры именовать нельзя.

Силы зеркального изображения возникают в момент пересечения электроном границы раздела металл – полупроводник. Электрон при попадании в полупроводник индуцирует в металле заряд противоположного зна-

ка. Между электроном и индуцированным зарядом возникает сила, которая носит наименование силы зеркального изображения. Величина этой силы может быть рассчитана, если индуцированный заряд заменить зеркально расположенным положительным зарядом, который по величине равен заряду электрона и находится на таком же расстоянии от границы раздела. Расчет дает [2]:

$$f(x) = -e^2 / 16\pi\epsilon_s x^2 \quad (5.1.3)$$

Совместное действие сил зеркального изображения и электрического поля контакта металл-полупроводник понижает высоту потенциального барьера на контакте, как это показано на рис. 5.2.

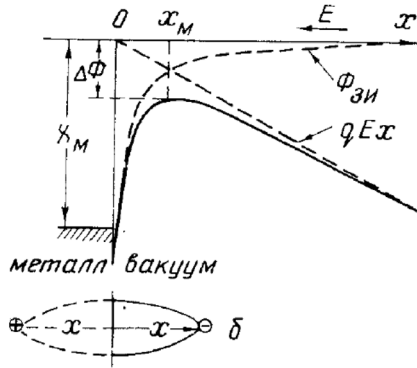


Рис. 5.2. Потенциальная диаграмма, поясняющая понижение потенциального барьера на границе контакта полупроводника с металлом.

Величина понижения потенциального барьера равна:

$$\Delta\phi_b = -\beta(\phi_0 \pm eU)^{1/4}, \text{ где } \beta = -(e^6 n / 8\pi\epsilon_s^3)^{1/4}, \quad (5.1.3)$$

где  $\phi_0$  – высота не возмущенного потенциального барьера на границе полупроводника и металла;  $U$  – приложенное к контакту напряжение смещения (+ соответствует обратному смещению);  $n$  – концентрация свободных электронов в полупроводнике;  $\epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника. Представление о силах зеркального изображения полезно использовать, когда исследуются контакты при обратном смещении, – тогда электрическое поле барьера возрастает и действие этих сил усиливается.

Роль электрон-фононного взаимодействия. Электрон-фононное взаимодействие увеличивает вероятность туннелирования, результате чего величина обратных токов увеличивается. Этот вопрос будет рассмотрен ниже на примере варикапов с контактом металл-полупроводник.

Механизмы формирования обратных токов **p-n-переходов**. Вопрос о механизмах формирования обратной вольт-амперной характеристики остается одним из самых сложных. Только в относительно узкозонных полупроводниковых материалах либо в высококачественном кремнии обратный ток определяется диффузионным механизмом Шокли, плотность тока, в соответствии с которым, описывается классическим выражением [1]:

$$j = j_n + j_p = j_s \left[ \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) + 1 \right], \quad (5.1.4)$$

где  $j_s = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n}$ ;  $D_n, D_p$  – коэффициенты диффузии свободных электронов и дырок;  $L_n, L_p$  – диффузионные длины пробега неосновных носителей заряда;  $p_{n0}, n_{p0}$  – равновесные концентрации неосновных носителей заряда.

При обратном напряжении экспоненциальный член стремится к нулю., поэтому классический обратный ток зависит от напряжения не должен. Точнее, зависит от напряжения он может в так называемых диодах с короткой базой [2, 3]. В последних толщина базы порядка диффузионной длины. В полупроводниковых преобразователях часто встречается случай, когда базой является вся толщина кристалла, приближение полубесконечной базы хорошо выполняется, так как ее толщина  $d \gg L_p$ . Таким образом, с классической точки зрения ток должен быть постоянным.

Однако экспериментально наблюдаются следующие факты:

1. Обратный ток далеко не постоянен. С увеличением приложенного напряжения он значительно возрастает. Рост тока нельзя объяснить за счет пробоя. В кремниевых полупроводниковых диодах пробой имеет, как правило, лавинный характер [1, 2]. Такой вид пробоя имеет свои ярко выраженные характерные особенности:

- Ток нарастает практически вертикально в интервале напряжений, равном долям вольта. Это связано с самой сутью лавинного пробоя: электроны ускоряются в электрическом поле ОПЗ и, как только они набирают энергию порядка ширины запрещенной зоны, – генерируется дополнительная электронно-дырочная пара. Данный процесс носит название лавинного умножения, так как приводит к резкому нарастанию числа свободных носителей заряда и тока. Это свойство кремниевых *p-n*-переходов используется для изготовления стабилитронов.

- При лавинном механизме напряжение пробоя обратно пропорционально концентрации носителей заряда в базе [117]. Для кремния с концентрацией свободных электронов  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , как это имеет место в исследуемых приборах, напряжение пробоя должно приближаться к 1000 В, что на эксперименте в большинстве случаев не наблюдается.

2. Температурная зависимость обратного тока является основным диагностирующим фактором механизма переноса тока при обратном смещении. Эта зависимость (5.1.4) складывается из температурных зависимостей перечисленных выше параметров, характеризующих неосновные носители заряда. Наиболее сильно по экспоненциальному закону зависят от температуры равновесные концентрации неосновных электронов и дырок ( $p_{n0}, n_{p0}$ ). Эти величины в неявном виде содержат квадрат концентрации собственных носителей заряда, и поэтому энергия активации экспоненты равна ширине запрещенной зоне. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется подвижностью, с которой коэффициент связан соотношением Эйнштейна. В целом изменение этой величины с ростом температуры является степенным. Диффузионная длина также изменяется по степенному



закону, за исключением узких температурных областей, где резко изменяется время жизни, что связано с пересечением уровнем Ферми рекомбинационного уровня.

Таким образом, с классической точки зрения обратный ток должен нарастать с температурной экспоненциально с энергией активации, близкой к ширине запрещенной зоны. Экспериментальное значение энергии активации, как правило, меньше, – следовательно, классический механизм в исследованных структурах отсутствует.

Туннельный механизм протекания обратного тока маловероятен в полупроводниковых преобразователях в силу следующих причин:

– ширина ОПЗ прибора составляет величину порядка десятков микрон. Поэтому в целом туннельные процессы очень мало вероятны. Туннельные токи могут наблюдаться только в местах неоднородностей, например, связанных с дислокацией;

– туннелирование протекает без изменения энергии. В связи с этим для туннельных процессов характерно отсутствие температурных зависимостей туннельного тока либо слабые температурные зависимости, как в случае прыжковой проводимости, например, когда выполняется закон Мотта [3].

Достаточно часто экспериментально наблюдается экспоненциальное нарастание тока с энергией активации  $E_g < E_a < 0.5E_g$ . Такие энергии активации характерны для генерации с участием рекомбинационных уровней [3].

При обратном напряжении область пространственного заряда прибора обеднена свободными носителями заряда, равновесие между рекомбинацией и генерацией сдвинуто в сторону генерации. Обратный ток определяется выражением:

$$I_{обп} = qS \int_0^w R dx, \quad (5.1.5)$$

где  $R$  – скорость рекомбинации. В случае рекомбинации с участием двухзарядного рекомбинационного центра одного типа скорость рекомбинации можно найти из системы кинетических уравнений:

$$R_n = \frac{dn}{dt} = -c_n n(N_t - n_t) + e'_n n_t$$

$$R_p = \frac{dp}{dt} = -c_p p n_t + e'_p (N_t - n_t)$$

где  $N_t$  – концентрация глубоких центров,  $n_t$  – концентрация электронов на них;  $e'_n$  и  $e'_p$  – скорости эмиссии электронов и дырок с рекомбинационных центров (РЦ).

При вычислении скорости рекомбинации принимаем во внимание, что в положении равновесия  $R = R_n = R_p$ . Используя это уравнение, получаем:

$$I_{обп} = qS \int_0^w \frac{e'_n(x)e'_p(x)N_t(x)}{e'_n(x) + e'_p(x)} dx, \text{ где: } \left\{ \begin{array}{l} e'_n = r_n c_n N_c \exp(-E_t / kT) \\ e'_p = r_p c_p N_v \exp(-(E_t - E_v) / kT) \end{array} \right\}, \quad (5.1.6)$$

где  $r_n, r_p$  – факторы вырождения уровня глубокого центра для электронов и дырок. Данные факторы изменяются в пределах от 0.5 до 2.

Следует отметить, что скорость термической эмиссии зависит от температуры экспоненциально, поэтому, если уровень рекомбинационного центра отличается от середины запрещенной зоны на 3–5, то, как правило, скорость эмиссии электронов либо дырок намного больше, чем скорость другого перехода. Делаем следующие приближения:

- уровень рекомбинации расположен ближе к зоне проводимости;
- равномерное расположение центров по ОПЗ;
- скорости термической эмиссии не зависят от электрического поля.

Получаем простое выражение для обратного тока диода:

$$I_{обр} = qSWN_t e^{\eta} \quad (5.1.7)$$

Таким образом, обратный ток определяется самым медленным процессом, а именно скоростью эмиссии с большей энергией активации, которая в случае термогенерации через РЦ получается больше половины запрещенной зоны.

Формула (5.1.7), как правило, объясняет температурную зависимость обратного тока, однако не объясняет вида самой вольт-амперной характеристики. Для того, чтобы понять вид вольт-амперной характеристики, при обратном смещении необходимо рассмотреть влияние электрического поля на процессы генерации.

Для адекватного понимания вида обратных вольт-амперных характеристик, которые определяют эффективность преобразования не электрической величины в электрическую, необходимо уметь диагностировать механизмы протекания тока. Кроме того, в этой главе будет показана ведущая роль электрон-фононного взаимодействия при формировании ВАХ.

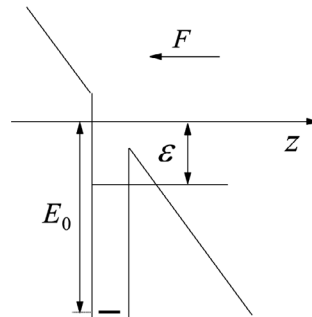


Рис. 5.3. Потенциальный барьер для электрона в постоянном электрическом поле, направленном вдоль оси  $z$ .  $E_0$  – энергия связи электрона,  $\epsilon$  – энергия вылета электрона.

**Эффект Френкеля (рис. 5.3).** Потенциальную диаграмму глубоко лежащего в запрещенной зоне рекомбинационного уровня можно рассматривать в виде квантовой ямы, стенки которой практически вертикальны. В однородном электрическом поле к энергии квантовой ямы необходимо прибавить потенциал постоянного наклона по направлению вектора поля (рис. 5.3).

Электрон может туннелировать через образовавшийся треугольный потенциальный барьер при отрицательном значении кинетической энергии  $\mathcal{E}$ , которому соответствует адиабатический потенциал, смещенный вниз по энергии на величину  $\mathcal{E}$ . Траектория для туннелирования дефекта в конфигурационном пространстве сокращается, высота барьера уменьшается. Таким образом, наличие электрического поля увеличивает вероятность перехода с центра рекомбинации в разрешенную зону.

Электрическое поле ускоряет процессы термо- и фотогенерации [3]. Именно это является причиной изменения обратного тока с ростом напряжения обратного смещения.

Получим выражение для обратной вольт-амперной характеристики в предположении влияния эффекта Френкеля. Этот эффект заключается в понижении высоты потенциального барьера, который необходимо преодолеть электрону либо дырке для того, чтобы покинуть ловушку. Сущность эффекта Френкеля заключается в том, что электрическое поле ОПЗ деформирует потенциальный барьер ловушки.

Потенциальная диаграмма центра рекомбинации в электрическом поле ОПЗ приведена на рис. 5.3. Как принято при расчетах параметров глубоких уровней, потенциал центра рекомбинации считаем дельтаобразным. Энергия центра имеет вид:

$$V(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s x} - eFx, \quad (5.1.8)$$

где  $F$  – напряженность электрического поля в месте локализации РЦ.

Проводя операцию поиска экстремума (1.3.1), получаем понижение высоты потенциального барьера:

$$\Delta V = \frac{e^{3/2}}{\sqrt{\pi\epsilon_s}} \sqrt{F} = \beta_F \sqrt{F} \quad (5.1.9)$$

Таким образом, понижение высоты потенциального барьера не зависит от технологических параметров прибора, а определяется только константами. Множитель перед корнем из электрического поля носит наименование постоянной Френкеля. Выражение для этой постоянной в системе Си дается формулой (1.3.2).

С помощью, полученной выше формулы (5.1.8), легко вычислить выражение для вольт-амперной характеристики перехода при обратном смещении:

$$I_{\text{обр}} = eS e_{p0}^t \int_0^w N_t(x) \exp\left(\frac{\Delta V(x)}{kT}\right) dx = eS e_{p0}^t \int_0^w N_t(x) \exp\left(\frac{\beta_F \sqrt{F(x)}}{kT}\right) dx, \quad (5.1.10)$$

где  $e_{p0}^t$  – скорость эмиссии дырок без учета влияния электрического поля,

Формула (5.1.10) учитывает влияние и температуры и напряженности электрического поля, однако величина обратного смещения задана в неявном виде. Воспользуемся выражением, связывающим электрическое поле в ОПЗ с приложенным к нему напряжением [3]. Пусть  $p$ -область прибора легирована существенно слабее, тогда область пространственного заряда целиком лежит в ней:

$$F(x) = \frac{e^2 N_d}{2\epsilon_S} (W - x)^2$$

и ВАХ принимает вид:

$$I_{обп} = eS e'_{p0} \int_0^W N_t(x) \exp\left(\frac{\beta_F \sqrt{\frac{e^2 N_d}{2\epsilon_S} (W - x)^2}}{kT}\right) dx. \quad (5.1.11)$$

Формула (5.1.11) является точной и позволяет произвести численную и аналитическую оценку при условии, что распределение центров рекомбинации известно; однако для анализа ВАХ она неудобна. Примем во внимание, что максимальное понижение высоты потенциального барьера происходит в месте, где напряженность поля максимальна, – тогда можно воспользоваться выражением для максимального поля в ОПЗ:

$$F_{\max} = \sqrt{\frac{2eN_d}{\epsilon_S} (V_d + U)^{1/2}}. \quad (5.1.12)$$

Подставим выражение (5.1.12) в формулу (5.1.11) и будем считать, что РЦ распределены по ОПЗ равномерно. Получаем удобное для анализа выражение для ВАХ:

$$I_{обп} = eSWN_t e'_{p0} \exp\left\{\frac{e}{kT\sqrt{\pi}} \left[2N_d \left(\frac{e}{\epsilon_S}\right)^3\right]^{1/4} (V_d - U)^{1/4}\right\} = eSWN_t e'_{p0} \exp[\beta(V_d - U)^{1/4}] \quad (5.1.13)$$

где:

$$\beta = \frac{e}{kT\sqrt{\pi}} \left[2N_d \left(\frac{e}{\epsilon_S}\right)^3\right]^{1/4}. \quad (5.1.14)$$

Данный параметр целесообразно определять из экспериментальных вольт-амперных характеристик. Это можно сделать двумя способами.

1. Перестроим ВАХ в координатах  $\ln I = f(U^{1/4})$ . Параметр наклона ВАХ равен  $\beta$ . Величину этого параметра надо сравнить с расчетами по формуле (5.1.14). Если они совпадают, то имеет место классический механизм понижения потенциального барьера в электрическом поле, предложенный Я. И. Френкелем.

2. Выполним преобразование ВАХ, которое позволяет оценить параметр  $\beta$  непосредственно. Из (5.1.13) следует, что:

$$\beta = \frac{d(\ln I)}{d(\sqrt[4]{U})}. \quad (5.1.15)$$

В большинстве случаев экспериментальное значение этого показателя больше теоретического, взятого из теории Френкеля. Это связано с влиянием электрон-фононного взаимодействия, ускоряющего процессы эмиссии в электрическом поле.

Первые теоретические исследования ионизации глубоких примесных центров с участием квантов колебаний решетки связаны с работами Куджмаускаса [5], Виноградова [6], Макрам-Эбейда и Лану [7,8], Тимашова [9-11], Далидчика [12]. Эти работы объединяет тот факт, что вероятность таких процессов в сильных электрических полях экспоненциально возрастает с квадратом напряженности электрического поля. В слабых и промежуточных полях результаты разных авторов имеют значительные расхождения. Большинство работ подробно описано в монографии [3]. Сопоставление с экспериментом в этих и в приведенных выше работах в основном проводилось для ловушки EL-2 в GaAs. В связи с этим авторы рассмотренных работ, делая выводы об определяющем вкладе в процесс полевой ионизации глубоких центров электрон-фононного взаимодействия, отмечали желательность проведения большего количества экспериментов на различных образцах, в более широких интервалах напряженности поля и температуры.

К настоящему времени получены и другие формулы для расчета вероятности туннелирования электрона из центра в электрическом поле в рамках теории многофононных переходов. Сопоставление с экспериментом в этих и в приведенных выше работах в основном проводилось для ловушки EL-2 в GaAs. В связи с этим авторы рассмотренных работ, делая выводы об определяющем вкладе в процесс полевой ионизации глубоких центров электрон-фононного взаимодействия, отмечали желательность проведения большего количества экспериментов на различных образцах, в более широких интервалах напряженности поля и температуры.

В заключение сделаем еще одно замечание. Акт термической эмиссии переводит носитель заряда из локализованного в свободное состояние, т. е. из связанного состояния на уровне электрон попадает в зону проводимости, а дырка – в валентную зону. В соответствии с этим в некоторых работах, в частности, в [13] либо основное, либо возбужденное состояния связывают с зонным потенциалом. Строго говоря, это не так. Модель конфигурационных координат была разработана для внутрицентровых переходов. Потенциальные кривые описывают энергию решетки в окрестностях дефекта, создающего глубокий уровень, когда электрон находится в основном и возбужденном состояниях. Переход из связанного состояния в свободное не учитывается. Безызлучательный захват в этом случае объясняет механизм многофононного перехода или, иными словами, способ передачи энергии от дефекта решетке. Для такого перехода электрон должен быть захвачен, а точнее, – локализован вблизи дефекта, создающего глубокий уровень. Поэтому диаграмма конфигурационных координат не изображает зонных потенциалов. Скорее, можно говорить об электронных состояниях, на которые переходят электрон или дырка при освобождении с ловушки. Энергии этих электронных состояний совпадают с дном зоны проводимости либо с полом валентной зоны.

Подводя итоги сказанного, можно отметить, что, по сути дела, однокоординатное приближение можно использовать только для следующей модели: дефект представляет собой квазимолекулу, в которой наблюдаются сильные собственные внутримолекулярные колебания, не подавляющиеся колебаниями решетки, из-за слабой связи с ней.

Часто электронно-колебательное взаимодействие носит более сложный характер. В таких случаях его невозможно описать одной нормальной координатой. Например, если в системе наблюдается перемешивание колебательных состояний из-за эффекта Яна-Теллера, то однокоординатное приближение полностью неприменимо. В связи с этим в главе 2 была разработана новая модель учета электрон-фононного взаимодействия, адекватно описывающая процессы, происходящие в полупроводниковых приборах, тем более – в сильных электрических полях области пространственного заряда. Ниже будут рассмотрены примеры применения этой модели.

## 5.2. Расчет вероятности фотоионизации глубоких центров в сильных электрических полях.

Фотоэлектрические преобразователи в ряде случаев представляют полупроводниковый р-п-переход либо диод Шоттки. Поглощение света вызывает генерацию носителей заряда в области пространственного заряда (ОПЗ), что приводит к возникновению электрического сигнала в виде тока или напряжения (фото-ЭДС). В инфракрасной области спектра используются полупроводники, содержащие глубокие уровни. Это позволяет генерировать свет с энергией меньше ширины запрещенной зоны полупроводника. В связи с этим рассмотрим фотоионизацию примесного уровня в сильном электрическом поле.

Впервые экспериментально и теоретически эта задача была решена авторами работы [3-6]. Иной подход развит в данной работе. В п. 2.5 главы 2 было показано, что задача расчета вероятности оптического перехода в сильных электрических полях сводится к нахождению форм-функций оптического перехода с поглощением фотона [5]. Последнюю можно получить, согласно [3], из спектра полосы поглощения либо из полосы люминесценции, как это было показано в главе 4. Затем необходимо использовать общее выражение (2.5.8), которое позволяет рассчитывать полевые и температурные зависимости вероятности фотоионизации глубоких центров, не переходя к однокоординатной модели и не упрощая сложное взаимодействие электронов с решеткой.

Выражение для чисто электронного перехода (без учета электрон-фононного взаимодействия носителя) носителя заряда с РЦ в разрешенную зону получено Виноградовым [6]:

$$W_{abs}(h\nu) = A \int_{h\nu-\Delta}^{h\nu} \frac{F}{\sqrt{2m^*E_0}} \Omega(z(h\nu - \varepsilon, F)) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5.2.1)$$

$$\text{где } z(h\nu, F) = \left( \frac{h\nu - E_F}{E_0} \right) \left( \frac{\sqrt{2m^* E_0}^{2/3}}{e\hbar F} \right)^{2/3},$$

где  $A$  – амплитуда, в которую входит сила осциллятора оптического перехода;  $F$  – напряженность электрического поля;  $m^*$  – эффективная масса носителя заряда, который участвует в переходе;  $E_0$  – энергия чисто электронного перехода;  $f(\varepsilon)$  – форм – функция, характеризующая параметры электрон-фононного взаимодействия.

Расчет можно провести двумя способами.

1. Необходимо знать или найти экспериментально параметры электрон-фононного взаимодействия. Форм-функцию можно восстановить по формуле Эджворта, однако проще использовать формулу Гаусса, рассчитав только дисперсию.

2. Использовать для численного расчета экспериментальную форм-функцию, определенную одним из методов, описанных выше.

В данной работе использовался второй метод. Расчет проводился путем вычисления интеграла свёртки вероятности чистоэлектронного перехода (5.2.1) и форм функции  $f(\varepsilon)$  в соответствии с формулой (2.5.8)

$$W_{abs}(h\nu) = A' \int_{h\nu - \Delta}^{h\nu} \frac{F}{\sqrt{2m^* E_0}} \Omega(z(h\nu - \varepsilon, F)) f(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Для расчета сечения фотоионизации по формуле (2.5.8) в качестве  $f(\varepsilon)$  была взята форм-функция полосы оптического поглощения комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ , восстановленная из полосы его излучения с помощью параметров однокоординатной модели (рис. 2.6). Рассчитанные таким образом зависимости сечения фотоионизации от энергии квантов падающего света изображены на рис. 5.4. На рис. 5.5 изображены графики зависимости сечения фотоионизации электрона на исследуемом центре от напряженности электрического поля при нескольких значениях энергии квантов падающего света.

Отметим, что формула Виноградова для вероятности чисто электронного перехода (2.5.7) описывает полевые зависимости вероятности перехода лишь в узком диапазоне вблизи края примесного поглощения и ниже. Поэтому хорошего совпадения теоретической кривой с экспериментальной не удалось добиться во всем экспериментально измеренном спектральном диапазоне. Коэффициент  $A$  в формуле (5.2.1) подбирался для наилучшего согласия теории с экспериментом в интервале значений  $h\nu$  от 1.30 эВ до 1.33 эВ при напряженности поля  $8.8 \cdot 10^4$  В/см. Как видно из рис. 5.4 и рис. 5.5, в пределах погрешности эксперимента, связанных с неточностями измерения емкости и калибровки источника излучения, согласие между расчетными и экспериментальными данными следует признать удовлетворительным.

Расчет полевой зависимости сечения фотоионизации электрона на глубоком центре комплекса  $V_{Ga}-S_{As}$  в GaAs, на основании экспериментальной форм-функции полосы оптического поглощения дает удовлетворительное согласие расчетных зависимостей с экспериментальными.

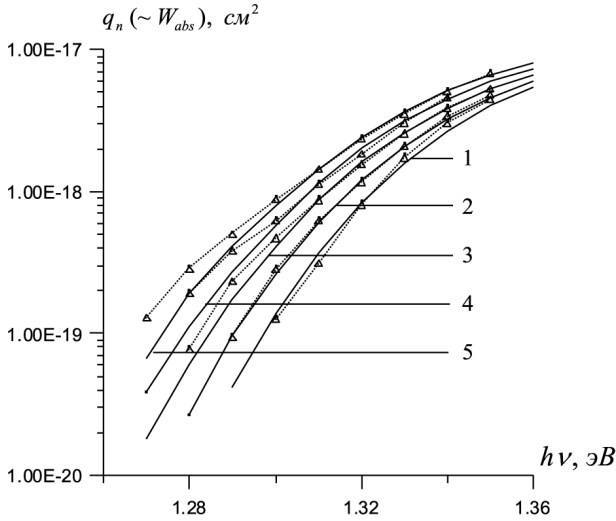


Рис. 5.4. Экспериментальные спектры сечений фотоионизации электрона на глубоком уровне комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  – точки, соединенные пунктирными линиями; спектры, рассчитанные по формуле (5.2.1) – сплошные линии, при различных полях в ОПЗ, В/см: 1 –  $8.3 \cdot 10^4$ , 2 –  $8.8 \cdot 10^4$ , 3 –  $9.5 \cdot 10^4$ , 4 –  $1.05 \cdot 10^5$ , 5 –  $1.1 \cdot 10^5$ .

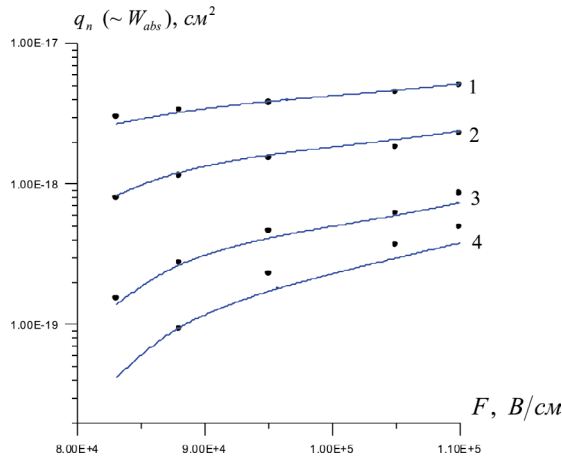


Рис. 5.5. Экспериментальные зависимости сечений фотоионизации электрона на глубоком уровне комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  от напряженности поля – точки; зависимости, рассчитанные по формуле (5.2.1) – сплошные линии при различных энергиях квантов падающего света: 1 – 1.34 эВ, 2 – 1.32 эВ, 3 – 1.3 эВ, 4 – 1.29 эВ.

Величину фототока такого преобразователя можно рассчитать по формуле (5.1.7), подставив вместо величины термической эмиссии вероятность оптического перехода в сильном электрическом поле.

**Моделирование полевой зависимости вероятности фотоионизации комплекса  $V_{Ga}Te_{As}$  в GaAs на основании форм-функции полосы оптического поглощения.** Для расчета сечения фотоионизации по формуле (5.2.8) в качестве  $f(\epsilon)$  была взята форм-функция полосы оптического поглощения



комплекса  $V_{Ga}Te_{As}$ , восстановленная из полосы его излучения с помощью параметров однокоординатной модели. Рассчитанные таким образом зависимости сечения фотоионизации электрона на исследуемом центре от напряженности электрического поля при нескольких значениях энергии квантов падающего света изображены на рис. 5.6.

Таким образом, проведен расчет полевой зависимости сечения фотоионизации глубокого центра  $V_{Ga}S_{As}$  в GaAs в однокоординатном приближении. Получено удовлетворительное согласие расчетных зависимостей с экспериментальными. Аналогичный результат наблюдается на глубоком центре комплекса  $V_{Ga}-Te_{As}$  в GaAs.

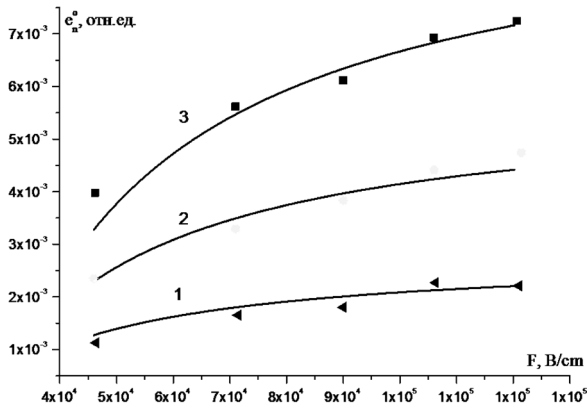


Рис. 5.6. Экспериментальные зависимости сечений фотоионизации электрона на глубоком уровне комплекса  $V_{Ga}Te_{As}$  от напряженности поля (точки) и результат моделирования по формуле (5.2.8) (сплошные линии при различных энергиях квантов падающего света) – 1 – 1.40 эВ, 2 – 1.45 эВ, 3 – 1.49 эВ.

Разработанный нами алгоритм расчета сечений фотоионизации носителей на глубоких центрах в электрическом поле, опирающийся на экспериментальные спектры оптических переходов, дает хорошее согласие с экспериментом. Проведено сравнение разработанного алгоритма расчета сечений фотоионизации глубоких центров с данными расчета вероятности ионизации центра  $V_{Ga}S_{As}$ , выполненного в рамках однокоординатной модели и с экспериментальными данными. Для этого на диодах Шоттки Ni-GaAs:S методом кинетики фотоемкости измерены спектры фотоионизации комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ . Получено хорошее согласие экспериментальной зависимости с обеими теоретическими. Однако предпочтение отдано предложенной схеме вычисления сечений фотоионизации глубоких центров, опирающейся на экспериментальные спектры оптического поглощения; это связано с тем, что она позволяет обходиться без использования каких-либо приближений по сравнению с методами, базирующимися на однокоординатной модели, и потому является более общей.

Проведены расчеты форм-функции полосы поглощения комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  в арсениде галлия. Получены данные о влиянии внешнего электрического поля на изменения моментов форм-функции полосы поглощения.

Сделан вывод о влиянии электрического поля на адиабатические потенциалы исследуемого центра.

Полученные результаты убедительно доказывают влияние электрон-фононного взаимодействия с участием глубоких центров на процессы генерации в полупроводниковых структурах.

### 5.3. Расчет полевых зависимостей скоростей термической эмиссии.

В п. 5.1. было показано, что скорость термической эмиссии напрямую влияет на величину обратного тока при генерации носителей заряда через рекомбинационные центры в области пространственного заряда. Это влияние описывается формулой (5.1.7). Электрон-фононное взаимодействие и электрическое поле существенно увеличивает величину скорости термической эмиссии [3]. Ниже будет показано как это учесть при расчетах величины обратного тока.

Экспериментальное определение зависимостей скорости эмиссии дырок с глубокого уровня комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  было описано п. 4.4. В качестве образцов для исследования использовались диоды Шоттки, изготовленные химическим осаждением никеля на арсенид галлия, легированный серой. Кинетика изменения емкости измерялась при различных напряженностях электрического поля контакте металл-полупроводник, в результате чего были получены зависимости скорости термической эмиссии, которые приведены на рис. 5.7.

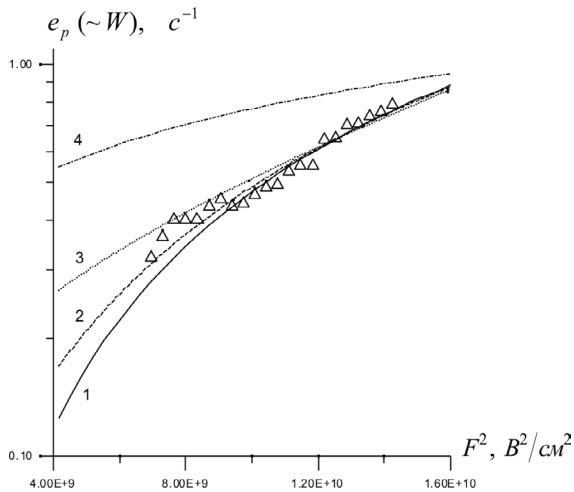


Рис. 5.7. Экспериментальная полевая зависимость вероятности перехода дырки с глубокого уровня, соответствующего основному состоянию центра  $V_{Ga}S_{As}$ , на локальное состояние вблизи потолка валентной зоны, и зависимости, рассчитанные по формулам:

1 – (5.3.7); 2 – (5.3.4); 3 – (5.3.3); 4 – (5.3.2).

Расчет полевых может быть выполнен несколькими способами. При расчетах были использованы параметры электрон-фононного взаимодействия,

которые были получены в п. 4.9 и приведены в табл. 4.3, а также спектральная зависимость форм-функции электронно-колебательного перехода, определенная в п. 4.8, рис. 4.20.

**Проверка теории Макрам-Эбейда и Лану.** Согласно Макрам-Эбейду и Ланну [7, 8], скорость туннельной ионизации глубокого центра можно выразить формулой:

$$R(F) \cong \exp\left[-\frac{(\Delta_m - \Delta_1)^2}{2(\Delta_2)^2}\right] W(\Delta_m) \left[1 + \frac{F_c}{F} \left\{\frac{F_c}{F} + \sqrt{\left[\frac{F_c}{F}\right]^2 + 1}\right\}\right]^{-1/2}, \quad (5.3.1)$$

$$\Delta_1 = E_{i0} + S\hbar\omega,$$

$$(\Delta_2)^2 = 2S(\hbar\omega)^2 \coth(\hbar\omega/2kT),$$

$$F_c = [2m^*/\hbar^2]^{1/2} (\Delta_2)^2 / \sqrt{\Delta_1},$$

$$\Delta_m - \Delta_1 = -2\Delta_1 \left\{1 + [1 + (F/F_c)^2]^{1/2}\right\}^{-2},$$

где  $F$  – напряженность электрического поля;  $F_{i0}$  – энергия чисто электронного перехода с рекомбинационного центра в разрешенную зону;  $S$  – фактор Хауна и Рис;  $\hbar\omega$  – энергия характеристического фонона, который участвует в электрон-фононном взаимодействии;  $\hbar$  – постоянная Планка.

Поскольку при таком способе расчета вероятность термоионизации обращается в ноль в отсутствии поля, Макрам-Эбейд и Ланну [8] просто прибавляют к результату вычислений вероятность термоионизации в нулевом поле. Тогда вероятность эмиссии дырки с глубокого уровня на локальное состояние вблизи потолка валентной зоны можно выразить формулой [8]:

$$e_p^t = e_{p0} + R(F), \quad (5.3.2)$$

где  $e_{p0}$  – скорость эмиссии в нулевом поле, которая определялась экспериментально при очень малых напряжениях смещения составила  $e_{p0} = 0.045\text{с}^{-1}$ . Для энергии чисто электронного перехода использовалась величина, равная разности ширины запрещенной зоны арсенида галлия с энергией чисто электронного оптического перехода, которая приведена в табл. 4.3.  $E_{i0} = 0.19$  эВ. Для этой модели в качестве  $\hbar\omega$  было взято среднее между  $\hbar\omega_u$  и  $\hbar\omega_g$ ,  $\hbar\omega = 0.021$  эВ (таб. 4.3),

График зависимости, рассчитанный по формуле (5.3.2), приведен на рис. 5.6 (кривая 4). Тот факт, что теория Макрам-Эбейда и Ланну плохо описывает эксперимент, можно связать с неточностью этих формул в слабых полях (для исследуемого центра в арсениде галлия критическое поле  $F_c = 2.2 \cdot 10^5$  В/см). Экспериментальные данные работы [8], где  $F > 2 \cdot 10^6$  В/см, по всей видимости, относятся к сильным полям.

Проверка теории Тимашева. Тимашев С. Ф. нашел вероятность ионизации глубоких центров в электрическом поле в виде [9–11]:

$$e_{n(p)}^t = e_{n(p)}^t(0) \exp\left\{\gamma F^{1/2} + \nu F^2\right\}, \quad (5.3.3)$$

где  $e_{n(p)}^t(0)$  – вероятность перехода без поля,  $\gamma$  – аналог постоянной Френкеля [11], но уже с учетом электрон-фононного взаимодействия.

$$\gamma = \left[ 1 + \left( E_{t_{n(p)}} - S \hbar \omega \right) k T \sigma^{-2} \right] \frac{\alpha e^{3/2}}{k T},$$

$$\nu = \frac{1}{24} \left[ 1 + \left( E_{t_{n(p)}} - S \hbar \omega \right) k T \sigma^{-2} \right] \frac{(e \hbar)^2}{m_{n(p)} (k T)^3},$$

где  $E_{t_{n(p)}}$  – энергия чисто электронного перехода,  $\sigma^2 = \langle M_2 \rangle$ , а параметр  $\alpha$  должен удовлетворять условию  $\frac{\pi^3 e^2 \alpha^2}{h} \left( \frac{m_{n(p)}}{2kT} \right)^{1/2} < 1$ . Параметры, необходимые для расчета, также приведены в табл. 4.3.

В отличие от (5.3.2), формула (5.3.3) хорошо зарекомендовала себя для описания полевых зависимостей скоростей эмиссии в слабых и промежуточных полях. В работе [13] методом емкостной спектроскопии на структурах Au-InP:Fe исследовались скорости эмиссии с глубоких уровней в полях  $F < 7 \cdot 10^4$  В/см и было получено согласие с теорией [11]. Что касается нашего эксперимента, то подбором параметра  $\alpha$  было также получено хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных во всем интервале полей (рис. 6.12) – для  $e_{n(p)}^i(0) = 0.045$  эВ,  $\hbar \omega = 0.021$  эВ,  $\sigma^2 = 2,8 \cdot 10^{-3}$  при 77 К получились коэффициенты  $\gamma = 0.00195$  (см/В)<sup>1/2</sup>,  $\nu = 4.56 \cdot 10^{-11}$  (см/В)<sup>2</sup>.

**Проверка теории Карпуса и Переля.** Более общий теоретический анализ многофононной генерации в электрическом поле выполнен в работах [13, 14]. Выбрав наиболее популярную модель, используемую для описания многофононных переходов, «модель Хуанга и Рис», авторы рассмотрели процессы в рамках многозонной модели, что позволило им получить зависимости для сечений ионизации электронов и дырок на один и тот же центр. Построенная с учетом этого теория одновременно позволяет объяснить, как увеличение вероятности термической эмиссии в электрическом поле, так и рост вероятности туннелирования при учете электрон-фононного взаимодействия. Согласно Перелю и Карпусу [14,5] вероятность перехода:

$$W \propto \exp(-\Phi_c), \quad (5.3.4)$$

$$\text{где } \Phi_c = \frac{8}{3} \frac{E_1}{kT} \tilde{F}^{-4} \left[ \left( 1 + \tilde{F}^2 \right)^{1/2} - 1 \right] \left[ \left( 1 + \tilde{F}^2 \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \right],$$

$$\tilde{F} = \left( C^2 + C \right)^{1/2} \frac{\hbar \omega}{kT} \frac{F}{F_0}, \quad F_0 = 2(2mE_t)^{1/2} \omega,$$

$$C = 1 + 4/\beta, \quad \beta \approx E_t/E_2, \quad E_1 = E_t + E_2,$$

где характерные энергии  $E_1, E_2$  есть соответственно энергия чисто электронного перехода ( $E_t = 0.19$  эВ) и классическая энергия гашения люминесценции при переходе с терма  $U_g$  на терм  $U_{t'}$  (в нашем случае  $E_2 = 0.04$  эВ). При  $\tilde{F} \gg 1$  выражение (5.3.5) переходит в (5.3.4), а при  $\tilde{F} \ll 1$  в формулу Тимашова (5.3.3). Таким образом, теория Тимашова является частным случаем теории Карпуса и Переля. Расчет по данной модели представлен кривой 2 на рис. 5.6.

**Расчет полевой зависимости с помощью интеграла свертки.** Рассмотрим случай, когда энергетический спектр состоит из двух групп близких уровней ( $1, 2_j$ ), разделенных большой энергетической щелью. Предположим, что время релаксации внутри группы 1 значительно меньше времени жизни по отношению к переходам  $1 \rightarrow 2$ . Тогда, согласно [3], выражение для вероятности квантово-механического перехода с учетом электрон-фононного взаимодействия в общем виде может быть записано в виде (переписано выражение 2.5.6):

$$W(F, T, \varepsilon) = \sum_{i,j} \int_{-\infty}^{\infty} W_{0i,j}(E_{ti,j} - \varepsilon) f_{i,j}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (5.3.5)$$

где  $W_{0i,j}(E_{ti,j} - \varepsilon)$  – вероятность чисто электронного перехода с  $i$  – подуровня мультиплета исходного состояния центра на  $j$  – подуровень конечного состояния мультиплета; в качестве этой вероятности использовалась вероятность туннельного перехода.  $F_{i,j}(\varepsilon)$  – выражение для форм-функции оптического перехода с  $i$  – подуровня мультиплета исходного состояния центра на  $j$  – подуровень конечного состояния мультиплета,  $\sum_{i,j}$  – суммирование по всем подуровням мультиплетов 1 и 2.

В качестве вероятности чисто электронного перехода будем рассматривать туннельный переход. Схема переходов приведена на рис. 5.8

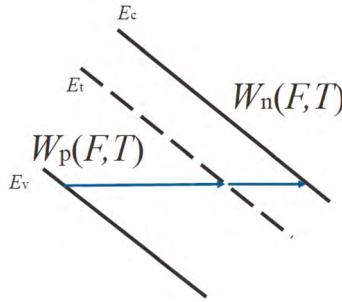


Рис. 5.8. Схема туннельных переходов с участием рекомбинационного центра.

Вероятность туннельного перехода с учетом туннелирования сквозь потенциальный барьер треугольной формы (рис. 5.3) для перехода с РЦ в зону проводимости имеет вид [16]:

$$W_{n,p}(F, T) = \int_{-\infty}^{\infty} W_{0n,p}(E_{tn,p} - \varepsilon) f_{n,p}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.3.6)$$

$$W_{0n}(E_{ti} - \varepsilon) = \frac{eF}{2\sqrt{2m^*}(E_{tm} - \varepsilon)} \exp\left(\frac{4(E_{tm} - \varepsilon)^{3/2}\sqrt{m^*}}{3\hbar eF}\right),$$

где  $E_{n,p}$  – энергия чисто электронного перехода с РЦ в зону проводимости и валентную зону;  $f_{n,p}(\varepsilon)$  – форм-функция этих переходов. Данные форм-функции содержат зависимость вероятности перехода от температуры. Эта зависимость связана с температурной зависимостью параметров электрон-фононного взаимодействия.

Тогда:

$$W_{n,p}(F, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{eF}{2\sqrt{2m^*(E_{in} - \varepsilon)}} \exp\left(\frac{4(E_{in} - \varepsilon)^{3/2}\sqrt{m^*}}{3\hbar eF}\right) f_{n,p}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5.3.7)$$

В нашем случае рассматривается переход с уровня в валентную зону, поэтому  $e_p \equiv W_p(E, T)$ . Вычисления по формуле (5.3.6) хорошо описывают эксперимент рис. 5.6. (кривая 1)

Таким образом, с использованием параметров электрон-фононного взаимодействия комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  выполнены расчеты полевой зависимости скорости эмиссии дырок с исследуемого комплекса. Хорошее согласие экспериментов и расчетов доказывает решающую роль электрон-фононного взаимодействия на вероятности безызлучательных переходов в сильных электрических полях.

**Анализ применимости однокоординатной модели к описанию полевой зависимости скорости эмиссии дырок с глубокого уровня комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  в GaAs.** Проведенные расчеты показали, что многочисленные аналитические выражения для полевой зависимости вероятности ионизации глубоких центров, хорошо согласующиеся в сильных полях, имеют значительные расхождения в области малых и промежуточных полей. Отметим, что в нашем случае экспериментальные данные хорошо описываются выражением  $e_p \propto \exp\{\alpha F^2\}$ , где коэффициент  $\alpha$  совпадает с  $\nu$  в формуле (3.19), что является подтверждением применимости однокоординатного приближения для описания полевых зависимостей скоростей эмиссии носителей с глубокого уровня комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ .

#### 5.4. Ток СВЧ варикапов и диодов Шоттки Ni-GaAs при обратном смещении.

Если в запрещенной зоне полупроводника существует один уровень, то для обратного тока ОПЗ с его участием (независимо от типа процесса переноса заряда) можно записать:

$$I = Ae \int_0^l \frac{W_n W_p}{W_n + W_p} dx \approx Ae \frac{W_n W_p}{W_n + W_p} w, \quad (5.4.1)$$

где  $A$  – площадь барьера,  $w$  – ширина ОПЗ,  $W_n$  и  $W_p$  – вероятности перехода электрона из металла на глубокий уровень и с уровня в зону проводимости. Эти вероятности определяются формулой (5.3.7).

Чаще всего вероятность одного из переходов больше. Допустим, уровень расположен таким образом, что  $E_t > \phi_b - E_p$ , где  $E_t$  – расстояние от уровня до дна зоны проводимости,  $\phi_b$  – высота барьера. В этом случае  $W_1 \gg W_2$ , и формула (5.10) будет выглядеть следующим образом:

$$I \approx Ae W_p w. \quad (5.4.2)$$

Таким образом, с точностью до полевой зависимости ширины ОПЗ  $I(F, T) = const \cdot W_p(F, T)$ .

Рассмотрим приложение формулы (5.4.2) анализа вольт-амперных характеристик СВЧ-варикапов, которые отличаются высокой степенью легирования и сложным профилем распределения примесей. В СВЧ варикапах для достижения резкого изменения емкости с напряжением смещения область полупроводника вблизи контакта специально дополнительно легируется примесями 6-й группы таблицы Менделеева. При этом в данной области интенсивно образуются комплексы, которые исследовались в предыдущих пунктах. Именно эта особенность данных приборов послужила поводом для их исследования.

Вольт-амперные характеристики СВЧ-варикапов измерялись в диапазоне напряжений от 0В до 10В, при различных фиксированных температурах в интервале от 100К до 370К (рис. 5.9). Типичные графики зависимости тока от напряжения обратного смещения для образцов обеих групп приведены на рис. 5.9. Полевые зависимости тока варикапов приведены на рис. 5.10. Для построения выбраны полулогарифмические координаты от величины, обратной напряженности электрического поля, которые характерны для туннелирования.

Вольт-амперные характеристики обоих типов приборов (контакта металл-полупроводник и варикапа) представляют собой достаточно сильные зависимости обратного тока от напряжения. Очевидно, что вид обратных вольт-амперных характеристик значительно отличается от теоретических обратных характеристик, которые должны быть у контактов металл-полупроводник и структур с термополевой эмиссией заряда. Классические характеристики слабо зависят от напряжения обратного смещения, причем эта зависимость в основном определяется силами зеркального отображения. Рассмотрим данные полевые зависимости более подробно.

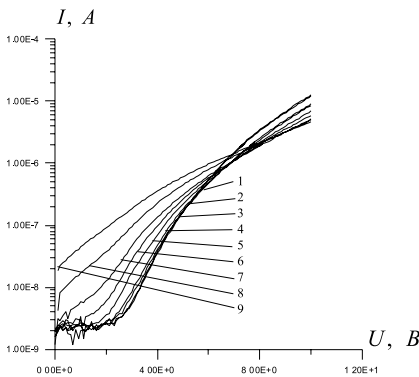


Рис. 5.9. Обратные вольт-амперные характеристики СВЧ-варикапа при различных температурах: 1 – 125К, 2 – 168К, 3 – 209К, 4 – 243К, 5 – 275К, 6 – 307К, 7 – 338К, 8 – 351К, 9 – 370К.

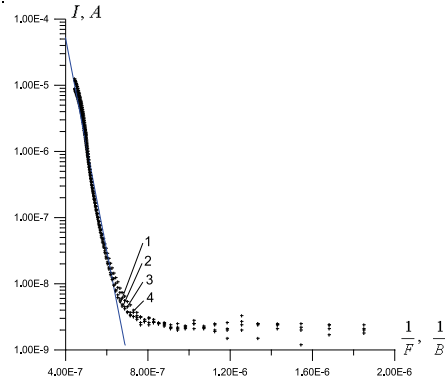


Рис. 5.10. Зависимость тока от обратного поля для СВЧ-варикапа при температурах: 1 – 125К, 2 – 168К, 3 – 209К, 4 – 243К.

Из-за нелинейного распределения концентрации легирующей примеси вблизи контакта варикапа был выполнен расчет напряженности электриче-

ского поля, который опирался на экспериментальные вольт-емкостные характеристики. Расчет проводился на основании выводов работы [3]:

$$F(U) = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0 S} \int_{U-U_k}^U C(u) du, \quad (5.4.1)$$

где интегрирование проводилось по экспериментальной прямой (от  $u = U - U_k$  до 0) и обратной (от 0 до  $u = U$ ) вольт-фарадной характеристики. В дальнейшем именно эти данные использовались для построения полевых зависимостей. Напряженность поля в ОПЗ СВЧ-варикапа превышала  $2 \cdot 10^6$  В/см, что вызывает подобные эффекты.

Экспериментальные зависимости обратных токов показывают, что при сильных электрических полях имеет место туннелирование, которое обуславливает быстрый рост тока. В то же время имеет место сильная зависимость обратного тока от температуры, которая для туннелирования не характерна. Это указывает на вклад в механизм переноса электрон-фононного взаимодействия.

Для расчета величины обратных токов использовались выражения (5.3.7) и (5.4.2).

Исследуемые обратные токи были построены в зависимости от квадрата напряженности поля (рис. 5.11). Как видно из рисунков, действительно на участке квадрата поля приблизительно от  $1 \cdot 10^{12}$  (В/см)<sup>2</sup> до  $2 \cdot 10^6$  (В/см)<sup>2</sup> наблюдается линейная зависимость логарифма тока от  $F^2$ .

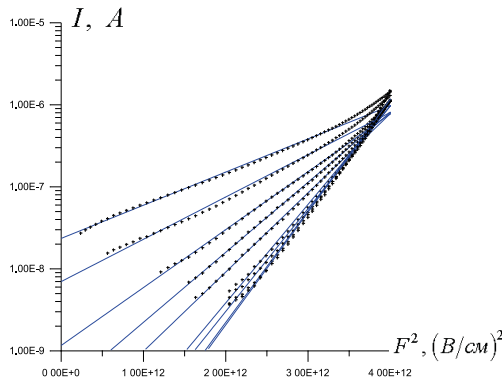


Рис. 5.11. Линейные участки зависимости обратного тока СВЧ-варикапа от квадрата напряженности поля в ОПЗ, аппроксимированные прямыми линиями.

На начальном участке (участке больших температур) точки хорошо ложатся на прямую линию  $y = tg \alpha_{эксн} \cdot \frac{10^3}{T} - y_0$ . Тангенс угла наклона этой прямой  $tg \alpha_{эксн} = 3.24 \cdot 10^{-5}$ , что хорошо согласуется с ожидаемым значением

$$tg \alpha_{теор} = \frac{\hbar}{2k} \sqrt{\frac{e^2}{3m^* \hbar}} \frac{1}{10^3} = 1.83 \cdot 10^{-5}.$$

Заметим, что пока не делалось ни каких предположений о характере глубокого центра, принимающего участие в данном переходе.



Предположим, что в этом процессе участвует центр EL2. Параметры электрон-фононного взаимодействия этой ловушки определены в п. 4.11. Её энергия активации  $E_0 = 0.73$  эВ, а энергия локального фонона и фактор Хунга и Рис  $-\hbar\omega = 28$  мэВ и  $S = 7$ . Этот результат незначительно отличается от данных, приведенных в литературе, например, в [8], где  $\hbar\omega = 20 \pm 5$  мэВ и  $\hbar\omega = 115 \pm 50$  мэВ. С помощью результатов п. 4.4 и формулы (5.4.2), приведенных выше, очень точно описаны полевые зависимости вольт-амперных характеристик варикапов.

Вольт-амперные характеристики барьеров Ni-GaAs (рис. 5.12) измерялись в интервале напряжений от 0 до 2В при комнатной температуре. Они также демонстрируют сильную полевую зависимость тока.

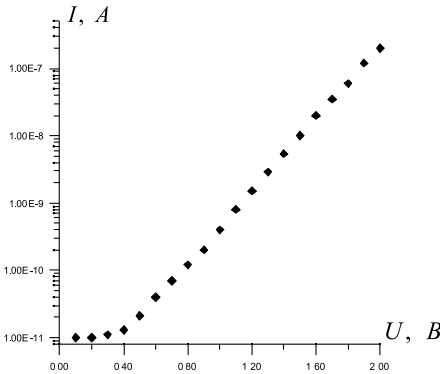


Рис. 5.12. Обратная вольт-амперная характеристика диода Шоттки Ni-GaAs:S при температуре 295К.

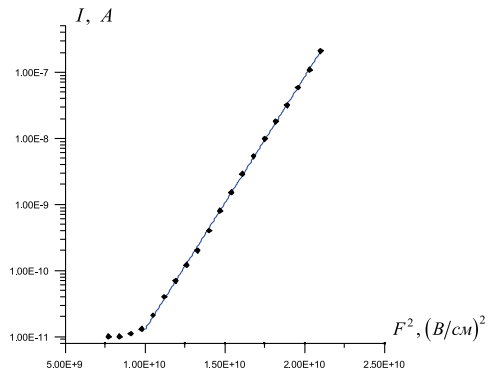


Рис. 5.13. Зависимость обратного тока барьера Ni-GaAs:S от квадрата напряженности поля в ОПЗ.

На рис. 5.13 приведен график зависимости обратного тока от квадрата напряженности поля в ОПЗ диода Ni-GaAs:S. Как видно на графике, на участке от  $1 \cdot 10^{10}$  (В/см)<sup>2</sup> до  $2.5 \cdot 10^{10}$  (В/см)<sup>2</sup> наблюдается линейная зависимость логарифма тока от квадрата напряженности поля. Тангенс угла наклона кривой на данном участке ( $tg\varphi = 8.81 \cdot 10^{-10}$ ) совпадает с теоретическим расчетами  $tg\varphi = 1/F_0^2$  при параметрах  $\hbar\omega = 20$  мэВ и  $S = 7$  (расчет сделан в предположении участия в процессе ловушки EL2 с глубиной залегания  $E_0 = 0.73$  эВ). Этот результат лучше согласуется с результатами [8], хотя отсутствие температурных измерений не позволяет нам утверждать о том, что именно ловушка EL2 принимает участие в переходе. Тем не менее, ярко выраженная линейная зависимость тока от квадрата напряженности поля для всех образцов позволяет утверждать о присутствии стимулированного фононам туннельного механизма переноса носителей заряда.

Следует отметить, что наблюдаемый нами ранее центр  $V_{Ga}S_{As}$  тоже принимает участие в процессе переноса заряда в ОПЗ при обратном включении диода, но его вклад пренебрежимо мал по сравнению с вкладом ловушки EL2. Это следует из различия глубин залегания этих центров. Проведенные расчеты показали, что вероятность туннельного перехода через ловушку EL2 во всем рассматриваемом диапазоне напряженности электрического

поля более чем на 10 порядков превышает вероятность перехода через глубокий центр комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ .

Таким образом, обратные вольт-амперные характеристики, созданные в лабораторных условиях, диодов Шоттки Ni-GaAs:S и промышленных СВЧ-варикапов на основе контактов описываются моделью туннелирования, ускоренного за счет электрон-фононного взаимодействия.

### 5.5. Обратные токи светодиодов на основе арсенида галлия.

Вольт-амперные характеристики кремниевых р-п-переходов при прямом и обратном смещениях (ВАХ) измерялись на автоматизированном комплексе, созданном на основе приборов, связанных с компьютером каналом общего пользования. Ток измерялся пикоамперметром KEITHLEY 6485, напряжение – цифровым вольтметром В7-40 (оно задавалось управляемым источником питания МОТЕСН). Комплекс использует типовые измерительные приборы с классом точности не хуже 0.01 (погрешность измерения напряжения вольтметра В7-40 не превосходит 0,03%). Шаг изменения напряжения прямого смещения составляет 0.02 В.

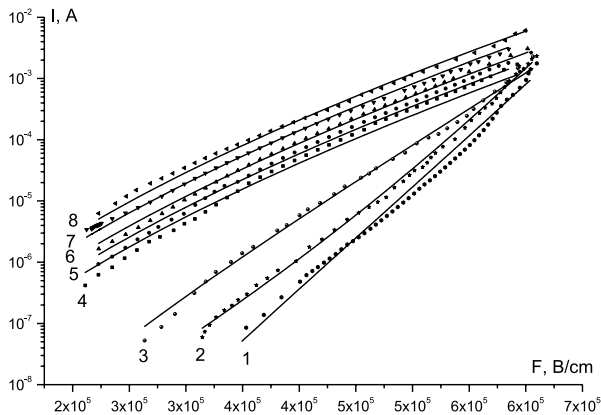


Рис. 5.14. Экспериментальные обратные ВАХ р-п-переходов на основе GaAs (точки) и модельные кривые (сплошные линии) при температурах, К: 1 – 88; 2 – 170; 3 – 230; 4 – 295; 5 – 303; 6 – 313; 7 – 323; 8 – 333.

Обратные вольт-амперные характеристики при нескольких температурах приведены на рис. 5.14.

Они демонстрируют сильную зависимость обратного тока от приложенного напряжения, и относительно слабую зависимость – от температуры проведения эксперимента. И это несмотря на то, что концентрация носителей заряда в квазинейтральной части слаболегированной области составляла  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а ширина области пространственного заряда достигала 2 мкм. Такая зависимость указывает на ускорение процессов генерации в сильных электрических полях при обратном смещении. Рассмотрим эти процессы более подробно.

При обратном напряжении область пространственного заряда прибора обеднена свободными носителями заряда, равновесие между рекомбина-

цией и генерацией сдвинуто в сторону генерации. Обратный ток определяется выражением (5.4.1). В данном выражении необходимо использовать  $e_p^t$  – скорость термической эмиссии дырок из валентной зоны на уровень ловушки EL2. Обратный ток определяется самым медленным процессом, а именно скоростью эмиссии с большей энергией активации, которая в случае EL2 связана с эмиссией дырок, так как уровень ловушки расположен ближе к зоне проводимости, чем к валентной зоне.

Увеличение напряжения обратного смещения на  $p$ - $n$ -переходе приводит к росту напряженности электрического поля ОПЗ. При этом скорость термической эмиссии также растет с ростом поля. Полевую зависимость скорости термической эмиссии вычислим с использованием выражения для вероятности электронно-колебательного перехода (5.3.6). В главе 4 показано, что  $f(\epsilon)$  с точностью до постоянного коэффициента равняется форм-функции оптического перехода. В п. 4.11 эта функция определялась фотоэмкостным методом. Для дальнейших вычислений использовалась функция, измеренная при минимальной напряженности электрического поля  $5 \cdot 10^4$  В/см.

Вероятность чисто электронного перехода можно вычислить по формуле Франца (5.3.7).

Обратный ток вычислялся по формуле (5.4.1). Ширина области пространственного заряда и напряженность электрического поля в ОПЗ определялись на основании измерения вольт-фарадных характеристик, а скорость термической эмиссии – по формуле (5.3.6), параметры которой определялись по методике, изложенной выше. Результаты вычислений приведены на рис. 5.14 сплошными линиями. Согласие расчетов и эксперимента подтверждает адекватность использованной модели.

Очевидно, что электрон-фононное взаимодействие оказывает определяющее влияние на величину обратных токов,  $p$ - $n$ -переходов, рассмотренных выше. Это влияние необходимо учитывать в большинстве других случаев. Тем более это важно делать, когда центры рекомбинации имеют квазилокальную природу, как, например, исследованные нами ранее комплексы вакансий галлия с серой, теллуrom и оловом. Ловушку EL2 в арсениде галлия также может быть отнесена к подобным центрам. В таких центрах рекомбинации могут проявляться сильные локальные или квазилокальные колебания, которые приводят к сильному электрон-фононному взаимодействию. Для интерпретации обратных токов таких структур необходимо уметь находить параметры этого взаимодействия и вычислять вероятность безызлучательного перехода. В работе показано, как на основании общего выражения для вероятности электронно-колебательного перехода и параметров электрон-фононного взаимодействия вычислить полевые зависимости обратного тока.

## Выводы.

1. Разработан новый алгоритм расчета полевых зависимостей скоростей эмиссии, опирающийся на экспериментальные спектры оптических переходов. Для этого выполнен квантово-механический расчет вероятности безызлучательного перехода с локализованных состояний глубоких центров.

2. Проведено сравнение разработанного алгоритма расчета полевых зависимостей скоростей эмиссии с экспериментом для комплекса  $V_{Ga}S_{As}$  в арсениде галлия. Для этого на образцах GaAs:S были исследованы спектры фотолюминесценции, подтвердившие присутствие в образцах комплексов  $V_{Ga}S_{As}$ . Путем электрохимического осаждения никеля получены контакты Ni-GaAs. Проведенный анализ показал, что исследуемые контакты являлись барьерами Шоттки, что позволило методом кинетики релаксации емкости ОПЗ исследуемых структур получить экспериментальные полевые зависимости скорости эмиссии дырок с комплекса  $V_{Ga}S_{As}$ .

3. Получено хорошее согласие экспериментальной зависимости с теоретической. Сделан вывод, что такая схема вычислений полевых зависимостей является более предпочтительной (по сравнению с методами, базирующимися на однокоординатной модели).

### Литература к главе 5.

1. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1 и т. 2. М.: Мир, 1984.
2. Гамман В. И. Физика полупроводниковых приборов. 1989, 336 с.
3. Булярский С. В., Грушко Н. С. Рекомбинационные процессы в активных элементах. М: МГУ, 1998 г., 430 с.
4. Булярский С.В., Грушко Н.С., Гуткин А.А. //Полевые зависимости термической ионизации глубоких центров в слое объемного заряда барьеров Au – n-InP:Fe. ФТП, 1975, т. 9, с. 287–291.
5. Куджмаускас Ш. П. Теория туннелирования электронов из глубоких примесных уровней в зону проводимости в сильных электрических полях с учетом многофононных процессов. Лит. Физ. Сб., 1976, т. 19, № 4, с. 459.
6. Виноградов В. С. Теория многофононного поглощения света. ФТТ, 1970, т. 12, в. 12, с. 3081.
7. Makram-Ebeid S. Effect of electric field on deep-level transients in GaAs and GaP. Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, No 5, 464 p.
8. Makram-Ebeid S., Lannoo M. Quantum model for phonon assisted tunnel ionization of deep levels in semiconductors. Phys. Rev., 1982, v. 25, No 10, p.
9. Тимашов С. Ф. О термическом поглощении в сильном электрическом поле ниже края поглощения. ФТТ, 1972, т. 14, с. 2621.
10. Тимашов С. Ф. О термической ионизации глубоких центров в слое объемного заряда в полупроводниках. ФТТ, 1972, т. 14, с. 171.
11. Тимашов С. Ф. Об эффекте Френкеля при термополевой ионизации глубоких центров в слое объемного заряда в полупроводниках. ФТТ, 1974, т. 16, с. 804.
12. Далидчик Ф. И. Многофононные туннельные процессы в однородном электрическом поле. ЖЭТФ, 1978, т. 74, в. 2, с. 472.
13. Булярский С. В., Грушко Н. С., Гуткин А. А. Полевые зависимости термической ионизации глубоких центров в слое объемного заряда барьеров Au – n-InP:Fe. ФТП, 1975, т. 9, с. 287–291.
14. Карпус В., Перель В. И. Многофононная ионизация глубоких центров в полупроводниках в электрическом поле. ЖЭТФ, 1986, т. 91, с. 2319.
15. Карпус В. Влияние электрон-фононного взаимодействия на ионизацию глубоких центров сильным электрическим полем. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, с. 344.
16. Ganichev S. D., Prettl W., Yassievich I. N. Deep impurity-center ionization by far-infrared radiation. Phys. Solid State, 1997, v. 39 (11), pp. 1703-1727.

## Глава 6.

Басаев А. С., Булярский С. В.

### ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЕВЫХ *p-i-n*-ДИОДОВ

#### 6.1. Коэффициент полезного действия полупроводниковых преобразователей рентгеновского излучения.

Первые полупроводниковые детекторы рентгеновского излучения появились в шестидесятых годах прошлого века. Данное направление успешно развивалось, и в настоящее время является доминирующим на рынке. Широко используются приемники на основе кремния [1–3]. Они имеют определенные преимущества, а именно: обладают хорошим спектральным разрешением, сопрягаются с цифровыми интегральными схемами, отличаются достаточно низкой стоимостью [4]. Тем не менее, кремниевые полупроводниковые детекторы имеют некоторые ограничения: они недостаточно стойки по отношению к радиации [5], а также требуют охлаждения для того, чтобы добиться их оптимальной производительности и спектрального разрешения [6]. Подробный обзор рентгеновских приемников на основе кремния дан в работе [7]. Приемники рентгеновского излучения бывают двух типов: содержащие и не содержащие люминофор. Схема, поясняющая конструкцию приемника, приведена на рис. 6.1. Принцип действия конструктивных элементов поясняет рис. 6.2.

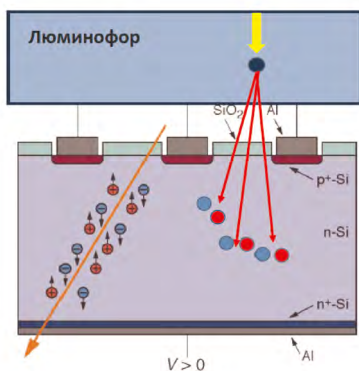


Рис. 6.1. Конструкция полупроводниковых преобразователей рентгеновского излучения на базе *p-i-n*-диода.

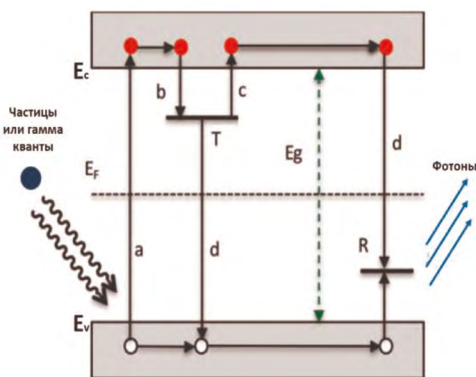


Рис. 6.2. Зонная диаграмма, поясняющая основные физические процессы в полупроводнике и люминофоре.

Полупроводниковый преобразователь состоит из достаточно толстого слоя с проводимостью, которая близка к собственной (*i*). Толщина этого слоя в различных конструкциях изменяется от 30 до 500 мкм. К полу-

изолирующему слою диффузионным способом изготавливают контакты  $n$  и  $p$ -типа, а к ним – омические контакты (в нашем случае из Al). Верхний  $p^+$ -слой может быть сплошным. В этом случае определится только величина сигнала, создаваемого рентгеновским излучением. Однако это слой может создаваться в виде матрицы, как на рис. 6.1. В этом случае можно по изменению величины сигнала на анодах проследить путь частицы в толще полупроводника. Это происходит благодаря рассеянию электронно-дырочных пар. Эффект рассеяния частиц вкупе с рекомбинацией приводит к тому, что сигнал с ближайшего к частице анода больше, чем сигнал на других анодах.

Рисунки 6.1 и 6.2 могут быть использованы для объяснения принципа действия преобразователей обоих типов. Рассмотрим в начале функционирование преобразователя без люминофора. Квант рентгеновского излучения генерирует в полупроводнике электронно-дырочные пары. Распространение гамма кванта показано на рис. 6.1 стрелкой слева. Вокруг стрелки показаны генерируемые электронно-дырочные пары. На зонной диаграмме (рис. 6.2) процесс генерации обозначен буквой «а» и показан вертикальной стрелкой, направленной снизу вверх. Образовавшиеся пары разделяются электрическим полем  $p$ - $i$ - $n$ -диода и создают электрический ток. Однако часть из них теряется в результате безызлучательной рекомбинации через ловушки Т (процессы обозначены стрелками «b, c, d»). Внутренний квантовый выход определяется количеством электронно-дырочных пар, приходящихся на один гамма-квант. Энергия образования одной пары в кремнии равна 3.6 эВ. Количество пар можно определить, разделив энергию гамма-кванта на это число. Это же количество пар можно оценить по величине плотности тока, который создан в результате генерации.

$$j = e(n\mu_n + p\mu_p)F \approx en_c(\mu_n + \mu_p)E, \quad (6.1.1)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $n$  – концентрация электронов, которые возникают в  $i$ -слое в результате генерации;  $p$  – концентрация дырок;  $n_c$  – концентрация электронно-дырочных пар, равная концентрации электронов либо дырок;  $\mu_n$  – подвижность электронов;  $\mu_p$  – подвижность дырок;  $F$  – тянущее электрическое поле в  $i$ -слое.

Теоретическое значение тока всегда больше экспериментального из-за рекомбинации, которая приводит к исчезновению пар. Коэффициент рекомбинационных потерь можно рассчитать, сравнивая теоретический расчет с экспериментом:

$$\eta_r = \frac{n_c}{n_{cT}} = \frac{j}{e(\mu_n + \mu_p)F} \cdot \frac{E_\gamma}{E_{np}}, \quad (6.1.2)$$

где  $n_c$  – экспериментальное количество электронно-дырочных пар, которое рассчитано по формуле (6.1.1);  $n_{cT}$  – теоретическое количество пар;  $E_\gamma$  – энергия гамма кванта;  $E_{np}$  – энергия образования электронно-дырочной пары в полупроводнике. Величина коэффициента рекомбинационных потерь будет оценена ниже на основе конкретных экспериментов.

Рассмотрим принцип действия преобразователя с люминофором. Гамма-квант попадает в люминофор и вызывает сцинтилляцию (рис. 6.1), которая обусловлена люминесценцией в результате генерации электрон-

но-дырочных пар в люминофоре. Явление люминесценции, вызванное взаимодействием частицы высоких энергий с люминофором, показано на рис. 6.1 пучком расходящихся стрелок. Физику явления поясняет рис. 6.2. Гамма-квант генерирует электронно-дырочные пары в люминофоре. Часть из них, как и в предыдущем случае, рекомбинирует. Это приводит к потерям полезного сигнала. Другая часть достигает ловушек типа «R» и рекомбинирует на них с излучением фотонов. Фотоны попадают в *i*-слой диода и в свою очередь генерируют в нем электронно-дырочные пары. Часть этих пар приводит к появлению фототока сквозь диод (полезный сигнал), а часть рекомбинирует в полупроводниковом диоде (потери).

Более подробно с люминофорами можно познакомиться в научной литературе, например, [8]. В данной работе в первую очередь рассматривается полупроводниковая часть преобразователя с целью выяснения природы рекомбинационных потерь и путей повышения эффективности преобразования.

Обратная ветвь вольт-амперной характеристики во многом определяет качество приемника излучения полупроводникового преобразователя. Действительно, можно провести определенную аналогию между рентгеночувствительным приемником и фотоприемником. Эти два прибора отличаются только наличием у приемника излучения слоя, преобразующего рентгеновские лучи в видимые. Известно, что основным параметром приемников излучения является эффективность преобразования, или коэффициент полезного действия (КПД) [9]:

$$\eta = P_{\max} / J_R S, \quad (6.1.3)$$

где  $P_{\max}$  – максимальная мощность, выделяемая на нагрузочном сопротивлении;  $J_R$  – поток рентгеновского излучения;  $S$  – площадь приемника.

Выходная мощность определяется как произведение силы тока на падение напряжения на нагрузке:

$$P = VI = I_S V [\exp(eV/kT) - 1] - I_R V, \quad (6.1.4)$$

где  $V$  – напряжение на *p-n*-переходе приемника, возникающее в результате генерации электронно-дырочных пар в области пространственного заряда (ОПЗ);  $I_S$  – ток насыщения *p-n*-перехода в темноте (без воздействия рентгеновского излучения);  $I_R$  – ток, возникающий при действии излучения.

Особенностью рентгеновского приемника, является то, что он должен эффективно работать при минимальных интенсивностях излучения. В этом случае выполняется неравенство  $eV \ll kT$ . Тогда, раскладывая экспоненту формулы (6.1.4) в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получим:

$$P_{\max} = \frac{eI_S V^2}{kT} - I_R V. \quad (6.1.5)$$

После простых вычислений для максимальной мощности КПД получаем:

$$P_{\max} = \frac{kT I_R^2}{2eI_S}, \quad \eta = \frac{1}{2J_R S} \frac{kT I_R^2}{eI_S}. \quad (6.1.6)$$

Таким образом, формулы (6.1.6) показывают, что и максимальная мощность на нагрузке, и КПД обратно пропорциональны обратному току приемника. Следовательно, очень важно понять механизмы, формирующие обратную вольт-амперную характеристику, и проанализировать, как можно уменьшить этот ток.

Вопрос о механизмах формирования обратной вольт-амперной характеристики остается одним из самых сложных (он был изложен нами в главе 4). Классическая диффузионная теория предсказывает, что ток должен быть постоянным. Проверим, что показывает эксперимент на исследуемых структурах. Исследовались *p-i-n*-диоды, соответствующие, описанным выше. Толщина *i*-слоя составляла 30–50 мкм.

Обратные ВАХ приемников излучения приведены на рис. 6.3 в полулогарифмическом масштабе. На рис. 6.4 показана температурная зависимость обратного тока одного из образцов при фиксированном напряжении обратного смещения. Обращают на себя внимание следующие факты:

1. Обратный ток далеко не постоянен. С увеличением приложенного напряжения он значительно возрастает. Рост тока нельзя объяснить за счет пробоя. В кремниевых полупроводниковых диодах пробой имеет, как правило, лавинный характер [9, 10]. Такой вид пробоя имеет свои ярко выраженные характерные особенности, которые рассмотрены в главе 5.

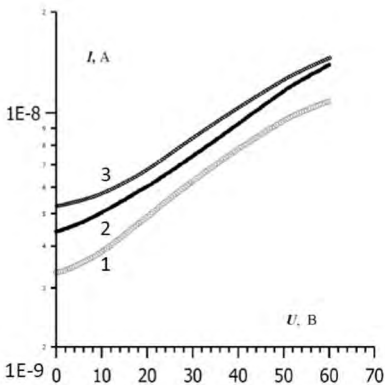


Рис. 6.3. Вольт-амперные характеристики приемников излучения при обратном смещении для трех различных образцов.

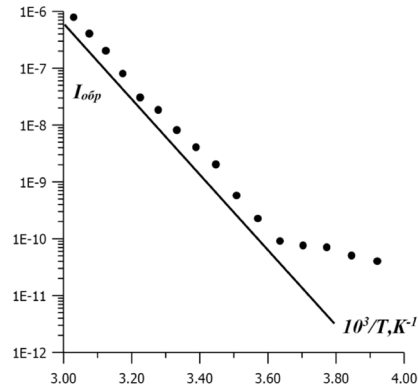


Рис. 6.4. Температурная зависимость обратной вольт-амперной характеристики. Точки – эксперимент. Сплошная линия – расчет по формуле (5.2.4).

В то же время лавинные механизмы в той или иной степени имеют место. На некоторых образцах наблюдаются практически вертикальные ступени на обратной ветви ВАХ. Эти ступени могут быть связаны с микроплазменным пробоем в области неоднородностей, в частности – дислокаций [11]. Наличие таких участков указывает, что исходный материал для изготовления структур недостаточно совершенен.

Как показано в главе 5, температурная зависимость обратного тока является основным диагностирующим фактором механизма переноса тока при обратном смещении.



Экспериментально наблюдается экспоненциальное нарастание тока с энергией активации  $E_g < E_a < 0.5E_g$ . Величина энергии активации 0.85 эВ. Такие энергии активации характерны для генерации с участием рекомбинационных уровней [10].

Предварительный анализ вольт-амперных характеристик показывает, что рекомбинационные центры в приемниках данного типа играют существенную роль. В связи с этим необходимо определить их параметры.

## 6.2. Характеристики области пространственного заряда преобразователей рентгеновского излучения.

Рентгеночувствительные приемники излучения были изготовлены на основе диффузионных *p-n*-переходов. В особо чистый кремний с удельным сопротивлением 100 Ом\*см проводилась диффузия бора. Толщина *p*-слоя, полученного в результате диффузии, составляла 1–2 мкм. Полученный таким образом переход с нанесенными омическими контактами покрывался компаундом и герметизировался в пластмассовом корпусе. Верхняя часть корпуса заполнялась люминофором, который светился под воздействием рентгеновских лучей.

Распределение концентрации примесей вблизи *p-n*-перехода определяется в результате пересчета экспериментальных кривых емкость-напряжение.

Теоретическое обоснование этого метода заключается в следующем [10]. Внешнее напряжение способно изменять высоту потенциального барьера и напряженность электрического поля области пространственного заряда (ОПЗ). Вместе с этим изменяется заряд ОПЗ, а, следовательно, и емкость. Синхронное изменение напряжения и заряда говорит о том, что ОПЗ обладает емкостью  $C_b$ , которую называют барьерной и определяют формулой:

$$C_b = \frac{\delta Q}{\delta U}, \quad (6.2.1)$$

где  $\delta Q$  – изменение заряда при изменении напряжения в ОПЗ.

Под зарядом ОПЗ понимают абсолютное значение отрицательного либо положительного заряда в одной из областей. Этот заряд близок к концентрации свободных носителей в полупроводнике. Он отличается на величину заряда, связанного на рекомбинационных центрах, которая существенно меньше концентрации свободных электронов и дырок. Изменение напряженности приводит к изменению границ ОПЗ, и в соответствии с этим изменяется заряд:

$$\delta Q = eS|N(x_p)dx_p| = eS|N(x_n)dx_n|, \quad (6.2.2)$$

где  $S$  – площадь контакта.

Для напряжения получим:

$$\delta U = \frac{e}{\varepsilon_g S} [x_n|N(x_n)dx_n| - x_p|N(x_p)dx_p|]. \quad (6.2.3)$$

Подставляя последние два соотношения в определение барьерной емкости, получаем выражение:

$$C_b = \frac{\varepsilon_g S}{W}, \quad (6.2.4)$$

где  $W = x_n - x_p$  – толщина ОПЗ.

Таким образом, измерение барьерной емкости позволяет с хорошей точностью определить ширину ОПЗ.

Продифференцируем (6.2.4):

$$\frac{dC_b}{dU} = -\frac{\varepsilon_g S}{W^2} \frac{dn}{dU} = -\frac{C_b^3}{\varepsilon_g S} \frac{\delta W}{dQ}. \quad (6.2.5)$$

Очевидно, что  $\delta W = |dx_n| + |dx_p|$ .

С помощью (6.2.2) из уравнения (6.2.5) получим

$$\frac{dC_b}{dU} = -\frac{C_b^2}{e\varepsilon_g S^2} \left[ \frac{1}{N(x_n)} + \frac{1}{N(x_p)} \right], \quad (6.2.6)$$

а после преобразований –

$$\frac{N(x_n)N(x_p)}{N(x_n) + N(x_p)} = \frac{2}{e\varepsilon_g S^2} \left[ \frac{d(C_b^{-2})}{dU} \right]^{-1}. \quad (6.2.7)$$

Если область пространственного заряда асимметрична, т. е. концентрация носителей заряда одного типа значительно превосходит концентрацию другого типа, например,  $N(x_p) \gg N(x_n)$ , тогда

$$N(x_n) = \frac{2}{e\varepsilon_g S^2} \left[ \frac{d(C_b^{-2})}{dU} \right]^{-1} = -\frac{C_b^3}{e\varepsilon_g S^2} \left( \frac{dC_b}{dU} \right)^{-1}. \quad (6.2.8)$$

В этом случае  $x_n \gg x_p$  и  $w = x_p$ .

Напомним, что ширину ОПЗ можно изменить, меняя напряжение смещения. Поэтому, измерив зависимость емкости от напряжения, можно определить профиль распределения концентрации вблизи границы менее легированной области. Заметим, что таким образом мы получаем точное выражение для распределения примесей, т. к. при выводе формулы (6.2.8) никаких специальных предположений не делалось.

При измерении на образец подавалось тестовое напряжение амплитудой 25 мВ и частотой 1 МГц. Напряжение постоянного смещения изменялось от 0 до 15 В. Полярность включения соответствовала обратному напряжению на диоде. Непосредственно в машине вычислялась  $1/C^2$  и концентрация мелких примесей. Концентрация вычислялась по формуле:

$$N(x_n) = -\frac{C_b^2}{e\varepsilon_g S^2} \left( \frac{\delta C_b}{\delta U} \right)^{-1},$$

$$x_n = \frac{\varepsilon_g S}{C_b}.$$

Класс точности измерительного прибора Е7-12 соответствует 0,2. Следовательно относительная погрешность измерения емкости составляет 0,2%. Такой же класс точности соответствует измерению напряжения. Поэтому

сама по себе точность измерения емкости и напряжения достаточно высоки. В связи с этим зависимости  $C^{-2}(U)$  и  $C(U)$  точны и не обладают заметной погрешностью. Вольт-емкостные характеристики эпитаксиальных *p-n*-переходов приведены на рис. 6.5. Результаты измерений на всех образцах хорошо воспроизводимы.

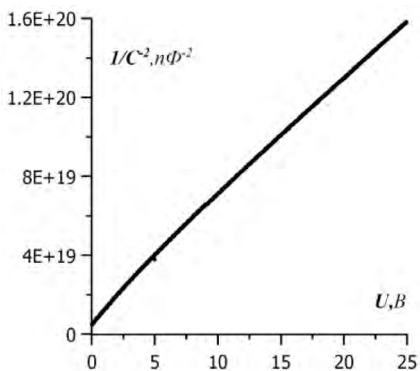


Рис. 6.5. Вольт-емкостная характеристика преобразователя рентгеновского излучения.

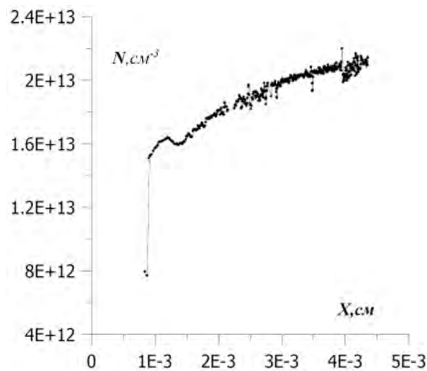


Рис. 6.6. Распределение концентрации вблизи *p-n*-перехода приемника.

Обращают внимание следующие особенности данных характеристик.

В координатах  $C^{-2} = f(U)$  их вид близок к линейному; экстраполяция вольтемкостной характеристики к нулевому значению дает значения диффузионного потенциала. Величина диффузионного потенциала не зависит от выбора экстраполируемого участка зависимости. Эти факты указывают на то, что вблизи *p-n*-перехода концентрация мелких доноров постоянна.

Графики распределения примесей приведены на рис. 6.6. Вид данных зависимостей показывает, что сделанные выше предположения подтверждаются, – концентрация примеси слабо меняется по координате. Можно сделать вывод о том, что исследуемые *p-n*-переходы близки к модели резкого перехода. Среднее значение концентрации электронов в *i*-области равно  $(1.9 \pm 0.02) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Средняя ширина области пространственного заряда (ОПЗ) составляет  $24 \pm 2$  мкм. Эта величина будет использована далее для определения напряженности электрического поля в высокоомной области.

### 6.3. Определение параметров рекомбинационных центров методом термостимулированной емкости.

Методика измерения термостимулированной емкости описана в главе 4. На рис. 6.7 приведена зависимость производной термостимулированной емкости от температуры образца. Для разделения общей экспериментальной кривой на отдельные составляющие была использована формула (4.3.7 главы 4). Первыми определялись энергии уровней, которые дают хорошо выраженные максимумы ТСЕ при температурах 136 и 172 К – 0.16 и 0.30 эВ соответственно. Затем, учитывая, что в области более высоких температур кривая ТСЕ спадает быстрее, определялись параметры уровня с  $T_m = 218$  К. Энергия

активации данного уровня составила 0.5 эВ. После этого кривые, рассчитанные по формуле (4.3.7) вычитались из экспериментальных результатов. После чего можно было определить параметры еще двух центров с температурами максимумов ТСЕ 196 и 206 К. Их энергии оказались равными 0.40 и 0.45 эВ. Первые максимумы хорошо выделены. Поэтому энергии активации определены с точностью  $\pm 0.02$  эВ, остальных – с точностью  $\pm 0.03$  эВ.

Концентрация глубоких центров определяется непосредственно по кривой термостимулированной емкости и вычисляется следующим образом:

$$N_t = \frac{2C(T_m)N_d}{C(T_{m1}) - C(T_1)}, \tag{6.3.1}$$

где  $T_{m1}$  – температура, при которой производная ТСЕ принимает минимальное значение в области больших температур;  $T_1$  – то же самое, но в области меньших температур (отмечены стрелками на рис. 6.5);  $N_d$  – концентрация свободных носителей заряда, определенная емкостным методом.

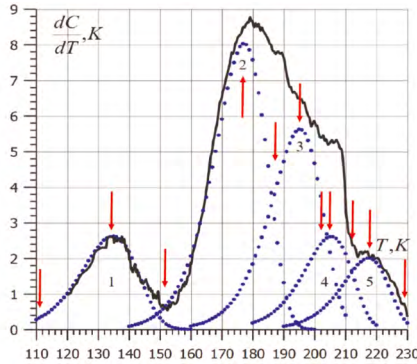


Рис. 6.7. Температурная зависимость производной термостимулированной емкости. Характерные температуры показаны стрелками. Точки – результат разделения процесса на составляющие, со следующими энергиями активации уровней, эВ: 1 – 0.16; 2 – 0.30; 3 – 0.38; 4 – 0.45; 5 – 0.52.

Очевидно, что чем ближе энергетически расположены уровни рекомбинационных центров, тем выше погрешность определения их концентрации. Результаты вычислений сведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1.

**Параметры глубоких уровней.**

№	$E_c$ , эВ	$C_n$ , $\text{см}^3\text{с}^{-1}$	$N_t \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-3}$
1	$0.16 \pm 0.03$	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-16}$	9
2	$0.30 \pm 0.03$	$(5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-12}$	10
3	$0.38 \pm 0.03$	$(4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$	4
4	$0.45 \pm 0.03$	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-9}$	3
5	$0.53 \pm 0.03$	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$	4

При анализе результатов, приведенных в табл. 6.1, внимание привлекают маленькие значения коэффициентов захвата для первых трех уровней. Та-

кой эффект может быть связан с тем, что данные центры имеют молекулярную природу. В этом случае может быть велика роль электрон-фононного взаимодействия при ионизации уровней, что приводит к сильным температурным зависимостям коэффициентов захвата. Для того, чтобы пояснить сказанное выше, рассмотрим конфигурационно-координатную диаграмму подобного центра (рис. 2.1 главы 2). Для захвата на центр электрон должен из точки А преодолеть перевальную точку Х и попасть в точку 0 диаграммы. При этом преодолевается потенциальный барьер высотой  $E_b$ . В области низких температур это сделать не удастся. Система из точки А переходит в точку В туннельным способом, а затем скатывается в точку 0. Напомним, что это изменение состояния при туннелировании связано с деформацией молекулярного центра и решетки, окружающей его; оно представляет собой туннелирование тяжелых частиц, что в общем случае маловероятно. Поэтому величины коэффициентов захвата малы.

В случае, когда глубокие уровни образуются дефектами типа молекулярных комплексов, как это имеет место в особо чистом кремнии, коэффициенты захвата могут иметь сильную температурную зависимость. Удовлетворительной аппроксимацией этой зависимости является выражение:

$$c_n = c_0 + c_{n1} = c_0 + c_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (6.3.2)$$

где  $c_0, c_1, \Delta$  – некоторые параметры аппроксимации.

Необходимо дополнительно проанализировать применимость выражений (4.3.7 главы 4) с учетом формулы (6.3.2).

Изменение концентрации электронов на локальных состояниях в процессе нагрева определяется выражением [4.3.3]:

$$\frac{dn_t}{dT} = -N_t(T_0) \exp\left(-\int_0^T \frac{n}{\beta} dT\right), \quad (6.3.3)$$

где  $\beta$  – скорость нагрева образца,  $n_t$  – концентрация электронов на ловушках,  $N_t(T_0)$  – начальная концентрация электронов на ловушках

Скорость термической эмиссии связана с коэффициентом захвата известным выражением; подставляя в него формулу (2.4.4), получаем:

$$e_n^t = N_c r_t \left( c_n = c_0 + c_1 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right) \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) = e_o^t + e_1^t. \quad (6.3.4)$$

В общем случае вычисление интеграла (6.3.3) с учетом (6.3.4) приводит к выражению, содержащему функцию Эйри. Однако, так как отношение энергии термической активации уровня к произведению постоянной Больцмана на абсолютную температуру изменяется в интервале 30–40, то функция Эйри допускает разложение, после чего интеграл в показателе экспоненты (6.3.3) принимает вид, более удобный для дальнейших вычислений:

$$\int_0^T e_n^t dT = \frac{kT^2}{E_t} e_o^t \left( 1 + \frac{4kT}{E_t} \right) + \frac{kT^2}{E_t + \Delta} e_1^t \left( 1 + \frac{4kT}{E_t + \Delta} \right). \quad (6.3.5)$$

Решая уравнение (6.3.3) относительно концентрации электронов на ловушках и пренебрегая членами порядка  $kT/E_p$ , получаем выражение для производной изменения концентрации свободных носителей заряда на ловушке в процессе нагрева образца.:

$$\frac{dn_t}{dT} = \frac{N_t(T_o)}{\beta} (e_o^t + e_1^t) \exp\left(-\frac{kT^2}{\beta E_t} e_o^t - \frac{kT^2}{\beta(E_t + \Delta)} e_1^t\right). \quad (6.3.6)$$

Данная функция связана с производной емкости:

$$\frac{dC}{dT} = \frac{C}{2N_d} \frac{dn_t}{dT}. \quad (6.3.7)$$

На рис. 6.8. проводится сопоставление температурных зависимостей производных термостимулированной емкости при различных значениях параметра  $c_{n1}$ . Нулевое значение данного параметра соответствует отсутствию температурной зависимости коэффициента захвата. Можно сделать следующие выводы: форма температурной зависимости емкости изменяется незначительно. Это позволяет применять формулы работы [10] и результаты главы 4 для вычисления энергии активации. В то же время при сильной температурной зависимости коэффициента захвата возникают погрешности в определении его величины. Можно выделить два крайних случая: первый вариант, когда в формуле (6.3.2) преобладает слагаемое  $c_o$ , – при этом ошибка практически отсутствует и методика полностью применима. Второй вариант, когда преобладает слагаемое  $c_{n1}$ ; при этом, чем сильнее выполняется неравенство  $c_{n1} > c_o$ , тем ближе энергия уровня к величине  $E_t + \Delta$ . При заметной температурной зависимости значительно изменяется коэффициент захвата, который вычисляется по формуле (4.3.6, главы 4). Погрешность коэффициента захвата может достигать нескольких порядков.

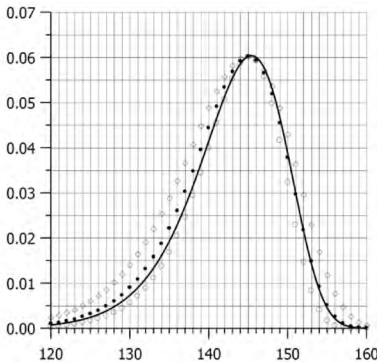


Рис. 6.8. Сопоставление кривых термостимулированной емкости, рассчитанных с учетом и без учета температурной зависимости коэффициента захвата. Сплошная линия – расчет с учетом температурной зависимости  $c_n$  ( $c_o=1.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3}\text{c}^{-1}$ ;  $c_1=10^{-5} \text{ cm}^{-3}\text{c}^{-1}$ ;  $E_t=0.3 \text{ eV}$ ;  $\Delta=0.3 \text{ eV}$ .) Точки – расчет без учета температурной зависимости  $c_n$ , при энергиях активации  $E_p$ , eV. Светлые ромбы – 0.25; точки – 0.30; квадраты – 0.35.

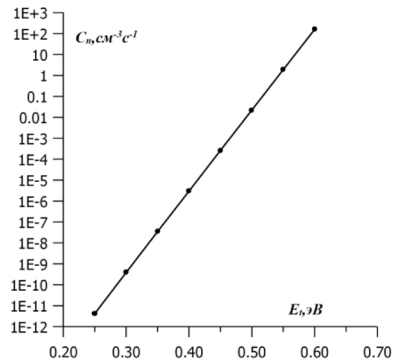


Рис. 6.9. Связь между фиктивной энергией и величиной коэффициента захвата.

Действительно, при вычислении коэффициента захвата по формуле (4.3.6) ее необходимо умножить на поправочную функцию ( $f(e_1)$ ):

$$c_n = \frac{\beta E_t}{kN_c T_m} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) f(e_1); \quad f(e_1) = \frac{1 + (1 + \Delta/E_t) \frac{c_1}{c_0} \exp\left(\frac{E_t - \Delta}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{c_1}{c_0} \exp\left(\frac{E_t - \Delta}{kT}\right)\right]^2}.$$

Для уточнения вопросов с точностью определения энергии было проведено численное моделирование связи между коэффициентами захвата и фиктивными значениями энергий, которые могут быть получены с помощью формулы (4.3.7 главы 4). Моделирование было проведено в диапазоне изменения коэффициентов захвата, далеко превосходящих разумные экспериментальные пределы. Результаты моделирования приведены на рис. 6.9. При изменении коэффициента захвата на 4 порядка фиктивная энергия изменяется только на 0.1 эВ. Таким образом, температурная зависимость коэффициентов захвата несущественно влияет на величину энергии активации, и оценки этой величины можно выполнять с необходимой точностью.

В случае, когда коэффициент захвата описывается формулой (6.3.2), метод термостимулированной емкости более предпочтителен, нежели метод нестационарной спектроскопии глубоких центров (DLTS). Это связано с тем, что в методе DLTS интервал времени, в течение которого наблюдается релаксация емкости, достигает нескольких миллисекунд. В этом случае пик DLTS оказывается при более высоких температурах, чем пик TSE. Соответственно, в этой области более сильная зависимость коэффициента захвата от температуры, и выше погрешность в определении параметров центров.

Проанализируем на основе литературных данных природу обнаруженных уровней. Хорошо исследованная модель уровня с энергией активации 0.16 эВ – это А-центр. Вакансия-атом кислорода (А-центр) является доминирующим дефектом в кремнии, полученном вытягиванием из расплава [13, 14]. Первоначально А-центр был обнаружен по измерению температурной зависимости концентрации носителей заряда. Его энергетическое положение  $E_c - E_t = (0.16 + 1.1 \cdot 10^{-4}T)$  эВ [13]. При более высоких температурах (120 ÷ 160 К) под влиянием теплового движения может происходить переход атома кислорода от одной пары атомов кремния к другой. При этом, когда к кристаллу приложено напряжение вдоль какой-либо из его осей, некоторая ориентация дефектов становится доминирующей. Энергия активации процесса переориентации дефектов составляет  $0.38 \pm 0.04$  эВ. С этим процессом может быть связано появление пика 3. В то же время нельзя полностью исключить, что пик 1 связан со вторым зарядовым состоянием термодоноров первого типа [13]. Однако при этом концентрация таких центров должна быть существенно выше. Поэтому это предположение не является достаточно обоснованным. Пик 3, по-видимому, может быть связан с глубокими термодонорами [14, 15]. Энергетическое положение уровня, связанного с пиком 4, соответствует комплексу вакансии кислорода с фосфором [16], а 5 – с преципитатами кислородных атомов [17].

#### 6.4. Изменение состава глубоких центров в области пространственного заряда при термостимулированном нагреве.

В сильном электрическом поле области пространственного заряда (ОПЗ) возможно изменение состава дефектов, которые образованы в виде комплексов либо более сложных ассоциатов дефектов кристаллической решетки. Предпосылки для этого очевидны: ионизация дефектов может приводить к нестабильному состоянию комплекса; электрическое поле области пространственного заряда способствует развалу данного образования, для чего одной из составляющих комплекса достаточно изменить свое местоположение на один период решетки; диффузия и дрейф в электрическом поле удаляет отдельные компоненты за пределы ОПЗ.

При этом возникает ряд вопросов: как наблюдать это явление; в каком виде дефекты существуют в области пространственного заряда – простые точечные дефекты либо комплексы; какие из них распадаются, а какие образуются вновь; в каком виде дефект движется по ОПЗ и квазинейтральной области. На все эти вопросы будет сделана попытка ответить ниже, на примере экспериментов, выполненных на исследуемых структурах.

Очевидно, что для наблюдения изменения состава дефектов в области пространственного заряда надо выполнить несколько условий. Во-первых, исследуемый комплекс должен быть стабилен за пределами ОПЗ длительное время, – в противном случае он исчезнет еще до начала эксперимента. Во-вторых, необходимо в определенный момент времени создать неравновесные условия, достаточные для распада комплекса. В-третьих, нужно измерить кинетическую кривую процесса распада, для чего процессы измерения и распада должны протекать одновременно, а процедура измерения не должна оказывать дополнительного влияния на распад комплекса.

Для центров безызлучательной рекомбинации наилучшим способом являются емкостные измерения. Тестовый сигнал, при котором измеряется емкость, имеет величину менее 15 мВ и практически не изменяет величину напряженности электрического поля, которое определяется параметрами ОПЗ и величиной напряжения постоянного смещения. В то же время, измеряя емкость, мы наблюдаем за изменением заряда в ОПЗ. Эти изменения могут быть вызваны как ионизацией глубоких центров в ОПЗ, так и изменением их состава. Поэтому для наблюдения изменения состава необходимо повторять процесс измерения и сопоставлять результаты измерений между собой.

Сам процесс измерения использует тот же самый алгоритм, что и в методе термостимулированной емкости. Образец *p-n*-перехода охлаждался при нулевом смещении до температуры 78 К, затем на *p-n*-переход подавалось напряжение обратного смещения 10 В и осуществлялся нагрев образца с постоянной скоростью 0.03 Кс<sup>-1</sup>. Такая скорость нагрева обеспечивает выравнивание температуры вдоль *p-n*-перехода и позволяет производить измерения с необходимой точностью. Нагрев образца сопровождается измерением емкости.

До температуры порядка 300 К емкость растет, как и положено для процесса ТСЕ. Дальнейший нагрев при тех же условиях вызывает уменьшение



емкости, а ее производная становится отрицательной. Образец находился в металлическом экране, поэтому его засветка исключалась. Это уменьшение не может быть связано с термостимулированным выбросом электронов, но может быть связано с изменением состава глубоких центров. Для уменьшения емкости необходимо, чтобы глубокий уровень, находящийся в области пространственного заряда полупроводника p-типа, выбрасывал дырку. Однако при использованной методике измерения это невозможно. Уровни, расположенные в нижней половине запрещенной зоны, перезаряжаться не могут, так как скорости эмиссии дырок для них слишком высоки, а процедура измерения обеспечила их первоначальное заполнение электронами. В то же время уменьшение емкости показывает, что такие процессы появились. Для метода ТСЕ они являются аномальными и требуют осмысления.

Вторая важная черта – это необратимость данного процесса. Ход кривой при повторном нагреве с тем же самым алгоритмом измерения не повторяет температурную зависимость первого нагрева. Следовательно, процессы, происходящие при нагреве, не являются равновесными. Повторное измерение на этом же образце, выполненное в той же последовательности, что и первое, дало другой результат. Емкость несколько возросла, но не уменьшалась.

На рис. 6.10 приведены две кривые термостимулированной емкости, измеренные в области температур 110–230 К. Первая кривая получена после первого нагрева, в результате обычной для ТСЕ процедуры, описанной выше. Вторая кривая получена по этой же процедуре, однако, после прогрева при температуре до 340 К. На рис. 6.11 кривая 7 изображает разность между кривыми рис. 2. Мы видим, что в области ионизации уровня с энергией 0.16 эВ концентрация центров при втором прогреве растет, а в области ионизации центра 0.30 эВ падает.

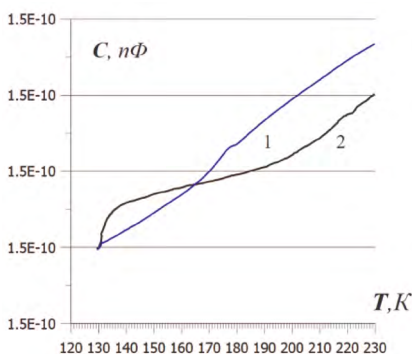


Рис. 6.10. Термостимулированная емкость при двух последовательных нагревах. 1 – первый нагрев. 2 – второй, после прогрева до 340 К.

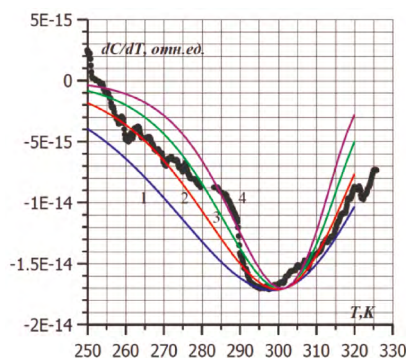


Рис. 6.11. Экспериментальная и расчетные кривые распада дивакансии в кремнии. Расчет выполнен при энергиях активации, эВ: 1 – 0.3; 2 – 0.4; 3 – 0.5; 4 – 0.6.

Таким образом, наблюдаемое явление обладает тремя характерными свойствами: необратимостью, неизменностью величины заряда после окончания процесса, а также изменением типа носителей заряда, покидающих ОПЗ, на восходящей и нисходящей ветви процесса.

Основной чертой следует признать необратимость. Опираясь на свойство необратимости процесса, можно сразу отбросить такие процессы, как захват неосновных носителей при инжекции из контакта, туннельный обмен либо участие в процессе многоуровневого центра, обладающего донорным и акцепторным состоянием. В то же время необратимость дает основание предположить, что в области пространственного заряда наблюдается распад центров.

Сопоставляя полученные результаты с результатами предыдущего параграфа, можно объяснить наблюдаемое явление распадом дивакансии [18] и захватом одиночных вакансий атомами кислорода с образованием упомянутых выше А-центров. Приняв данную гипотезу в качестве рабочей, рассмотрим возможную схему ионизации акцепторных состояний, которые необходимы для уменьшения емкости в ходе нагрева.

Электронная структура вакансии описывается на основе представления о дефектной молекуле. Молекулярные орбитали такой молекулы являются линейными комбинациями атомных орбиталей вакансий. Неискаженной вакансии с симметрией  $T_d$  соответствует орбиталь  $a_1$  (синглет) и  $t_2$  (триплет). Заполнение орбитали  $a_1$  происходит в момент разрыва связи. Это состояние характеризуется наименьшей энергией дефектного центра, включающего 4 окружающих вакансии атома. Например, для  $V^+$  три электрона распределяются между этими орбиталями, два из них заполняют  $a_1$ -орбиталь, а третий –  $t_2$ -орбиталь.

Захват электронов приводит к перераспределению связей и расщеплению  $t_2$ -орбитали, что вызывает искажение исходной дефектной молекулы вследствие эффекта Яна-Теллера (понижение полной энергии дефекта при изменении конфигурации) и снижение симметрии  $T_d \rightarrow D_{2d} \rightarrow C_{2v}$  соответственно для  $V^{2+} \rightarrow V^+$ ,  $V^0 \rightarrow V^-$ . Уровни  $t_2$  и  $a_1$  находятся в запрещенной зоне. Состояния  $V^{2+}$ ,  $V^+$ ,  $V^0$  образуют отрицательную U-систему Андерсона [18].

Особенностью дефектов с отрицательной корреляционной энергией является инверсное положение уровней. Если примесь или дефект образуют более одного уровня в запрещенной зоне, то захват второго электрона этим центром приводит к сдвигу его энергетического положения к зоне проводимости из-за кулоновского отталкивания между электронами U(+)-системы. Поэтому акцепторный уровень располагается выше донорного. Для отрицательной U(-)-системы акцепторный уровень расположен ниже донорного. В случае вакансии в кремнии U(-)-система реализуется вследствие того, что энергия ян-теллерского искажения превосходит энергию кулоновского отталкивания между электронами. Состояние  $V^{2+}$  является стабильным в кремнии p-типа наряду с состоянием  $V^0$ . Переход из  $V^{2+}$  в  $V^0$  при инверсном расположении уровней сопровождается эмиссией двух дырок одновременно, т. к. дырка в состоянии E(0/+) связана слабее, чем в E(+/++), т. е. состояние  $V^+$  метастабильно. В связи с этим Вакансия в кремнии может существовать в пяти зарядовых состояниях ( $V^{2-}$ ,  $V^-$ ,  $V^0$ ,  $V^+$ ,  $V^{2+}$ ). Энергии этих состояний, отсчитываемые от дна валентной зоны, равны [13, 18]:

$$E_V^{2-} = 0,88 \text{ эВ}, \quad E_V^- = 0,42 \text{ эВ}, \quad E_V^+ = 0,08 \text{ эВ}, \quad E_V^{2+} = 0,13 \text{ эВ}. \quad (6.4.1)$$

Однако отрицательная корреляционная энергия приводит к тому, что не все локальные состояния вакансии реализуются на практике. Если выпол-

няется соотношение  $E_n + E_{n+2} < 2E_{n+1}$ , то состояние  $E_{n+1}$  не устойчиво и распадается.

Дивакансия в кремнии, так же как и вакансия, обладает амфотерными свойствами и может проявлять себя и как донор, и как акцептор. В настоящее время известно, что дивакансия может находиться в 4 зарядовых состояниях. В работе [18] приведены следующие данные об уровнях, создаваемых дивакансией:

$$E_{V_2}^{2-} = E_v + 0,89, \quad E_{V_2}^- = E_v + 0,71, \quad E_{V_2}^+ = E_v + 0,21. \quad (6.4.2)$$

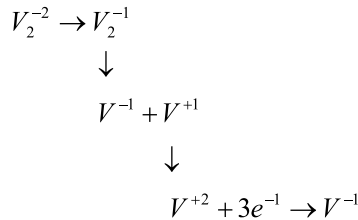
Из (6.4.2) следует, что в кремнии *n*-типа дивакансия находится в состоянии  $E_{V_2}^{2-} = E_v + 0,89 \text{ эВ}$ . Выбросив один электрон, дивакансия переходит в состояние  $E_{V_2}^- = E_v + 0,71 \text{ эВ}$ . В этом состоянии дивакансия также не может принять электрон из валентной зоны, так как энергетический уровень расположен в верхней половине запрещенной зоны. По этой причине выброс электрона более вероятен, чем его захват. При ионизации теряется один электрон, и величина кулоновского взаимодействия между вакансиями в дивакансии уменьшается. Комплекс становится нестабильным. Для его распада одной из вакансий достаточно совершить всего один скачок на одно межатомное расстояние. По-видимому, последнее, упомянутое выше состояние является нестабильным, и происходит развал дивакансии с образованием двух изолированных вакансий, которые находятся в двух состояниях:  $E_V^- = E_v + 0,42 \text{ эВ}$  и  $E_V^+ = E_v + 0,08 \text{ эВ}$ . Так как состояние  $V^{+1}$  не стабильно, то оно при данных температурах практически мгновенно переходит в состояние  $V^{+2}$ . Эти состояния вакансий имеют энергетические уровни в нижней половине запрещенной зоны и могут принять электрон, оставаясь в дальнейшем в этом состоянии. Состояние  $E_V^{+2} = E_v + 0,13 \text{ эВ}$  близко расположено к валентной зоне. В полупроводнике *p*-типа и при температуре распада ( $\approx 300 \text{ K}$ ) это состояние выбрасывает дырки, превращаясь в  $V^{-1}$ . Следовательно, наблюдается появление участка падения емкости. Изолированная вакансия в кремнии достаточно подвижна. Так как она заряжена отрицательно, то электрическое поле заставляет ее дрейфовать за пределы ОПЗ. Одновременно она совершает диффузионное движение. Двигаясь, она натывается на атом кислорода, которого в кремнии много. При этом образуется стабильные А-центры, рост концентрации которых наблюдается после прогрева.

Рассмотренная выше схема не противоречит природе исследуемых дефектов и, по-видимому, адекватно описывает наблюдаемое экспериментально явление. Для того, чтобы ее подтвердить, целесообразно рассмотреть кинетические уравнения данных процессов. Рассмотрим кинетические модели, которые реализуют рассмотренную выше схему на практике.

Предположим, что распад дивакансии протекает в три стадии. На первом этапе дивакансия выбрасывает электрон в зону проводимости. Вероятность данного события характеризуется скоростью термической эмиссии носителя заряда с центра. На втором этапе происходит собственно распад комплекса; вероятность этого процесса обозначим  $W$ . Она определяется энергией взаимодействия и энергией активации миграции вакансии. Следует заметить, что процесс распада в электрическом поле облегчается тем, что электрическое поле ОПЗ действует на состояния  $E_V^- = E_v + 0,42 \text{ эВ}$  и  $E_V^+ = E_v + 0,08 \text{ эВ}$  в про-

тивоположном направлении, т. к. они несут противоположные заряды. Состояние вакансии  $E_V^+ = E_v + 0,08 \text{ эВ}$  является метастабильным, поэтому практически мгновенно происходят следующие процессы: во-первых, захватывается вторая дырка, после чего вакансия переходит в состояние  $E_V^{+2} = E_v + 0,13 \text{ эВ}$ , во-вторых, вследствие малой энергии активации, дырки выбрасываются в валентную зону, и вакансия переходит в стабильное состояние  $V^1$ . Первый этап сопровождается увеличением положительного заряда и ростом емкости, второй – уменьшением положительного заряда, и, вместе с ним, емкости. Таким образом, каждая дивакансия из состояния при распаде превращается в две вакансии в состоянии. Отрицательный заряд увеличивается и емкость падает.

Данный процесс иллюстрируется следующей схемой:



тогда  $V_2^{-2} = 2V^{-1}$ .

Этой схеме соответствует система кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{2V}^{-2}}{dt} &= -e_n^t N_{2V}^{-2}, \\ \frac{dN_{2V}^{-1}}{dt} &= -WN_{2V}^{-1} + e_n^t N_{2V}^{-2}, \\ \frac{dN_V^{-1}}{dt} &= 2WN_{2V}^{-1}, \end{aligned} \quad (6.4.3)$$

а также закон сохранения общего числа вакансий:

$$N_{V_{tot}} = 2N_{2V}^{-2} + 2N_{2V}^{-1} + N_V^{-1}, \quad (6.4.4)$$

где  $N_{2V}^{-2}$  – концентрация дивакансий в состоянии  $V^2$ ;  $N_{2V}^{-1}$  – концентрация дивакансий в состоянии  $V^1$ ;  $N_V^{-1}$  – концентрация вакансий, выбросивших дырку в валентную зону;  $e_n^t$  – скорость термической эмиссии электронов из состояния  $V^2$ .

Решение системы уравнений при начальном условии  $2N_{2V}^{-2} = N_{V_{tot}}$ , соответствующем полному начальному заполнению центров, имеет вид:

$$\begin{aligned} N_{2V}^{-2} &= 0.5N_{V_{tot}} \exp(-e_n^t t), \\ N_{2V}^{-1} &= 0.5N_{V_{tot}} \frac{e_n^t}{W - e_n^t} [\exp(-e_n^t t) - \exp(-Wt)], \\ N_V^{-1} &= N_{V_{tot}} \left[ -\frac{W \exp(-e_n^t t)}{(W - e_n^t)} + \frac{e_n^t \exp(-Wt)}{(W - e_n^t)} + 1 \right]. \end{aligned} \quad (6.4.5)$$

Если вероятность распада больше, чем вероятность эмиссии носителей заряда, то количество свободных отрицательно заряженных вакансий определяется только ионизацией дивакансий:

$$N_V^{-1} = N_{Vtot} \left[ 1 - \frac{W}{W - e_n'} \exp(-e_n' t) \right]. \quad (6.4.6)$$

Таким образом, с течением времени при подаче обратного смещения на образец все дивакансии в ОПЗ распадутся. Постоянная времени этого процесса будет определяться скоростью эмиссии дырок с дивакансии.

Если вероятность распада меньше, чем вероятность эмиссии электронов, то концентрация свободных вакансий определяется вероятностью распада:

$$N_V^{-1} = N_{Vtot} \left[ 1 - \frac{e_n'}{e_n' - W} \exp(-Wt) \right] \quad (6.4.7)$$

В этом случае также все дивакансии в ОПЗ с течением времени распадаются. Этот анализ позволяет предложить условия стабилизации приборов. Необходимо подать напряжение обратного смещения и выдержать при температуре 400 К в течении получаса. При этом дивакансии распадутся, вакансии либо покинут ОПЗ в результате дрейфа, либо будут захвачены атомами кислорода и превратятся в стабильные А-центры. Как отмечалось выше, распад комплексов наблюдается и при нагреве с постоянной скоростью. В этом случае температура образца изменяется по закону (система уравнений (3.2.1)). Переходя от производной по времени к производной по температуре, получим:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{2V}^{-2}}{dT} &= -\frac{e_n'}{\beta} N_{2V}^{-2} = v_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) N_{2V}^{-2}, \text{ где } v_n = \frac{C_n N_c}{\beta} \\ \frac{dN_{2V}^{-1}}{dT} &= -\frac{W}{\beta} N_{2V}^{-1} + \frac{e_n'}{\beta} N_{2V}^{-2} \\ \frac{dN_V^{-1}}{dT} &= 2 \frac{W}{\beta} N_{2V}^{-1}, \end{aligned} \quad (6.4.8)$$

где  $v_i$  – коэффициент, включающий скорость нагрева и слабо зависящую от температуры скорость термической эмиссии;  $E_n$  – энергия выброса с комплекса в зону проводимости.

При записи формул системы (6.4.7) сделано предположение, что вероятность распада можно представить активационной температурной зависимостью. Как показано в монографии [18]:

$$W = k_V N \exp\left(-\frac{g_{2V}}{kT}\right), \quad (6.4.9)$$

где  $g_{2V}$  – свободная энергия распада комплекса,  $k_V$  – коэффициент захвата, описывающий образование дивакансии,  $N$  – концентрация узлов решетки, в которой образуется вакансия.

Приведем приближенное решение системы уравнений для важного случая, когда вероятность распада меньше вероятностей ионизации донорного уровня. Решение имеет вид:

$$\Delta N = N_{v_{tot}} \left[ \exp\left(-\frac{kT^2 e_n'}{\beta E_n}\right) - \exp\left(-\frac{kT^2 W}{\beta g_{2v}}\right) \right], \quad (6.4.10)$$

$$\beta \frac{d(\Delta N)}{dT} = N_{2v} \left[ -e_n' \exp\left(-\frac{kT^2 e_n'}{\beta E_n}\right) + W \exp\left(-\frac{kT^2 W}{\beta E_a}\right) \right]. \quad (6.4.11)$$

Смысл параметра  $E_a$  будет рассмотрен ниже.

Для того, чтобы оценить величину кинетических коэффициентов, определяющих вероятность распада дивакансии, воспользуемся результатами работ [18, 19], в которых получены данные коэффициенты для роста ассоциатов. Примем следующую модель образования и распада дивакансии: свободные вакансии диффундируют на встречу с друг другом; сблизившись на расстояние одного периода решетки, они могут объединиться в дивакансию. При этом выделяется свободная энергия реакции образования комплекса, включающая энергию образования связи и деформации решетки. Результаты работ [18, 19] позволяют найти форму кинетического коэффициента образования вакансии, при этом учитываем, что расстояние сближения вакансий близко к периоду решетки:

$$k_v = \frac{4\pi D_v r_0}{1 + \exp\left\{\frac{g_{2v}}{kT}\right\}}, \quad (6.4.12)$$

где  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансии,  $g_{2v}$  – энергия взаимодействия вакансий в ассоциате,  $r_0$  – параметр решетки.

Возможны два механизма образования дивакансии: 1) диффузионный – в этом случае скорость объединения свободных вакансий лимитируется их диффузией; 2) реакционный – объединение лимитируется скоростью протекания реакции объединения. Во втором случае существование свободных дивакансий маловероятно; поэтому искомый кинетический коэффициент ее образования имеет вид  $k_v = 4\pi D_v r_0$ .

Кинетический коэффициент распада дивакансии ( $W$ ) можно найти из принципа детального равновесия. В условиях термодинамического равновесия будет выполняться соотношение  $\frac{dN_{2v}}{dt} = 0$ . При распаде одна из вакансий переходит в один из соседних узлов решетки, причем для этого необходимо затратить свободную энергию, равную энергии образования дивакансии.

$$\frac{dN_{2v}}{dt} = -WN_{2v} + k_v N_v N, \quad (6.4.13)$$

где  $N$  – концентрация узлов решетки, в которую переходит вакансия. В общем случае уравнение (6.4.13) подходит и для многокомпонентного полупроводника. Уравнение позволяет получить равенство:

$$WN_{2v} = k_v N_v N. \quad (6.4.14)$$

Таким образом, вероятность распада дивакансии может быть представлена в виде:

$$W = k_v N \frac{N_v}{N_{2v}}. \quad (6.4.15)$$

Равновесная концентрации дивакансий связана с концентрацией свободных вакансий законом действующих масс:

$$\frac{N_v}{N_{2v}} = \exp\left\{-\frac{g_{2v}}{kT}\right\}. \quad (6.4.16)$$

Подставляя (6.4.19) в (6.4.15), получаем следующее представление для вероятности распада дивакансии:

$$W = k_v N \exp\left\{-\frac{g_{2v}}{kT}\right\}. \quad (6.4.17)$$

В данной формуле остается неизвестным изменение свободной энергии при развале вакансии, которое необходимо найти экспериментально.

Для того, чтобы определить параметры вероятности распада, – воспользуемся экспериментальными результатами приведенных выше экспериментов. На рис. 6.9 приведена экспериментальная зависимость производной емкости в области температур, при которых происходил распад дивакансии. Как и следовало ожидать, производная емкости в этом интервале температур отрицательная, так как емкость уменьшается. В этой области температур поведение данной кривой описывается выражением (6.4.11). Однако для вычислений воспользуемся более точным выражением из работы [18].

$$\beta \frac{d(\Delta N)}{dT} = N_{2v} \left[ -e'_n \exp\left(-\frac{kT^2 e'_n}{\beta E_n}\right) + W \exp\left(-\frac{kT^2 W}{\beta E_a}\right) - Ei(1, E_a / kT) \right]. \quad (6.4.18)$$

$Ei(1, x)$  – функция Эйри.

Найдем точный смысл энергии  $E_a$ . Для этого воспользуемся формулами (3.3.5) и (3.3.11) для величины вероятности распада, которую можно записать в виде:

$$W = 4\pi D_0 N \exp\left(-\frac{E_{dif} + g_v}{kT}\right). \quad (6.4.19)$$

Здесь коэффициент диффузии представлен в виде:

$$D = D_0 \exp(-E_{dif}/kT).$$

Таким образом, энергия активации  $E_a = E_{dif} + g_v$ . Воспользуемся тем обстоятельством, что формула (6.4.18) представляет суперпозицию двух независимых процессов: эмиссии электрона с дивакансии (слагаемое 1) и развал дивакансии (слагаемое 2). Кроме того, обратим внимание на рис. 6.9, который показывает, что в области температур развала процесс ионизации уже закончился. Это позволяет для простоты анализа рассматривать только второе слагаемое. Формулу (3.4.1) перепишем в виде:

$$\beta \frac{d(\Delta N)}{dT} = N_{2V} \left[ 4\pi D_0 N \exp\left(-\frac{kT^2 4\pi D_0 N}{\beta(E_{dif} + g_V)} \exp\left(-\frac{E_{dif} + g_V}{kT}\right)\right) - Ei(1, (E_{dif} + g_V)/kT) \right]. \quad (6.4.20)$$

Зависимость (6.4.20) имеет минимум при температуре  $T_m$ :

$$T_m = \frac{E_{dif} + g_V}{2kLambert\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4\pi D_0 N(E_{dif} + g_V)}{k\beta}}\right]}. \quad (6.4.21)$$

Учитывая, что отношение энергий активации к  $kT$  составляет величину порядка 40, из формулы (3.4.4) можно получить полезное соотношение:

$$D_0 = \frac{4\pi\beta(E_{dif} + g_V)}{kT_m^2} \exp\left[\frac{(E_{dif} + g_V)}{kT_m}\right]. \quad (6.4.22)$$

Выразив из (6.4.22) температуру максимума и подставив эту температуру в (6.4.21), получим:

$$\frac{d(\Delta N)}{dT} = A \exp\left[\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right] \exp\left\{-\frac{T^2}{T_m^2} \exp\left[\frac{E_a}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right]\right\}. \quad (6.4.22)$$

Это выражение, как было показано в главе 4, удобно сравнивать с экспериментом. Данное сопоставление выполнено на рис. 6.9. Температура максимума и амплитуда пика находились из экспериментальных данных, приведенных на рисунке. При этом единственным подгоночным параметром была энергия активации. На рис. 6.9 сопоставляются результаты расчета по формуле (6.4.22) с экспериментальными данными. Наилучшее согласие наблюдается при энергии активации  $E_a = 0.45 \pm 0.05$  эВ. В соответствии с результатами работы, энергия диффузии свободной вакансии имеет энергию активации 0.33 эВ [20]; тогда энергия развала дивакансии в состоянии  $V_2^{-2} - 0.12$  эВ, а в состоянии  $V_2^{-1} - 0.42$  эВ. Заметим, что близкое значение энергии миграции нейтральной вакансии приводится в работе [18] – 0.34 эВ, однако в этой работе не приведен предэкспоненциальный фактор.

Предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, вычисленный по формуле (3.4.5), равен  $5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. В работе [20] –  $6.3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>. Учитывая достаточно высокие погрешности проведенных экспериментов, это согласие следует признать хорошим. Оно еще раз доказывает, что модель, объясняющая распад дивакансии, выбрана правильно.

## 6.5. Рекомбинационные процессы в области пространственного заряда рентгеночувствительных приемников.

В главе 3 данной монографии показано, что анализ механизмов, формирующих прямые ВАХ, удобно проводить, исследуя поведение дифференциального показателя наклона:

$$\beta = \frac{q}{kT} \left( \frac{d \ln j_r}{dU} \right)^{-1} = \frac{qj_r}{kT} \left( \frac{dj_r}{dU} \right)^{-1}. \quad (6.5.1).$$



где  $j$ ,  $U$  – ток и напряжение *p-n*-перехода.

Эта величина служит признаком наличия сложных рекомбинационных процессов [10]. При рекомбинации через единственный двухзарядный центр дифференциальный показатель наклона изменяется от 1 до 2, причем область изменения в достаточной степени локализована. Если в процессе рекомбинации участвует несколько двухзарядных центров, то на производной дифференциального показателя наклона можно различить пики, число которых соответствует числу уровней, участвующих в процессе рекомбинации. Заметим, что многозарядный центр также может создавать несколько энергетических уровней [10]. При определенных соотношениях между коэффициентами захвата в различные зарядовые состояния принадлежность уровня этому центру или нескольким независимым двухзарядным состояниям установить трудно, а по виду одной только ВАХ – и вовсе невозможно. Отличить многозарядный центр от суперпозиции двухзарядных можно с помощью емкостных измерений. Признаком многозарядности является одинаковая концентрация центров, создающих разные уровни, и их синхронное изменение при изменении условий изготовления образца. В то же время, в [10] показано, что несомненным признаком многозарядности центра является наличие значений дифференциального показателя наклона  $\beta > 2$  в ограниченной области напряжений. Причем максимум появляется на зависимости параметра от напряжения, а его производная может иметь отрицательное значение, что в других случаях не наблюдается.

Распределение центров по координате может приводить к различным значениям параметра  $\beta$ . Величина этого параметра зависит от того, повышается или уменьшается средняя концентрация рекомбинационных центров при изменении напряжения смещения. Наличие флуктуаций зонного потенциала при сохранении дискретности энергетического уровня не влияет на вид зависимости  $\beta$  и  $d\beta/dU$  от напряжения. Но с увеличением степени неоднородности образца эффективная энергия термической активации уменьшается на величину  $\sigma^2/2kT$ . Поэтому максимум производной сдвигается в область больших напряжений прямого смещения. Другой вид имеют уровни, распределенные по энергии. Характерные значения параметра дифференциального наклона 1 и 2 могут наблюдаться в начале и конце характеристики. Ход производной напоминает характер распределения уровней по энергиям. Приведенные данные показывают многообразие поведения дифференциального показателя наклона и его производной. Экспериментатор оказывается в сложной ситуации, поэтому для твердого ответа на вопрос о характере распределения многозарядности нужны дополнительные, независимые эксперименты.

На рис. 6.12 а,б. приведены вольт-амперные характеристики (а) и производная зависимости дифференциального показателя наклона (б) от величины напряжения смещения.

1. На начальном отрезке ВАХ дифференциальный показатель наклона возрастает, стремясь, но, не достигая, значение 2 (для образцов 2, 3). Область напряжений, в которой растет  $\beta$ , является достаточно протяженной, и на ней наблюдаются некоторые характерные особенности. Это позволяет сделать вывод, что для данных образцов основным механизмом формирования прямого тока является рекомбинация в области пространственного заряда.

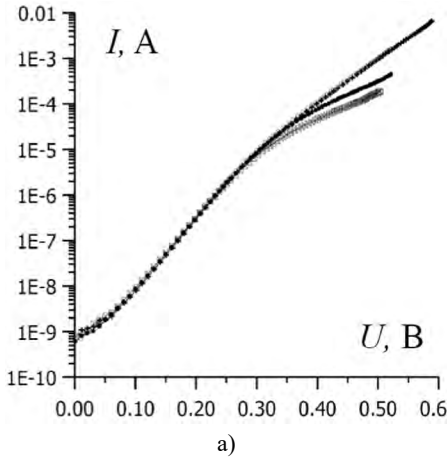


Рис. 6.12 а. Вольт-амперные характеристики трех образцов *p-i-n*-структур.

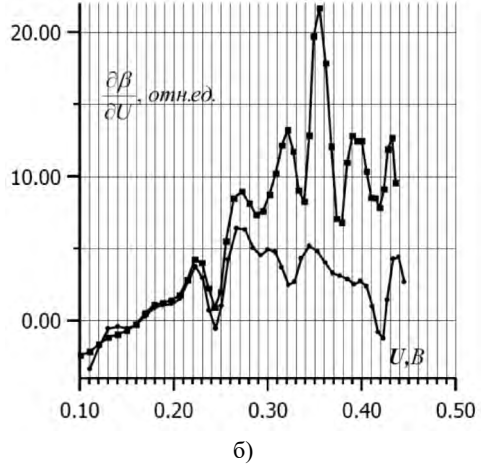


Рис. 6.12 б. Производные дифференциального показателя наклона

2. Для образца 1, в области напряжений, превышающих 0.38 В,  $\beta$  превышает значение 2. Такое поведение данной величины указывает на рекомбинацию с участием многозарядных центров.

Производные дифференциального показателя наклона рентгеночувствительных приемников приведены на рис. 4.4. Наблюдается воспроизводимость дифференциальных кривых, что говорит о достаточной точности измерений. В табл. 4.1 приведены энергии активации РЦ, вычисленных по формуле (3.1.20 главы 3).

Рекомбинационные центры № 1, 2, 5, 7 совпадают с данными табл. 2.2. главы 2. Центры 3, 4, 6 могут быть связаны с акцепторными состояниями лежащей в нижней половине запрещенной зоны. Здесь отметим следующие особенности емкостных измерений, которые важны для понимания дальнейшего обсуждения результатов.

Таблица 6.1.

**Энергии активации РЦ, вычисленные по экстремумам производной дифференциального показателя наклона.**

№	Напряжение максимума, В	Энергия активации РЦ, эВ	№	Напряжение максимума, В	Энергия активации РЦ, эВ
1	0.44	0.33	5	0.22	0.45
2	0.39	0.37	6	0.18	0.47
3	0.32	0.40	7	0.10	0.51
4	0.27	0.42	8		

1. Наложение процессов при ионизации центров с близкими энергиями уменьшает точность определения этих энергий. Погрешность определения энергии активации ГЦ с помощью данного метода, в зависимости от сложности анализируемых процессов, изменяется от 0.03 до 0.07эВ. Это значительно хуже методов, основанных на анализе вольт-амперных характеристик.

2. Емкостной метод позволяет определять параметры центров, энергетические уровни которых лежат либо в верхней (если p-область менее легирована), либо в нижней (если n-область менее легирована) половине зоны. В отличие от этого, рекомбинационная спектроскопия не чувствительна к положению уровня в запрещенной зоне и чувствует все уровни, через которые скорость рекомбинации достаточно велика.

3. Отсутствие данных токовых измерений по небольшим энергиям активации уровней связано с малым уровнем легирования базы приборов. Достичь напряжений, при которых проявляются особенности, связанные с малыми уровнями, нельзя, так как при этом максимум скорости рекомбинации смещается из ОПЗ в квазинейтральную область прибора. При этом изменяется механизм переноса тока, и формулы рекомбинационной спектроскопии становятся несправедливы. Данное ограничение характерно для этого метода. При нормальном либо сильном легировании, когда  $U_{0.5} < U_{гр}$ , этот недостаток устраняется (например, на планарных и лавинных данного метода). При нормальном либо сильном легировании, когда  $U_{0.5} > U_{гр}$ , этот недостаток устраняется (например, на планарных и лавинных приборах).

Токовые методы дают большее количество энергий рекомбинационных центров. Это связано, во-первых, с высокой чувствительностью токовых измерений, а во-вторых, с особенностями емкостных измерений, с помощью которых можно исследовать уровни только в одной половине зоны. Дело в том, что для метода рекомбинационной спектроскопии не имеет значения, в верхней или нижней зоне лежит рекомбинационный уровень. Акцепторы с энергиями 0.40, 0.42, 0.47 эВ могут быть связаны, например, с тяжелыми металлами – железом либо никелем [21].

Таким образом, результаты экспериментов с производной дифференциального показателя наклона вольт-амперной характеристики удовлетворительно согласуются с результатами метода ТСЕ, что подтверждает достоверность полученных в данной работе результатов.

Последовательность вычисления параметров рекомбинационных центров заключалась в следующем:

Экспериментальная кривая приведенной скорости рекомбинации разделялась на составляющие. Для этого использовалось два способа. Первый – графический. Применение этого способа облегчается тем, что при малых напряжениях смещения и в координатах:  $\ln(R_{np}) = f(U)$  график должен представлять прямую линию, наклон которой определяется только температурой. При больших напряжениях смещения теоретический график представляет строго горизонтальную линию. На практике надо найти такое положение данной горизонтальной линии, чтобы после ее вычитания из суммарной экспериментальной кривой точки, полученные после вычитания, легли параллельно теоретической кривой, которая описывается как  $\exp(qU/2kT)$ . Многочисленные вычисления показывают, что это можно сделать достаточно точно. Второй способ заключается в подборе ( $\alpha$ ,  $\zeta$ , глава 3) методом наименьших квадратов, для чего была разработана соответствующая программа. Результат деления при температуре 294 К приведен на рис. 6.13.

После подбора коэффициентов по ним и соответствующим формулам вычислялись параметры РЦ.

Результаты вычислений сведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2.

**Параметры РЦ, найденные по экспериментальным кривым приведенной скорости рекомбинации.**

№	$E_c - E_p$ , эВ	$N_p$ , см <sup>-3</sup>	$C_n$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$C_p$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau_{p0}$ , с	$\tau_{n0}$ , с
1	0.45	$3 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
2	0.53	$4 \cdot 10^{11}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-8}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$

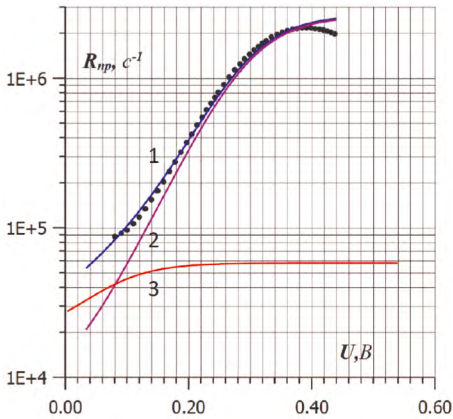


Рис. 6.13. Разделение приведенной с скорости на составляющие при T=294 К.

Точки – эксперимент; 1 – восстановленная расчетом зависимость; 2 – R<sub>np</sub> уровня 0.53 эВ; 3 – R<sub>np</sub> уровня 0.45 эВ.

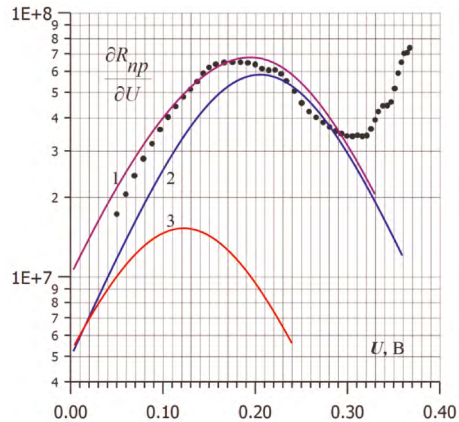


Рис. 6.14. Разделение экспериментальной зависимости производной приведенной скорости рекомбинации на составляющие.

Точки – эксперимент; 1 – суммарная кривая; 2 – РЦ с энергией активации 0.45 эВ; 3 – РЦ с энергией активации 0.53 эВ.

Обращают внимание малые значения минимальных времен жизни электронов и дырок, приведенных в табл. 6.2. В кремнии при умелом подборе технологических режимов можно время увеличить, в частности, снизив концентрацию рекомбинационных центров с энергиями 0.45 и 0.53 эВ.

На рис. 6.14 приведены результаты разделения экспериментальной производной на составляющие. Алгоритм разделения примерно такой же, как описанный в предыдущем пункте.

Результаты определения параметров рекомбинационных центров сведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3.

**Параметры РЦ, найденные по экспериментальным кривым приведенной скорости рекомбинации.**

№	$E_c - E_p$ , эВ	$N_p$ , см <sup>-3</sup>	$C_n$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$C_p$ , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau_{p0}$ , с	$\tau_{n0}$ , с
1	0.45	$3 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
2	0.53	$4 \cdot 10^{11}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-8}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$

Результаты, приведенные в табл. 6.2 и 6.3, согласуются в пределах погрешности эксперимента. Это доказывает их достоверность и правильность примененных теоретических моделей.

### 6.6. Температурные зависимости коэффициентов захвата центров рекомбинации.

ВАХ были измерены в диапазоне 280–350 К с интервалом 10 К. Для каждой вольт-амперной характеристики были выполнены расчеты, описанные выше.

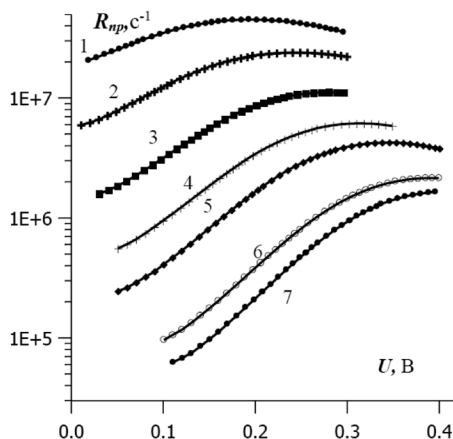


Рис. 6.15. Температурная зависимость приведенной скорости рекомбинации, Т, К: 1 – 343; 2 – 333; 3 – 323; 4 – 313; 5 – 303; 6 – 294; 7 – 290.

На рис. 6.15 приведены температурные зависимости приведенной скорости рекомбинации. Обращает внимание сильная температурная зависимость участка насыщения данной величины. Как было показано выше, рекомбинационные процессы, а с ними и приведенная скорость рекомбинации, в основном определяются двумя РЦ: 0.45 и 0.53 эВ. Для каждой температуры было проведено разделение указанной величины на составляющие и вычислены коэффициенты захвата дырок и электронов для них. Был также использован и второй способ, а именно моделирование производной скорости приведенной рекомбинации. Результаты вычислений по обоим способам совпадают. Они приведены на рис. 6.16 в обычном масштабе, а на рис. 6.17 – в полулогарифмическом. Кроме того, подобраны аналитические аппроксимации для коэффициентов захвата:

$$E_t = 0.50 \text{ эВ} \left\{ \begin{array}{l} c_n = 8.6 \exp\left(-\frac{0.30}{kT}\right) \\ c_p = 1.9 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{0.85}{kT}\right) \end{array} \right\} \quad E_t = 0.45 \text{ эВ} \left\{ \begin{array}{l} c_n = 0.022 \exp\left(-\frac{0.16}{kT}\right) \\ c_p = 10^3 \exp\left(-\frac{0.57}{kT}\right) \end{array} \right\} \quad (6.6.1)$$

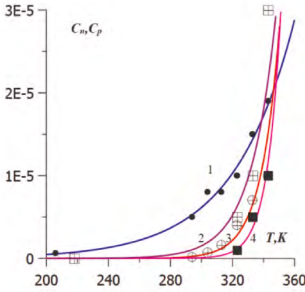


Рис. 6.16. Температурные зависимости коэффициентов захвата глубоких центров с энергиями активации: 2, 4 – 0.50 эВ; 1, 3 – 0.45 эВ. 1, 2 –  $C_n$ ; 3, 4 –  $C_p$ .

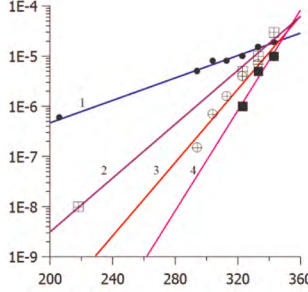


Рис. 6.17. Температурные зависимости коэффициентов захвата глубоких центров с энергиями активации: 2, 4 – 0.50 эВ; 1, 3 – 0.45 эВ. 1, 2 –  $C_n$ ; 3, 4 –  $C_p$ .

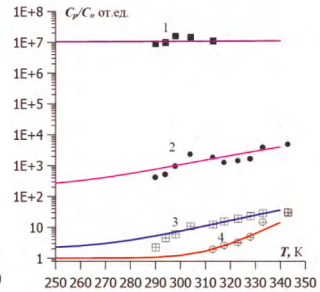


Рис. 6.18. Отношение коэффициентов захвата для уровней с энергией, эВ. 0.16 (1) и 0.3 (2), 0.38(3), 0.42(4).

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Интерполяция значений коэффициентов захвата электронов для центров с энергиями 0.45 и 0.53 эВ, полученных из температурных зависимостей вольт-амперных характеристик, совпадает с результатами емкостных измерений по методу ТСЕ (последние низкотемпературные точки на соответствующих кривых). Это лишний раз подтверждает достоверность полученных результатов.

2. Данные центры, как показывает обсуждение, проведенное выше, по-видимому, обусловлены кислородно-вакансионными комплексами. Такие комплексы имеют вид квазимолекулы в матрице кристаллического кремния. Это согласуется с сильной температурной зависимостью коэффициентов захвата, которая наблюдается экспериментально. Именно для таких центров должны быть характерны локальные фононы, которые обуславливают зависимости такого типа. Электронные переходы с таких центров обусловлены сильным электрон-фононным взаимодействием.

Для каждой температуры были вычислены производные дифференциального показателя наклона. Это позволило определить эффективные энергии активации для коэффициентов захвата, и затем, построив их температурные зависимости, найти отношения коэффициентов захвата дырок к коэффициенту захвата электрона. Эти результаты приведены на рис. 6.18. Отношения коэффициентов захвата для центров 0.17 эВ и 0.30 эВ столь велики, что они соответствуют эффективным энергиям 0.42 и 0.40 эВ табл. 6.1. Выше было высказано предположение, что эти энергии связаны с акцепторными состояниями. Этот экспериментальный факт доказывает, что при интерпретации экспериментальных результатов рекомбинационной спектроскопии необходимо обязательно проводить измерение ВАХ при различных температурах.

## 6.7. Рекомбинация с участием многозарядных центров в преобразователях рентгеновского излучения.

Важной особенностью многозарядных центров является способность изменять степень заполнения различных зарядовых состояний в зависимости от уровня инжекции. Это явление можно назвать перезарядкой. Данное явление приводит к отличиям поведения многозарядных центров от центров, рассмотренных ранее, имеющих два зарядовых состояния и создававших в зоне проводимости один энергетический уровень. Существование многозарядного центра в приемниках рентгеновского измерения предсказано в п. 6.5 на основании особенностей дифференциального показателя наклона.

Модель перезарядки многозарядного центра обсуждалась в главе 3.

В нашем случае достаточно ограничиться анализом скорости рекомбинации для трехзарядного центра.

$$R = \frac{c_{n1}c_{p1}N_t(np - n_i^2)}{c_{n1}n + e_{p1}' + c_{p1}p + e_{n1}'} + \frac{(c_{n1}n + e_{p1}')c_{n2}n + e_{p2}'}{(c_{p2}p + e_{n2}')} + \frac{c_{n2}c_{p2}N_t(np - n_i^2)}{c_{n2}n + e_{p2}' + c_{p2}p + e_{n2}'} + \frac{(c_{p1}p + e_{n1}')c_{p2}p + e_{n2}'}{(c_{n1}n + e_{p1}')} \quad (6.7.1)$$

что по форме записи аналогично скорости рекомбинации через два независимых глубоких уровня в модели Шокли-Рида при отсутствии освещения:

$$R = \frac{c_n c_p np - e_n' e_p'}{c_n n + e_n' + c_p p + e_p'} N_t.$$

Различие состоит в том, что в знаменателе каждой дроби появляется пятое слагаемое, которое и отражает специфику многозарядности центра. Введем обозначения:  $A_j = \sqrt{c_{nj} / c_{pj}}$ ,  $B_j = \sqrt{c_{nj} c_{pj}}$ ,  $j = 1, 2$ . Тогда выражение (6.7.1) запишется в удобной для дальнейшего анализа форме:

$$R = (np - n_i^2) \left[ \frac{A_1 B_1 N_t}{(A_1^2 n + p_1) \left( 1 + \frac{A_2^2 n + p_2}{A_2^2 n_2 + p} \right) + (A_1^2 n_1 + p)} + \frac{A_2 B_2 N_t}{(A_2^2 n + p_2) + (A_2^2 n_2 + p) \left( 1 + \frac{A_1^2 n_1 + p}{A_1^2 n + p_1} \right)} \right] \quad (6.7.2)$$

Получить аналитическую оценку для плотности тока рекомбинации даже для трехзарядного центра (6.6.7) очень сложно. Предложенную в главе 3

оценку  $\left( \int_{-x_p}^{x_n} R(x) dx \approx R_{\max} \Delta x_{\text{eff}} \right)$  в данном случае применить невозможно, т. к.

в явном виде нельзя найти потенциальную энергию, при которой скорость рекомбинации (6.7.2) максимальна. В связи с этим величину тока или плотности тока будем находить путем численного интегрирования по ОПЗ и так же численно вычислять рекомбинационные характеристики (рис. 6.19 и 6.20).

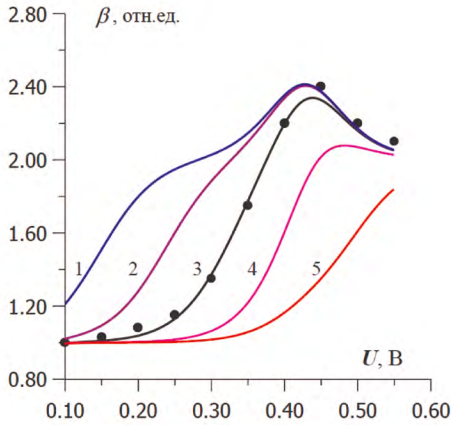


Рис. 6.19. Сопоставление экспериментальных значений дифференциального показателя наклона с моделированием по формуле (6.7.2). Моделирование выполнено при следующих значениях параметров рекомбинационных центров:  $E_1=0.35$  эВ,  $C_{n1} = C_{p1}=10^{-6}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>;  $E_2 = 0.16$  эВ;  $C_{n2}^{p1} = 10^{-6}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>,  $C_{n2}^{n1}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>: 1 –  $10^{-10}$ ; 2 –  $10^{-11}$ ; 3 –  $10^{-12}$ ; 4 –  $10^{-13}$ ; 5 –  $10^{-14}$ .

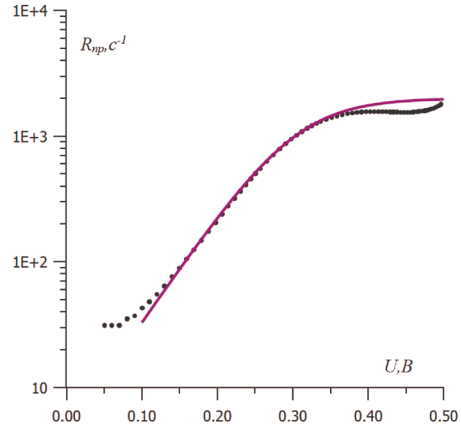


Рис. 6.20. Приведенная скорость рекомбинации рентгеночувствительных приемников. Точки – эксперимент. Сплошная линия – расчет по формуле (3) при  $E_t = 0.40$  эВ;  $C_n/C_p = 0.1$ .

Численный анализ экспериментальных данных велся по следующему алгоритму:

- Вычислялась величина скорости рекомбинации путем интегрирования выражения 6.7.2 по всей области пространственного заряда. Напомним, что ВАХ можно получить из скорости рекомбинации путем умножения на величину, слабо зависящую от напряжения.

- По численным значениям скорости рекомбинации с помощью формулы (6.7.2) вычислялся дифференциальный показатель наклона.

- Затем параметры центров изменялись, и процедура подбора повторялась снова.

На рис. 6.17 сопоставляются результаты численного моделирования с экспериментальными значениями дифференциального показателя наклона.

При моделировании выбирались значения энергии активации 0.16 и 0.38 эВ. Достаточно хорошее согласие экспериментальных данных и численных расчетов наблюдается при значениях коэффициента захвата электронов на уровень 0.17 эВ –  $1 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. Учитывая, что расчет производился при 295 К, а измерения параметров данного центра в области 120-150 К, то коэффициент захвата коррелируется с результатами емкостных измерений. Таким образом, можно сделать предположение, что уровень 0.38 эВ является вторым зарядовым состоянием А-центра.

Природа уровня с энергией активации 0.16 эВ хорошо исследована (это А-центр). Вакансия-атом кислорода (А-центр) является доминирующим дефектом в кремнии, полученном вытягиванием из расплава [64, 99]. Первоначально А-центр был обнаружен по измерению температурной за-



висимости концентрации носителей заряда. Его энергетическое положение  $E_c - E_i = (0.16 + 1.1 \cdot 10^{-4}T)$  эВ [13]. При более высоких температурах  $120 \div 160$  К под влиянием теплового движения может происходить переход атома кислорода от одной пары атомов кремния к другой. При этом, когда к кристаллу приложено напряжение вдоль какой-либо из его осей, некоторая ориентация дефектов становится доминирующей. Энергия активации процесса переориентации дефектов составляет  $0.38 \pm 0.04$  эВ. Таким образом, это состояние и может быть вторым зарядовым состоянием уровня 0.16 эВ. Высказывалось предположение, что уровень 0.38 эВ может быть связан с глубокими термодонорами [14]. Однако тогда дифференциальный показатель наклона не мог бы иметь величину, превышающую 2, – поэтому предположение, высказанное выше, является более обоснованным. Зависимость  $R_{np}(U)$  имеет характерные переходные участки от большего наклона к меньшему (рис. 6.18). В этом случае, поскольку ток рекомбинации определяется максимальной скоростью рекомбинации в некоторой части ОПЗ, то в этой области эффективной рекомбинации выполняется соотношение  $1 \gg (A_2^2 n + p_2)/(A_2^2 n_2 + p)$  и  $1 \ll (A_1^2 n_1 + p)/(A_1^2 n + p_1)$ . Если знак неравенств обратный, то результат получится практически такой же, как в случае рекомбинации через два независимых глубоких уровня в модели Шокли-Рида-Холла. На участке напряжений, где приведенная скорость рекомбинации убывает, показатель  $\beta$  принимает значение больше двух, что характерно именно для рекомбинации через многозарядные центры. При рекомбинации через простые двухзарядные центры  $\beta$  не превышает двух. При этом показатель может как возрастать, так и убывать. Когда два переходных участка близко расположены, они могут сливаться в один.

Положение переходных участков на  $R_{np}(U)$  определяется параметрами  $A_p, A_2, A_1 n_1, A_2 n_2$ , причем двумя последними – в большей степени. Взаимное влияние уровней центра приводит к тому, что изменяется форма переходных участков  $R_{np}(U)$  (по сравнению с моделью независимых двухзарядных центров), а положение самих переходных участков остается практически без изменения. Для уровней многозарядного центра область напряжений  $\Delta U \leq 4kT/q$  (ширина переходного участка), что отличает ее от простых двухзарядных центров.

Таким образом, в п. 6.5–6.7 проведено теоретическое и экспериментальное исследование механизмов, формирующих прямые вольт-амперные характеристики исследуемых структур. Показано, что во всей области напряжений смещения от 0 до напряжения на *p-n*-переходе, соответствующего диффузионному потенциалу, вольт-амперная характеристика определяется токами рекомбинации в области пространственного заряда структуры. Определены параметры центров рекомбинации, которые удовлетворительно согласуются с результатами независимых термостимулированных экспериментов. Причем показано, что различия между этими экспериментами можно объяснить температурными зависимостями коэффициентов захвата. Найдены температурные зависимости коэффициентов захвата РЦ, в основном определяющих скорость рекомбинации в исследованных структурах. Один из этих РЦ имеет уровень с энергией 0.45 эВ и, по-видимому, является комплексом вакансии кремния с атомом фосфора, второй, имеющий

уровень 0.53 эВ, может быть связан с многочастичным вакансионно-кислородным комплексом. Моделирование с учетом того, что в ОПЗ находятся многозарядные рекомбинационные центры, показало, что с высокой вероятности А-центр может иметь второе зарядовое состояние, связанное с переориентацией атома кислорода в комплексе. Выявлены особенности проявления многозарядности в генерационно-рекомбинационных процессах, связанные с перезарядкой отдельных зарядовых состояний с изменением уровня инжекции. Получено общее выражение для концентрации центров в различных зарядовых состояниях, показана важная роль перезарядки данных центров при воздействии различных внешних факторов и отличающихся условий проведения эксперимента.

### 6.8. Влияние электрон-фононного взаимодействия на обратные вольт-амперные характеристики преобразователей рентгеновского излучения.

В главе 5 было показано, что на обратные вольт-амперные характеристики оказывают сильное влияние процессы генерации с участием ловушек, имеющих глубокие уровни. Можно вычислить несколько факторов этого влияния. Во-первых, высота потенциального барьера, окружающего ловушку, понижается в электрическом поле, и скорость генерации носителей заряда с ее участием растет. Растет и электрический ток. Во-вторых, увеличивается скорость термической эмиссии в электрическом поле благодаря электрон-фононному взаимодействию. Эти факторы приводят к тому, что обратный ток нарастает с напряжением быстрее, чем предсказывает диффузионная теория.

Для того, чтобы проверить эти выводы, перестроим ВАХ в координатах  $\ln I = f(U^{1/4})$ . Результаты этой процедуры приведены на рис. 6.21. Перед перестроением была вычтена постоянная составляющая тока, связанная с механизмами, не зависящими от электрического поля.

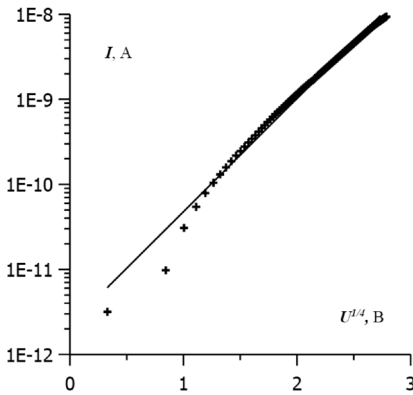


Рис. 6.21. Вольт-амперная характеристика приемника излучения. Точки – эксперимент, прямая линия – аппроксимация формулой (5.1.13 главы 5).

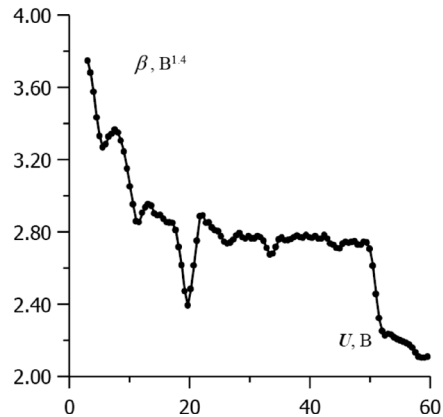


Рис. 6.22. Зависимость параметра  $\beta_F$ , вычисленного из экспериментальных данных по формуле (5.1.14, глава 5).

Видно, что во всем диапазоне напряжений ВАХ в выбранных координатах представляют прямую линию. Следовательно, их вид определяется эффектом Френкеля. Параметр наклона ВАХ равен в среднем по 5 образцам  $\beta = 2.66 \text{ В}^{-1/4}$ .

Экспериментальные вольт-амперные характеристики начального участка обратной характеристики отклоняются от расчета по формуле (5.1.13), однако в этом случае множитель  $\exp(\gamma \sqrt{F_{\max}})$  близок к единице и не оказывает существенного влияния на вид вольт-амперной характеристики, поэтому с ростом напряжения ток почти не увеличивается.

Выполним преобразование ВАХ, которое позволяет оценить параметр  $\beta$  непосредственно. Из (5.1.13) следует, что:

$$\beta = \frac{d(\ln I)}{d(\sqrt[4]{U})}. \quad (6.8.1)$$

ВАХ, после этого преобразования, приведены на рис. 6.22. Можно выделить три участка изменения напряжения:

1. 0-10 В. Здесь сказываются ошибки, связанные с вычитанием, о котором упоминалось выше.

2. 10-50 В. На этом участке величина коэффициента  $\beta_F$  постоянна и равна  $2.8 \text{ В}^{-1/4}$ . Постоянство коэффициента указывает на то, что ВАХ определяется механизмом Френкеля. Однако, как и при предыдущей обработке, величина самого коэффициента значительно превышает теоретическое значение.

3. 50-60 В. На этом участке величина коэффициента падает до значения  $2 \text{ В}^{-1/4}$ . Возможная причина этого будет обсуждаться ниже.

Из проведенных экспериментов следует два вывода:

- Важным механизмом, определяющим ВАХ в широком диапазоне напряжений и электрических полей, является эффект Френкеля, связанный с понижением высоты потенциального барьера РЦ и приводящий к росту обратного тока;

- Теоретическое и экспериментальное значение коэффициента, в который входит постоянная Френкеля, существенно различаются. Как это будет показано в следующем пункте, это различие связано с сильным электрон-фононным взаимодействием, характерным для квазимолекулярных центров.

В главе 2 и 5 показано, что рассмотренный выше эффект усиливается, если имеет место электрон-фононное взаимодействие. Параметры электрон-фононного взаимодействия необходимо определить экспериментально. В кремнии центры рекомбинации являются безызлучательными и метод люминесценции применить нельзя. Для того, чтобы определить параметры центров безызлучательной рекомбинации, – воспользуемся конфигурационно-координатной диаграммой центра рекомбинации, изображенной на рис. 2.6 главы 2. Данная диаграмма представляет потенциальную диаграмму РЦ в основном (нижняя кривая) и в возбужденном состоянии. По оси ординат отложена потенциальная энергия центра, по оси абсцисс – обобщенная координата, связанная с потенциальной энергией простыми соотношениями[10]:

$$\begin{aligned} U_g &= E_1 + 0.5\hbar\omega Q^2 \\ U_u &= E_2 + 0.5\hbar\omega(Q - Q_u + Q_g)^2 \end{aligned} \quad , \quad (6.8.2)$$

где  $U_g, U_u$  – потенциальные энергии основного и возбужденного состояния,  $\hbar\omega$  – энергия эффективного фонона,  $Q_g, Q_u$  – безразмерные обобщенные координаты минимумов потенциальных энергий. Энергетическое расстояние между минимумами потенциальных энергий составляет энергию чисто электронного перехода –  $E_{n0}$ .

Для определения параметров электрон-фононного взаимодействия, необходимых для расчета кинетических коэффициентов с учетом электрон-фононного взаимодействия (2.5.10, глава 2), воспользуемся характерными энергиями безызлучательных переходов. В качестве одной из величин воспользуемся энергией захвата на рекомбинационный центр. Эти энергии для двух РЦ (0.45 и 0.53 эВ) были определены в п. 6.6. (6.6.1). На конфигурационной диаграмме этой энергии соответствует энергия  $E_B$ . Она связана с параметрами следующим соотношением [10]:

$$E_B = \frac{(E_{n0} - s\hbar\omega)^2}{4 s\hbar\omega}. \quad (6.8.3)$$

Второй величиной, необходимо для расчета, выберем энергию, которую необходимо затратить для безызлучательного выброса электрона с РЦ. Эти энергии были определены в 6.3 и п.6.5 экспериментально. На конфигурационной диаграмме они соответствуют энергетическому расстоянию между точкой X и  $E_I$ . В наших обозначениях эта величина  $E_{nt}$ , и она связана с параметрами электрон-фононного взаимодействия следующим соотношением:

$$E_{nt} = \frac{(E_{n0} + s\hbar\omega)^2}{4 s\hbar\omega}. \quad (6.8.4)$$

Решая совместно (6.8.3) и (6.8.4), получаем искомые параметры:

$$\begin{aligned} s\hbar\omega &= (\sqrt{E_{nt}} - \sqrt{E_B})^2 \\ E_{n0} &= (\sqrt{E_{nt}} - \sqrt{E_B})(\sqrt{E_{nt}} + \sqrt{E_B}). \end{aligned} \quad (6.8.5)$$

В соответствии с главой 2, скорость термической эмиссии должна быть представлена в виде:

$$e_n^t = e_{n0}^t(0) \exp(\gamma F^{1/2} + \lambda F^2), \quad (6.8.6)$$

где:

$$\begin{aligned} \gamma &= \beta_F \left[ 1 + \frac{(E_{n0} - s\hbar\omega)kT}{\sigma^2} \right], \\ \lambda &= \frac{1}{24} \left[ 1 + \frac{(E_{n0} - s\hbar\omega)kT}{\sigma^2} \right] \frac{q\hbar^2}{m_n^*(kT)^3}, \\ \sigma &= 2kTs\hbar\omega. \end{aligned}$$

Результаты расчетов и экспериментов, выполненных по двум рекомбинационным центрам сведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4.

**Параметры рекомбинационных центров**

№	$E_{nr},$ эВ	$E_{pr},$ эВ	$E_{n0},$ эВ	$E_{p0},$ эВ	$\Delta_n,$ эВ	$\Delta_p,$ эВ
1	0.45	2.8	0.29	0.83	0.16	0.57
2	0.53	6.2	0.23	0.89	0.30	0.85
	$s\hbar\omega,$ эВ	$\gamma,$ В <sup>-1/4</sup>	$N_t,$ см <sup>-3</sup>	$C_{n0},$ см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$C_{p0},$ см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	$\sigma,$ эВ
1	0.073	2.48	$3 \cdot 10^{11}$	0.022	1000	0.037
2	0.032	3.09	$4 \cdot 10^{11}$	8.6	$1.9 \cdot 10^8$	0.041

Табл. 6.4 представляет полный набор параметров для двух РЦ, которые позволяют вычислить все термические, оптические и полевые зависимости глубоких центров. Сопоставим коэффициент  $\gamma$ , полученный экспериментально, с данными табл. 6.4. Видим, что экспериментальные значения представляют некоторую комбинацию теоретических значений, приведенных в таблице. Это не случайно. Параметры обоих рекомбинационных уровней столь близки, что разделить их влияние на обратные характеристики невозможно. Обращает на себя внимание очень высокие энергии, которые необходимы для эмиссии дырок с РЦ – 2.8 и 6.2 эВ. Такие высокие энергии делают невозможным эмиссию дырок через точку перевала X. Поэтому при переходе дырки система туннелирует с энергиями 0.83 и 0.89 эВ. Видимо, поэтому экспериментально (рис. 6.2) энергия активации температурной зависимости обратного тока 0.85 эВ – также нечто среднее между генераций с изучаемых РЦ.

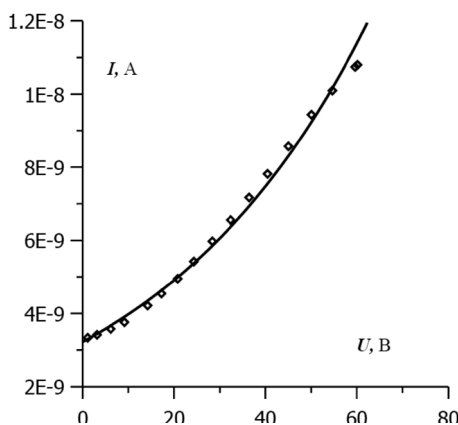


Рис. 6.23. Сопоставление экспериментальной (точки) и расчетной ВАХ (по формуле 5.1.13, главы 5) (сплошная линия).

На рис. 6.23 приведены расчеты обратных вольт-амперных характеристик исследуемых структур. При расчете учитывалось действие обоих центров рекомбинации, параметры которых приведены в табл. 6.4. Видим, что этот расчет хорошо описывает ВАХ во всем диапазоне измерений.

Проведенный анализ позволяет сделать следующие выводы:

1. ВАХ при обратном смещении определяется термогенерацией с участием ловушек с энергиями термической активации 0.45 и 0.53 эВ.
2. На процессы термогенерации с этих ловушек оказывает определяющее влияние эффект Френкеля.
3. Важную роль играет электрон-фононное взаимодействие. Без его учета теоретические результаты с экспериментальными не согласуются.
4. Сильное электрон-фононное взаимодействие связано с молекулярной природой центров рекомбинации, которые, как предполагается, связаны со сложными комплексами вакансий и кислорода.

### 6.9. Анализ путей снижения концентрации центров рекомбинации.

Вакансионно-кислородные комплексы в кремнии создают ансамбль разнообразных по составу и конфигурации дефектов. Несколько наиболее простых из них приведены на рис. 6.24.

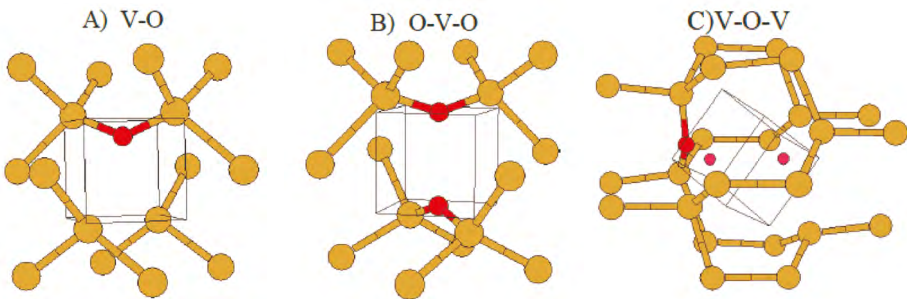
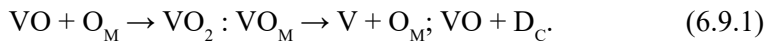


Рис. 6.24. Варианты кислородно-вакансионных комплексов в кремнии – [13,18].

Вакансия-атом кислорода (А-центр) является доминирующим дефектом в кремнии, полученном вытягиванием из расплава и содержащим повышенную концентрацию кислорода ( $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Энергетическое положение А-центра  $E_c = (0.16 + 1.1 \cdot 10^{-4}T) \text{ эВ}$ . А-центр возникает в результате взаимодействия вакансии с атомом кислорода. Одиночные вакансии диффундируют по кристаллу и захватываются атомами растворенного кислорода, т. е. А-центр является вторичным дефектом (вакансия + междуузельный атом кислорода  $\rightarrow VO_M$ ). При этом происходит перераспределение разорванных связей вакансии, и две из четырех связываются с атомом кислорода. При более высоких температурах  $120 \div 160 \text{ К}$  под влиянием теплового движения может происходить переход атома кислорода от одной пары атомов кремния к другой. В случае, когда к кристаллу приложено напряжение вдоль какой-либо из его осей, некоторая ориентация дефектов становится доминирующей. Энергия активации процесса переориентации дефектов составляет  $0.38 \pm 0.04 \text{ эВ}$ . Взаимодействие нейтральных атомов кислорода с вакансиями, которые образуются при облучении, приводит к образованию эффективных центров захвата электронов проводимости [18].

Уменьшение концентрации А-центров при 300°С описываются быстрым и медленным процессами. Быстрый процесс определяется содержанием углерода в кристаллах. В обычных условиях доминирует медленный процесс: при уменьшении полосы поглощения 830 см<sup>-1</sup> появляется новая полоса поглощения 889 см<sup>-1</sup>. Интенсивность поглощения полосы 889 см<sup>-1</sup>, когда А-центры полностью отожджены, имеет квадратичную зависимость от [O<sub>M</sub>]. Это указывает на то, что дефект, связанный с частотой колебания полосы поглощения 889 см<sup>-1</sup>, включает два атома кислорода, поскольку эффективность введения комплекса вакансия-кислород приблизительно пропорциональна [O<sub>M</sub>]. Медленный процесс описывается кинетикой первого порядка, поэтому, очевидно, А-центр диффундирует по кристаллу и захватывает атом кислорода с образованием комплекса вакансия – два атома кислорода. В зависимости от температуры отжига и концентрации углерода в комплекс VO<sub>2</sub> конвертируется 35 ÷ 50 % А-центров. Температура отжига составляет 550-600 К; схему отжига А-центров можно представить в виде следующих реакций [13]:



Проанализируем процесс образования исследуемых комплексов с точки зрения термодинамики. Концентрация комплексов вакансия – атом кислорода описывается зависимостью [18]:

$$N_k(T, F) = Y \frac{N_V^0 N_{Ox}}{N} \exp\left(-\frac{\Delta g_k}{kT}\right) \left(1 + 2 \exp\left(\frac{F - E_k}{kT}\right)\right), \quad (6.9.2)$$

где  $Y$  – фактор вырождения комплекса равный числу возможных ориентаций в решетке кремния;  $N_V^0$  – концентрация вакансий;  $N_{Ox}$  – концентрация атома кислорода; Значения энтальпии и энтропии свободной парциальной энергии комплекса, в соответствии с формулой (6.9.4), приведены в табл. 6.6;  $F$  – энергия Ферми;  $E_k$  – энергия ионизации комплекса.

Известно, что при температуре плавления кремния  $T_{пл} = 1410^\circ\text{C}$ , концентрация комплексов  $N_K$  составляет 1 ÷ 5 % концентрации атомов кислорода  $N_{ox}(T_{пл})$ . Для определенности будем считать, что:

$$N_K(T_{пл}) = 0.03 \cdot N_{ox}(T_{пл}) \quad (6.9.3),$$

что составляет  $0.03 \cdot 1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} = 5.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Очевидно, что, зная концентрацию вакансий при температуре плавления кремния  $N_V(T_{пл}) = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [21], можно, используя соотношения (6.9.2) и (6.9.3), найти парциальную свободную энергию образования А-центров:

$$\Delta g_k = \Delta h_k - T \Delta S_k \quad (6.9.4)$$

Примем во внимание, что тепловая энтропия, входящая в формулу (6.9.4) определяется через изменения колебательных состояний системы [22]. Для вычисления тепловой энтропии воспользуемся данными колебательных спектров, приведенными в работе [23]. Учтем только полносимметричные колебания для межузельного кислорода – 612 см<sup>-1</sup>, а для комплекса – 830 см<sup>-1</sup>. Тогда  $\Delta S_k = 0.29k$ , а энтальпия  $\Delta h_k = 2.26 \text{ эВ}$ . В соответствии с реакцией (6.9.1) для образования комплекса O-V-O имеем:

$$N_{kVO_2}(T, F) = Y \frac{N_{VO}^0 N_{Ox}}{N} \exp\left(-\frac{\Delta g_{kVO_2}}{kT}\right). \quad (6.9.5)$$

Для расчетов по формуле (6.9.5) воспользуемся результатами емкостных измерений, считая, что многочастичный комплекс создает уровень энергии 0.45 эВ. с концентрацией  $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация А-центров –  $9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Предположим, что равновесие сложилось при температуре плавления, а при охлаждении до комнатных температур было заморожено. Расчеты приведены в табл. 6.5.

Концентрация комплексов пропорциональна концентрации кислорода, следовательно, одним из методов снижения их концентрации является снижение концентрации кислорода. Этого можно добиться, применяя исходный «безкислородный кремний», концентрация кислорода в котором на порядок ниже.

Таблица 6.5.

**Термодинамические параметры образования комплексов вакансии с кислородом.**

Комплекс	Свободная энергия при температуре плавления, эВ	Тепловая энтропия, энтропийные единицы	Энтальпия, эВ
V – O	2.30	0.29k	2.26
O – V – O	1.31	-0.03k	1.32

Вторым методом, который позволяет снизить концентрацию междузельного кислорода, является проведение операции «внутреннего геттерирования», которая заключается в образовании многочастичных преципитатов кислорода. При этом кислород связывается в преципитатах и его междузельная концентрация падает[24].

Для оценки падения концентрации комплексов кислорода с вакансией после операции «внутреннего геттерирования» проводились измерения термостимулированной емкости на пластинах с внутренним геттерированием и без него. Эксперимент показал, что концентрация дефектов, указанных ниже, уменьшается от 10 до 15 раз.

Полученные результаты убедительно показывают, что эффективность приемников определяется генерационно-рекомбинационными процессами с участием многочастичных комплексов вакансии с кислородом. Существенную роль играет эффект Френкеля, усиленный действием электрон-фононного взаимодействия. Впервые рассчитан полный набор параметров центров рекомбинации, определяющих качество приемников.

**Литература к главе 6.**

1. Gatti, E., Rehak, P., Semiconductor drift chamber – an application of a novel charge transport scheme. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1984, vol. 225, Iss. 3, pp. 608–614.
2. Miyaguchi, K., Suzuki, H., Dezaki, J., Yamamoto, K. CCD developed for scientific application by Hamamatsu. Nuclear Instruments and Methods A, 1999, vol. 436, Iss. 1–2, pp. 24–31.



3. Kataoka, J., Saito, T., Kuramoto, Y., Ikagawa, T., Yatsu, Y., Kotoku, J., Arimoto, M., Kawai, N., Ishikawa, Y., Kawabata, N. Recent progress of avalanche photodiodes in high-resolution X-rays and  $\gamma$ -rays detection. *Nuclear Instruments and Methods A*, 2005, vol. 541, Iss. 1-2, pp. 398–404.
4. Potts, P. J., West, M., Portable. X-ray fluorescence spectroscopy: Capabilities for in Situ Analysis, RSC publishing, Cambridge, 2008, ISBN: 978-0-854-04552-5.
5. Hall, D. J., & Holland, A. Space radiation environment effects of X-ray CCD background. *Nuclear Instruments and Methods A*, 2010, vol. 612, Iss. 2, pp. 320–327.
6. Abbey, A. F., Bennie, P. J., Turner, M. J. L., Altieri, B., Rives, S. Cooling out the radiation damage on the XMM-Newton EPIC MOS CCDs. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2003, vol. 513, Iss. 1–2, pp. 136–142.
7. Fraser, G. W. X-ray detectors in Astronomy, Cambridge University Press, Cambridge, 1989, ISBN: 978-0-521-10603-0.
8. S. E. Derenzo, M. J. Weber, E. Bourret-Courchesne, M. K. Klintonberg. The quest for the ideal inorganic scintillator, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 505, 2003, 111–117.
9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1 и т. 2. М.: Мир, 1984.
10. Булярский С. В., Грушко Н. С. Генерационно-рекомбинационные процессы в активных элементах. М.: МГУ, 1995, 400 с.
11. Ионычев В. К. Микроплазменная спектроскопия глубоких уровней в *p-n*-переходах/ В. К. Ионычев. – Саранск : Издательство Мордовского университета, 2005. – 129 с.
12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: «Мир», 1974, с. 456.
13. Бабич В. М., Блещан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. К.: Интерпресс ЛТД, 1997, 240 с.
14. Otder R., Wagner P. Infra-red Absobtion of Termal Donors in Silicon. *Mat. Res. Soc. Symp.Proc*, 1983, v. 14, pp. 171–175.
15. Baranskii P. I., Babich V. M., Baran N. P. et all. The effect of Heat Treatment on Compensated Cz-Silicon. *Phys. stat. sol.(a)*, 1984, v. 82, n. 3, pp. 533 –536.
16. Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М: Радио и Связь, 1981, 248 с.
17. Булярский С. В., Амброзевич А. С., Светухин В. В., Джабраилов Т.А. Влияние кислородных преципитатов на рекомбинационные характеристики кремния. Письма в ЖТФ, 2001, т. 27, вып. 5, с. 77–81.
18. Булярский С. В., Светухин В. В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск, 2002, 384 с.
19. Булярский С. В., Светухин В. В., Приходько О. В. Моделирование неоднородной по объему преципитации в кремнии. ФТП 1999, т. 33, 1234-1242.
20. Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990, с. 216
21. Мильвидский М. В., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М: Металлургия, 1984, 345 с.
22. Свелин Р. А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968, 314 с.
23. Ewells C.P. Density functional modelling of point defect in semiconductors. 2000. book\book.files\thesis.htm.
24. Craven R. Internal gettering in Czohralski silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1985, v.36, pp.159-171.

## Глава 7.

Булярский С. В., Абанин И. Е., Лакалин А. В., Светухин В. В.

### ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ β-ИЗЛУЧЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ

#### 7.1. Источники питания, использующие энергию β-распада ядер.

Как показано в главе 1, источники β-излучения обладают высокой удельной плотностью энергии, которая заключена в единице массы или объема вещества. Источники β-возбуждения (Ni-63; T; Sr-90) лидируют по запасам энергии  $3 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$  Вт\*час/кг [1-3]. В связи с этим их выгодно применять для изготовления батарей с длительным сроком использования. Так, например, на основе изотопа Ni-63 можно создать источники питания со сроком службы более 30 лет [6-10]. Анализ научной литературы показывает, что преимущественно обладают структуры с изотопами, которые имеют меньший период полураспада, тогда число распадов (активность изотопа) в единицу времени больше и выше величина тока, которая пропорциональна активности. Однако КПД прямого преобразования всех устройств достаточно низкий. Очевидно, что на эффективность батареи влияет множество факторов. Во-первых, источник излучения: активность, энергия испускаемых электронов, распределение электронов по энергиям. Во-вторых, полупроводник: ширина зоны, дефекты, время жизни, диффузионная длина, подвижность носителей тока, и т. д. В-третьих, конструктивные параметры: толщина активного слоя изотопа, эффекты самопоглощения, структура и морфология слоя, а также конструктивные особенности *p-n*-перехода. Следует отметить, что эти факторы достаточно поверхностно освещены в научной литературе.

Способность некоторых неустойчивых атомных ядер самопроизвольно превращаться в ядра других элементов с испусканием различных видов радиационных излучений называют **радиоактивностью**, а изотопы, ядра которых способны самопроизвольно распадаться, – **радионуклидами**. **Бета-распад** (β-распад) – это процесс превращения в ядре атома протона в нейтрон или нейтрона в протон с выбросом бета-частиц (соответственно, позитрона или электрона). В данной работе будет рассматриваться один из видов данного распада, а именно электронный распад, связанный с выбросом электрона высоких энергий и антинейтрино. Основными понятиями, характеризующими ядерные излучения, являются активность источника, интенсивность излучения, доза излучения и мощность дозы.

Активность источника  $A$  (расп/сек) характеризует число актов распада, происходящих в источнике в одну секунду. Единица активности Кюри (Ки) равна активности препарата данного изотопа, в котором в одну секунду происходит  $3,700 \cdot 10^{10}$  актов распада.

Основные характеристики источников излучения приведен в табл. 7.1.

Таблица 7.1.

**Характеристики источников, применяемых в ядерных батарейках [3].**

Изотоп	$^3\text{H}$	$^{14}\text{C}$	$^{45}\text{Ca}$	$^{55}\text{Fe}$	$^{63}\text{Ni}$	$^{147}\text{Pm}$	$^{204}\text{Tl}$
$T_{0,5}$ , лет	12.34	5710	0.44	2.72	100	2.7	3.8
Излучается	$\beta^-$	$\beta^-$	$\beta^-$	$e^-, X$	$\beta^-$	$\beta^-, \text{weak } \gamma$	$\beta^-, X$
$E_{\text{cp}}$ , кэВ	5.7	49	77	$e^- - 5.2$	17.6	62	243
$E_{\text{max}}$ , кэВ	18.6	156	257	$X - 5.9$	67	224	763
$P$ , мкВт/Ки	34	290	456	$e^- - 18$ $X - 10$	100	367	1440
$A$ , Вк	$10^9$	$10^7$	$10^7$	$10^6$	$10^8$	$10^7$	$10^4$

$T_{0,5}$  – период полураспада радиоактивного изотопа (время, в течении которого распадется половина атомов изотопа).  $E_{\text{cp}}$  ( $E_{\text{max}}$ ) – средняя (максимальная) энергия вылетающего при распаде  $\beta$ -электрона.  $P$  – Мощность, выделяемая при распаде, с активностью 1 Кюри (Ки).

Результаты, представленные в таблице, позволяют сделать следующие выводы.

Активность изотопов тем выше, чем меньше период полураспада. Эта величина аддитивная, а именно – чем больше атомов изотопа участвует в процессе выработки энергии, тем выше активность, т. к. вероятность распада в секунду постоянна. Самопоглощение в веществе источника ограничивает толщину этого вещества и, соответственно, величину активности изотопа в батарейке. Конструктивно источники  $\beta$ -излучения изготавливаются в виде пластин круглой или прямоугольной формы [11]. Например, тритием насыщается поверхность титана, которая закрывается оксидом кремния. Вторым вариантом использования трития – это превращение его в форму гидридов. Источник электронов на основе Ni-63 изготавливается в виде фольги либо тонкой пленки, нанесенной на металлическую фольгу. Поверхность такого источника закрыта слоем нерадиоактивного вещества. Такая конструкция имеет существенный недостаток, заключающийся в сильном самопоглощении электронов высоких энергий. Еще одним недостатком Ni-63 является низкое содержание изотопа в массиве источника (порядка 18%), что требует перспективных работ по его обогащению [12]. Исследованию изотопов посвящены многочисленные работы, которые можно найти в обзоре [13]. Подробные сведения о изотопах содержатся в справочнике [14]. Однако поиск резервов в этом направлении продолжается [15]; в основном он направлен на увеличение удельной энергии и долговечности работы [16-18], а также на снижение непроизводительных потерь источников [19, 20]. Рассматриваются новые изотопы для применения в «ядерных» батарейках: сера [15], стронций [21], америций [22, 23].

Краткий обзор источников  $\beta$ -излучения показывают, что существуют две основные проблемы: обогащение изотопов и снижение самопоглощения в них. Решение второй проблемы связано с уменьшением толщины радиоактивного слоя [24], а также разрыхлением материала источника.

Уже отмечалось, что первые «ядерные» батарейки были разработаны еще в 1913 г. [2]. С тех пор данное направление непрерывно развивается. На рис. 7.1 представлены типы преобразователей энергии распада в электри-

ческую энергию. Среди радиоизотопных источников питания в первую очередь можно выделить 2 группы: «ядерные» батарейки и термоэлектрические преобразователи. Второе направление хорошо исследовано и применяется на практике [4, 5]. Основными недостатками таких источников являются большие габариты и вес. Ядерные батарейки можно разделить на 3 группы: самозаряжающиеся конденсаторы; устройства с непрямым преобразованием энергии; устройства с прямым преобразованием энергии в электрическую энергию. Самозаряжающиеся конденсаторы, как правило, являются вакуумными, имеют шарообразную форму и диаметр в несколько сантиметров. Их основными недостатками являются большие габариты и вес.

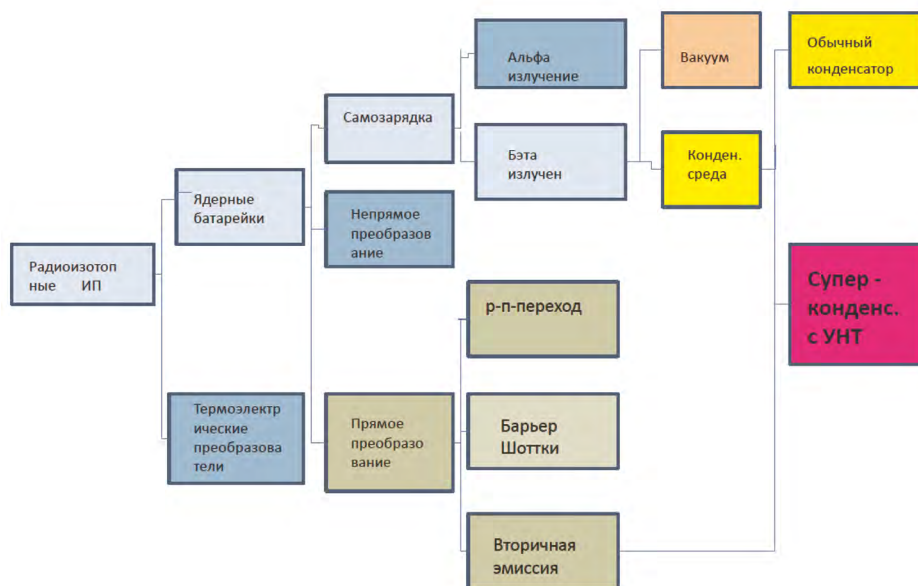


Рис. 7.1. Классификация радиоизотопных преобразователей.

Устройства с непрямым преобразованием энергии используют люминофоры, в которых энергия излучения преобразуется в световую энергию, а затем – в электрическую с помощью фотоэлементов [3, 25-30]. Основной недостаток данного типа батареек – снижение КПД за счет введения дополнительной ступени преобразования, однако для качественных фотоприемников, обладающих большим КПД, такой вариант может быть более эффективным. Прямое преобразование заключается в генерации электронно-дырочных пар в области пространственного заряда полупроводникового прибора. В этом случае возникают потери при попадании  $\beta$ -частиц в вещество преобразователя, которые могут быть значительными, а также потери, связанные с рекомбинацией в области пространственного заряда, которые приводят к уменьшению количества электронно-дырочных пар, сгенерированных электронами высоких энергий [31, 32]. Недостатком ядерных батареек, использующих  $p$ - $n$ -переходы и барьеры Шоттки, также является

высокое самопоглощение электронов высоких энергий источниками  $\beta$ -излучения на основе Ni-63 и гидрата титана –  $TiTi_2$ . Самопоглощение требует создания источников излучения в виде тонких слоев; в этом случае количество радиоактивного вещества, которое приходится на единицу площади поверхности преобразователя, уменьшается. Поэтому эти изделия требуют разветвления поверхности, что является технологически трудным. В настоящей главе проводится анализ потерь непрямого и прямого преобразования энергии  $\beta$ -распада в электрическую энергию.

## 7.2. Прямое преобразование $\beta$ -излучения в электрический ток с помощью кремниевых $p-i-n$ -диодов.

Прямое преобразование энергии  $\beta$ -распада в электрический ток с помощью структуры, обладающей областью пространственного заряда, является весьма популярным направлением. Первые работы, посвященные этому направлению, были опубликованы в 50-х гг. прошлого века и раскрывали основные принципы работы устройств данного типа. Это связано с кажущейся простотой конструкции батареи, которая, благодаря барьеру Шоттки,  $p$ - $p$ - или гетеропереходу, обладает встроенным электрическим полем, разделяющим генерированные электроны и дырки. Процесс генерации тока в  $p$ - $n$ -переходах представлен на рис. 7.2–7.4.

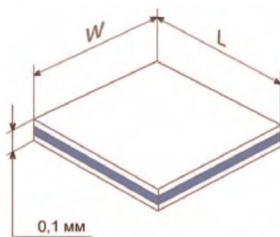


Рис. 7.2. Чертеж  $\beta$ -источника.  
 $W=L=1$  см.

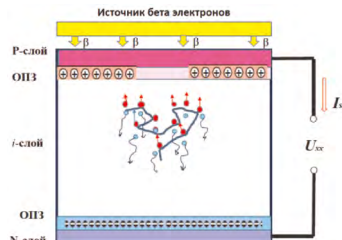


Рис. 7.3. Схема, поясняющая расположение и действие  $\beta$ -вольтаического элемента.

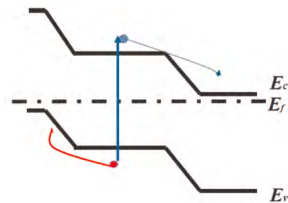


Рис. 7.4. Зонная диаграмма, поясняющая возникновение  $\beta$ -вольтаического эффекта.

Возникающее при этом напряжение именуют  $\beta$ -вольтаическим эффектом. Остановимся на некоторых принципиальных моментах создания таких элементов питания.

Наиболее популярным изотопом  $\beta$ -вольтаических батарей является Ni-63, поэтому в дальнейшем проводится сопоставление именно с ним.

Работы по  $\beta$ -вольтаическим источникам питания начинались и продолжают на кремнии [26–29]. Этот материал является высокотехнологичным, с хорошо разработанной технологией создания полупроводниковых приборов, поэтому выступает в качестве модельного при конструировании прямых преобразователей энергии. В данной работе, которая носит поисковый характер, также использовались диодные структуры на основе кремния. Это позволяет проводить сопоставление достигнутых результатов с достигнутым мировым уровнем.

Имеет также место зависимость эффективности  $\beta$ -источников питания от ширины зоны полупроводника, в котором происходит генерация электронно-дырочных пар. Это связано с ростом высоты потенциального барьера, формирующего область пространственного заряда полупроводника и, соответственно, более высоким значением напряженности электрического поля, которое разделяет электроны и дырки. В настоящее время широко исследуются преобразователи, полупроводниковая часть которых изготовлена на основе полупроводниковых соединений  $A_3B_5$  и на карбиде кремния.

При прямом преобразовании энергии важно синхронизировать ширину области пространственного заряда и глубину проникновения  $\beta$ -электрона. Это повышает эффективность собирания электронно-дырочных пар, сгенерированными  $\beta$ -частицами в области пространственного заряда полупроводникового преобразователя. Анализ литературы показывает, что прямое преобразование энергии является популярным и актуальным направлением исследований. Это связано с физической очевидностью протекающих процессов. На пути реализации этого направления существует ряд проблем, которые ученые пытаются разрешить: самопоглощение источников, высокие токи утечки и скорости рекомбинационных процессов в полупроводниковых преобразователях. Однако они в принципе разрешимы. Мешает их решению установка исследователей, направленная на достижение определенных результатов при отсутствии вдумчивого анализа протекающих в преобразователях процессов. В связи с этим необходимо повысить качество расчетных математических моделей и физических подходов, применяемых при разработке прямых преобразователей энергии.

**7.2.1. Образцы для исследования.** Образцы для изучения прямого преобразования  $\beta$ -излучения в электрический ток были изготовлены на источниках  $\beta$ -излучения трех типов. Первый тип источников изготавливался из титановой фольги, подвергнутой термообработке в атмосфере трития. В результате на поверхности возникал слой дитритида титана –  $TiT_2$ . Второй тип источников излучения представлял никелевую фольгу, которая содержала 20 % изотопа Ni-63. Третьим типом источников являлась пленка полианилина, в которой практически все атомы (98%) изотопа углерода C-12 заменялись на атомы изотопа C-14. Свойства источников излучения приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2.

Свойства источников излучения.

Источник Излучения	Период полураспада изотопа $T_{0,5}$ , лет	Средняя энергия $\beta$ -электронов ( $E_m$ ), keV	Плотность ( $\rho$ ), g/cm <sup>3</sup>	Мощность, выделяемая $\beta$ -источником с активностью 1 Ci ( $P_k$ ), $\mu$ W/Ci	Содержание изотопа в $\beta$ -источнике %	Поверхностная активность $\beta$ -источника ( $A_s$ ), mCi sm <sup>-2</sup>
Пленка $TiT_2$	12,5	5.7	4.1	34	6	1.2–2.2
Фольга Ni-63	100	17.8	8.9	100	17-20	5 -27
C-14 Пленка полианилина	5700	49	1.0	290	70	0.2–5.3

Полученные таким образом источники соединялись с PIN диодами и получали источники питания, которые стимулировались  $\beta$ -излучением. Эти образцы исследовались в дальнейшем. PIN диоды имели площадь  $0.6 \text{ cm}^2$  и служили для преобразования энергии излучения в электрическую энергию.

Известно, что коэффициент преобразования  $\beta$ -излучения в электрический ток возрастает с уменьшением обратного тока PIN-диода. Были выполнены операции внутреннего геттерирования дефектов, после чего величина обратных токов диодов была менее  $1 \text{ nA}$ .

**7.2.2. Экспериментальные результаты.** Вольт-амперные характеристики в темноте вычислялись по стандартной методике. Приборы, которые использовались при измерениях, практически исключали возникновение систематических погрешностей, а случайные погрешности были пренебрежимо малы. В первую очередь измерялись вольт-амперные характеристики PIN-диодов без возбуждения  $\beta$ -источником. Затем на диод накладывались источники  $\beta$ -излучения и измерения повторялись вновь. Ток короткого замыкания диодов, которые возбуждались тремя типами источников  $\beta$ -излучения, приведены на рис. 7.5, остальные результаты – в табл. 7.3.

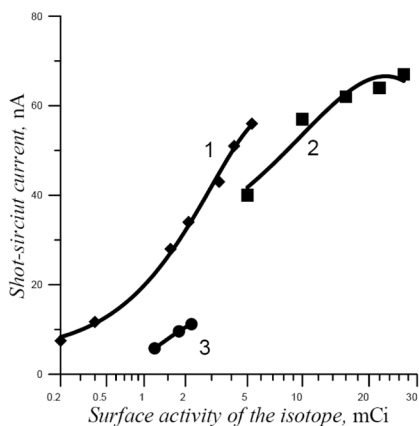


Рис. 7.5. Зависимость тока короткого замыкания от поверхностной активности изотопа, mCi: 1 – C-14; 2 – Ni-63; 3 – tritium.

Таблица 7.3.

Параметры бета-батарей с различными  $\beta$ -источниками возбуждения.

Изотоп	$A_s$ , mCi	$P_m$ , nW	$I_{sc}$ , nA	$U_{sc}$ , mV	$P$ , nW	$\eta$ , %
C-14	0.2	59	7.5	80.5	0.42	0.76
	0.4	119	11.7	94.5	0.71	0.63
	1.57	455	28	98	1.96	0.44
	2.10	609	34	100	2.40	0.35
	3.35	972	43	116	3.49	0.36
	4.16	1206	51	121	4.41	0.37
	5.32	1543	76	131	6.97	0.45
H-3	1.2	43	5.8	58	0.22	0.53
	1.8	64	9.6	69	0.44	0.70
	2.2	79	11.2	72	0.54	0.65

Продолжение таблицы 7.3

Изотоп	$A_s$ , mCi	$P_{av}$ , nW	$I_{cs}$ , nA	$U_{xx}$ , mV	$P$ , nW	$\eta$ , %
Ni-63	5	535	40	105	2.81	0.53
	10	1070	57	112	4.3	0.4
	16	1170	62	117	4.94	0.29
	22	2350	64	119	5.1	0.22
	27	2780	67	120	5.8	0.21

Примечание:  $A_s$  – Поверхностная активность  $\beta$ -источника;  $P_{av}$  – мощность излучения  $\beta$ -источника;  $I_{cs}$  – ток короткого замыкания;  $U_{xx}$  – напряжение холостого хода;  $P$  – электрическая мощность, которая выделяется источником питания на оптимальном нагрузочном сопротивлении;  $\eta$  – коэффициент полезного действия источника питания.

Мощность излучения  $\beta$ -источника рассчитывалась по формуле:

$$P_{av} = P_k \cdot A_s, \tag{7.2.1}$$

где  $P_k$  – мощность, которая выделяется  $\beta$ -источником с активностью 1 Ci.

Электрическая мощность, которая выделяется источником питания на оптимальном нагрузочном сопротивлении ( $P_{opt}$ ), рассчитывалась на основе вольт-амперной характеристики, которая приведена на рис. 7.6, по формуле: [32]:

$$P_{opt} = I_{max} U_{max} \tag{7.2.2}$$

$U_{max}$  – напряжение на PIN при оптимальном нагрузочном сопротивлении и максимальной мощности, которая выделяется на этом сопротивлении.  $I_{max}$  – ток диода при этом же нагрузочном сопротивлении.

На рис. 7.6, кривая 2 приведена методика определения  $U_{max}$  и  $I_{max}$ . Напряжение  $U_{max}$  соответствует максимальной мощности нагрузочной характеристики.

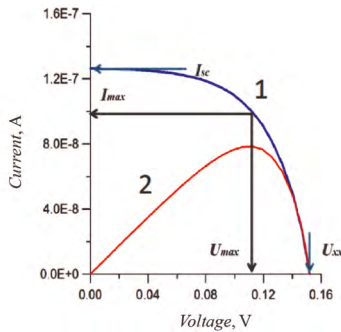


Рис. 7.6. Электрические характеристики бета – батареи на изотопе Ni-63. 1 – вольт-амперная характеристика; 2 – мощность, выделяемая на сопротивлении нагрузке.

Вольт-амперные характеристики (рис. 7.6) позволяют рассчитать коэффициент заполнения ( $F_{ef}$ ) полупроводникового преобразователя [32].

$$F_{ef} = \frac{I_{max} U_{max}}{I_{sc} U_{xx}} \tag{7.2.3}$$



Эта величина изменяется от 0.62 до 0.66 для PIN-диодов, которые использовались при экспериментах. При этом коэффициент полезного действия вычисляется следующим образом:

$$\eta = \frac{P_{opt}}{P_{av}}. \quad (7.2.4)$$

Анализ результатов табл. 7.3. показывает, что с ростом напряжения холостого хода коэффициент полезного действия преобразования падает. Это связано с тем, что PIN-диод на основе кремния имеет относительно невысокий диффузионный потенциал (около 45 В). Поэтому напряжение холостого хода 0.1–0.13 В, которое прикладывается в прямом направлении, уже существенно понижает потенциальный барьер полупроводникового преобразователя. В свою очередь, это приводит к росту обратных токов, не связанных с облучением, что и приводит к снижению коэффициента полезного действия бета батареи.

Напряжение холостого хода достигает максимума (131 мВ) для изотопа С-14, при этом ток короткого замыкания – 76 нА. В этом случае мощность на нагрузочном сопротивлении принимает значение 7 нВ (табл. 7.3) при активности  $\beta$ -источником 5.32 мСi. Для изотопа Ni-63  $\beta$ -источник с активностью 27 мСi создает мощность только 5.8 нВ. Заметим также, что  $\beta$ -источник с изотопом Ni-63 активностью 5 мСi создает мощность только 2.8 нВ, что в 3 раза меньше, чем у бета-батареи на основе изотопа С-14. В научных работах, которые были опубликованы ранее, приводились значения тока короткого замыкания от 2.8 до 50 нА и мощность на сопротивлении нагрузки порядка 3.5 нВ [12-14] с изотопом Ni-63 и полупроводниковом кремниевом преобразователе. Наши результаты выше в 1.5 раза.

Экспериментальные результаты на тритие и Ni-63 существенно отличаются. Мощность бета-батареи с изотопом Ni-63 превышает аналогичное устройство с изотопом трития в 3 раза для приборов с одинаковой активностью. Кроме того, с ростом активности изотопа у бета-батарей на основе Ni-63 мощность растет быстрее, нежели у трития, но меньше, чем у С-14. Этот факт объясняется более высокой энергией  $\beta$ -электронов. Из использованных в эксперименте  $\beta$ -источников наибольшей отличается С-14, а наименьшей – тритий (табл. 7.2). Для того, чтобы образовать электронно-дырочную пару в кремнии, необходимо затратить энергию ( $2.8 E_g + 0.5$ ) эВ. Поэтому число электронно-дырочных пар, которые создают  $\beta$ -электроны, вылетающие из С-14, превышают это число для Ni-63 в 3 раза, а для трития – в 10 раз. Приведенные выше экспериментальные результаты наглядно демонстрируют преимущество изотопа С-14. Этот изотоп обладает высокими параметрами и практически полностью безопасен.

Обратим внимание на следующие обстоятельства. Активность характеризует количество распадов в единицу времени, а электрический ток должен возрастать пропорционально этой величине, – однако из таблицы следует, что ток имеет тенденцию к насыщению. Это связано с тем, что, когда изготовители источников излучения говорят об активности, они имеют в виду полное количество делящихся элементов в источнике.

Полученные результаты согласуются с работами других авторов, также выполненных на кремнии с источником Ni-63 [12–14]. Коэффициент полезного действия исследуемых диодов изменяется от 0.4 до 1%, что также соответствует результатам приведенных выше работ. Аналогов для сравнения с бета-батареями на основе изотопа C-14 нет.

**Конкурентные преимущества изотопа углерода-14 при использовании его в ядерных батареях.** Свойствами, которые определяют конкурентные преимущества изотопа углерода C-14 при использовании его в ядерных батареях, являются:

- низкая плотность (в аморфном состоянии 1.8 г/см<sup>3</sup>, в виде анилина 1.02 г/см<sup>3</sup>),
- высокая энергия испускаемых электронов (средняя 49 кэВ, максимальная 160 кэВ),
- высокая степень обогащения до 98% изотопа,
- при уничтожении или самоуничтожении батарейка сливается с естественным фоном среды обитания.

Свойством, определяющим конкурентный недостаток, является большой период полураспада, который составляет 5700 лет. При этом снижается активность изотопа. Тритий использовать в виде газа неудобно, т. к. он занимает большой объем и имеется опасность утечки. Его применяют в виде соединения с титаном (тригид титана). Содержание трития в соединении 6%. Никель-63 нарабатывают при облучении в реакторе более 3-х лет; это обуславливает его высокую стоимость. В то же время обогащение продукта после облучения требует сепарации, что еще более увеличивает стоимость изотопа.

Изотоп углерода C-14 получается в результате облучения азота нейтронами. Технологию позволяют получать материалы для источников в виде аморфного углерода с чистотой порядка 98%, а в виде анилина – с содержанием изотопа 70%. Цикл получения материала составляет 2–3 месяца. Таким образом, по технологическим параметрам данный изотоп существенно проигрывает C-14.

Самопоглощение в материале источника. Максимальная активность, которую можно достичь с учетом самопоглощения.  $\beta$ -частицы при распаде испускаются по всему объему вещества, однако часть их поглощается внутри источника излучения (таблица 7.4).

$$a = N * S * R(E) \frac{\ln 2}{T_{0.5}}$$

Таблица 7.4.

**Толщина самопоглощения и максимальная активность.**

	Тритий в виде соединения с титаном	Никель-63	Углерод-14 аморфный	Углерод-14 в виде анилина	Углерод-14 в виде нанотрубок
$R(E)$ , мкм	0.35	1.5	45	90	>100
$a$ , мКи	16	4	20	28	>30
$P_{max}$ , нВт	0.54	0.34	5.8	8.1	>9

Примечание: расчет проведен для источника, площадь которого составляет 1 см<sup>2</sup>.

Максимальная мощность источника находится умножением мощности источника в 1 Ки на реальную мощность:  $P_{max} = a * P_k$ .

Таким образом, за счет меньшей плотности и более высокой энергии частиц толщина слоя, из которого электроны выходят из источника в углероде-14, больше, чем у других изотопов. Следовательно, больше атомов, распад которых дает полезный эффект, выше активность источников на основе углерода-14. Мощность пропорциональна энергии частицы; более высоким показателем обладает углерод, поэтому максимальная мощность источника с учетом самопоглощения выше в 10 раз. Таким образом, конкурентные преимущества С-14, которые заключаются в низкой плотности и высокой энергии испускаемых электронов, приводят к тому, что активность потока испускаемых электронов и максимальная мощность источников самая высокая у изотопа С-14.

**Количество генерированных электронов и максимальная плотность тока без учета потерь.** Количество генерированных электронов, которые могут принять участие в создании электрического тока, определяются максимальной активностью источника, создающего поток  $\beta$ -электронов, и шириной запрещенной зоны полупроводника.

Количество электронов, которые создает в полупроводнике один  $\beta$ -электрон, равно:

$$N = E_{midl} / (2.8E_g + 0.5).$$

Результаты расчета количества генерированных электронов и максимальная величина плотности тока (без учета потерь) приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5.

**Генерация электронно-дырочных пар в преобразователе.**

Параметр	Тритид никеля	Ni-63, фольга	С-14, аморфный	С-14, анилин
Количество электронов, которые генерируются 1 $\beta$ -электроном	1700	5300	15000	15000
Максимально достижимая плотность тока, А/см <sup>2</sup>	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$

За счет возможности создания более высокой активности источников и большего количества генерированных электронов, ток батареек на основе возбуждения источником с изотопом С-14 будет в 50 раз выше. По техническим и экономическим параметрам батарейки на основе изотопа С-14 превосходят батарейки с изотопами никеля и водорода.

Каждый из рассматриваемых источников обладает рядом преимуществ и недостатков. При выборе источника бета-излучения для бета-вольтаического источника питания нужно учитывать ряд факторов: стоимость и технологичность изготовления источников; технологичность внедрения источника излучения в полупроводниковое изделие; возможность сертификации источника питания для массовых изделий неспециального применения; технологичность утилизации источников; необходимость проведения оценки мощности тормозного рентгеновского излучения от источников.

### 7.3. Анализ потерь, которые возникают за счет самопоглощения в $\beta$ -источнике.

Основной проблемой, возникающей при использовании источников бета-излучения, в том числе и на основе никель-63, является самопоглощение электронов в материале источника. Наличие самопоглощения приводит к тому, что лишь небольшая часть бета-частиц выходит из источника и может быть использована для преобразования в электрическую энергию. Важной характеристикой  $\beta$ -источника является поверхностная активность, а именно величина, в которой самопоглощение уже учтено. Поверхностная активность – это поток частиц высоких энергий, который излучается с площади поверхности источника в единицу времени (активность, снимаемая с единицы площади источника). Поверхностная активность является ключевой характеристикой, определяющей мощность «ядерной» батарейки. Для оценки данной величины проведем численные расчеты.

Коэффициент полезного действия преобразователей определяется несколькими основными процессами: самопоглощением; эффективностью сбора электронов и дырок, которые генерируются в области пространственного заряда полупроводниковой части преобразователя; эффективностью полупроводниковой структуры, вторичным рентгеновским

$$\eta = \eta_{\beta} \eta_c \eta_{e-h} \eta_s. \quad (7.3.1)$$

где  $\eta_{\beta}$  – доля  $\beta$ -электронов, которые достигают поверхности полупроводникового преобразователя;  $\eta_c$  – доля  $\beta$ -электронов, которые проникают сквозь поверхность полупроводника в область пространственного заряда;  $\eta_{e-h}$  – доля  $\beta$ -электронов, которые способны генерировать электронно-дырочные пары;  $\eta_s$  – коэффициент полезного действия полупроводникового преобразователя.

**7.3.1. Вычисление поверхностной активности слоя изотопа из экспериментальных энергетических распределений частиц по энергиям.** В изотопах достаточно сильно выражено явление самопоглощения, в результате которого на поверхность активного слоя попадают далеко не все электроны. Поэтому наращивание слоя изотопа не означает увеличение активности на его поверхности. Электроны, выделяющиеся при  $\beta$ -распаде, имеют энергию единицы и десятки кэВ. Попадая в твердое тело, они теряют свою энергию, которая расходуется на торможение и многократное рассеяние. Существует несколько механизмов торможения, из которых нас интересует в первую очередь рассеяние с испусканием вторичных электронов, которые в дальнейшем вносят вклад в электрический ток источника питания. Многократно рассеиваясь, электроны совершают хаотическое движение, двигаясь с равной вероятностью по разным направлениям. Более точно такое движение можно проанализировать методом Монте-Карло. Однако для практических целей более удобно воспользоваться формулой, которая аппроксимирует упомянутые расчеты [33]:

$$h(x) = 0.60 + 6.21x - 12.04x^2 + 5/23x^2 \quad (7.3.2)$$

$$x = \frac{z}{R(E)}, \quad (7.3.3)$$

где  $z$  – средняя глубина проникновения электрона в вещество;  $R(E)$  – максимальная длина пробега по траектории электрона с энергией  $E$  в материале со средним атомным номером  $Z$ , средним атомным весом  $A$  и плотностью  $\rho$ . Для оценки этой величины используют формулу:

$$R(E) = \frac{0.0398}{\rho} E^{1.75}. \quad (7.3.4)$$

Функция (7.3.2) имеет смысл вероятности обнаружения частицы с энергией  $E$  на определенной глубине.

Для расчета параметров активных слоев, как правило, используются средние значения энергии  $\beta$ -электронов. Такой подход недостаточно точен. В настоящей работе проводятся численные расчеты с использованием экспериментальных распределений, испускаемых при распаде электронов.

Вычислим поток электронов высоких энергий, которые испускаются поверхностью  $\beta$ -источника в единицу времени. Эту величину в дальнейшем будем называть поверхностной активностью. Процедура вычисления поясняется рис. 7.7.

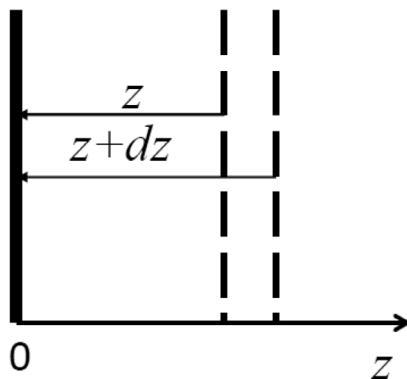


Рис. 7.7. Схема вычисления количества электронов на поверхности вещества.

Пусть активность одного  $\text{см}^3$  вещества равна  $A_{v0}$  (значения этой величины для исследуемых веществ приведены в табл. 7.6). Тогда активность слоя вещества толщиной  $dz$ , находящегося на глубине  $z$  от поверхности, равна  $A = A_{v0} S dz$ . Эта величина пропорциональна количеству электронов любой энергии, которые генерируются в слое от  $z$  до  $z + dz$ .

Энергия  $W_c(E)$ , которой обладает электрон при  $\beta$ -распаде, известна с некоторой вероятностью. Эта величина вычисляется на основе распределения электронов, испущенных радиоактивным веществом, по энергиям (рис. 7.8). Для того, чтобы её определить, воспользуемся экспериментальными распределениями, нормировав их на единицу, для того, чтобы они приобрели смысл вероятности.

Таблица 7.6.

Значения величин, использованных для расчета [34].

Обозначение	Определение	Ед.изм.	Изотоп		
			Ni-63	C-14	H-3гдр
$\rho$	Плотность	г/см <sup>3</sup>	8.9	1.8	
A	Атомный вес	б/р	58.7	12	
$Z_A$	Порядковый номер элемента	б/р	28	6	1
$T_{0.5}$	Период полураспада	с	3.2 *10 <sup>9</sup>	1.8 *10 <sup>11</sup>	3.9 *10 <sup>8</sup>
N	Концентрация атомов	см <sup>-3</sup>	1.9*10 <sup>23</sup>	9*10 <sup>22</sup>	1.3*10 <sup>22</sup>
$A_{0V}$	Начальная активность 1 см <sup>3</sup>	Расп/с	3.1*10 <sup>13</sup>	3.5*10 <sup>11</sup>	2.3*10 <sup>13</sup>

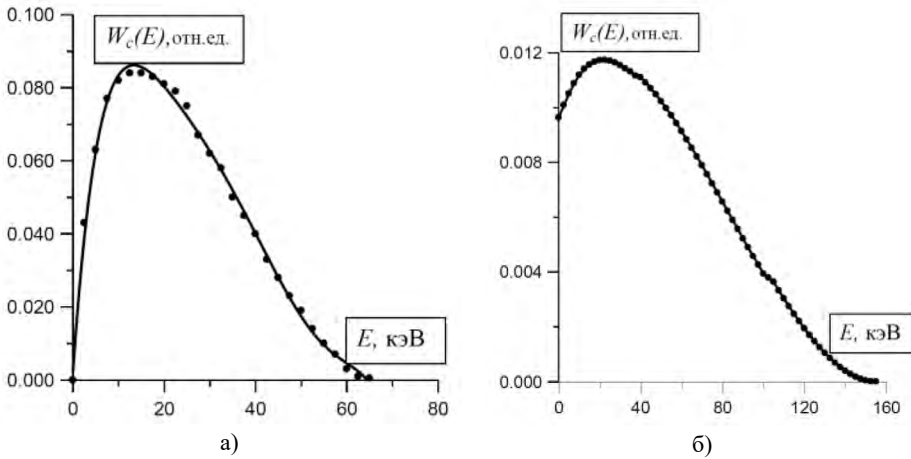


Рис. 7.8. Нормированные распределения  $\beta$ -электронов по энергиям, образующихся при распаде [34]: а) Ni-63; б) C-14

Вероятность того, что электрон с энергией E, который возник в результате  $\beta$ -распада на глубине z, достигнет поверхности, равна:

$$W_s(E) = \frac{1}{2} W_c(E) h(z / R_c(E)) \tag{7.3.5}$$

В формуле учтено, что импульс, направленный к поверхности, имеет половина всех электронов. Это связано с тем, что пленка источника электронов, по сравнению с его площадью, мала. Вероятность того, что электрон любой энергии, генерированный на глубине z, достигнет поверхности, равна:

$$W_s = \int_0^{E_{\max}} W_c(E) h(z / R_c(E)) dE \tag{7.3.6}$$

Тогда выражение для поверхностной активности принимает вид:

$$A_s = A_{0V} S \int_0^d \int_0^{E_{\max}} W_c(E) h(z / R_c(E)) dE \tag{7.3.7}$$

На рис. 7.9 а и рис. 7.9 б приведены результаты расчета поверхностной активности изотопов С-14 и Ni-63 в зависимости от толщины слоя изотопа. Как и следовало ожидать, поверхностная активность зависит от нее. Достижение насыщения означает, что толщина данного слоя выше толщины, при которой излучение из глубоко лежащих слоев поглощается полностью. Дальнейшее увеличение толщины слоя изотопа бессмысленно и ведет только к удорожанию прибора, т. к. стоимость бета-изотопов очень высока. Различие оптимальных толщин никеля-63 и углерода-14 связано с плотностью вещества и распределением излучаемых частиц по энергиям.

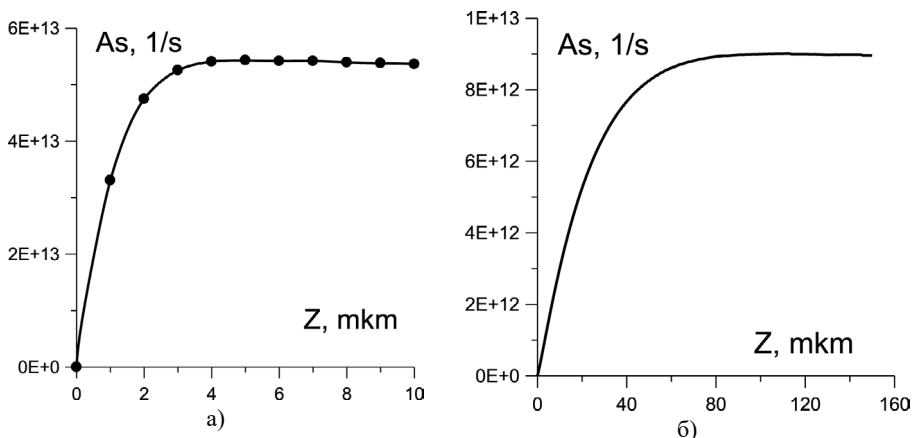


Рис. 7.9. Поверхностная активность изотопов: а) Ni-63; б) С-14.

**7.3.2. Моделирование поверхностной активности методом Монте-Карло.** Для оценки влияния взаимодействия  $\beta$ -излучения с веществом на спектр и поверхностную активность источника  $\beta$ -излучения, нами проводилось моделирование методом Монте-Карло. Описание геометрии расчетной модели представлено на рис. 7.10.

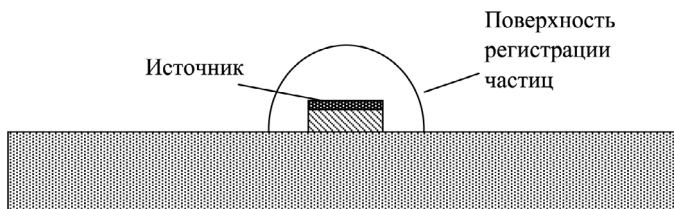


Рис. 7.10. Геометрия расчетной модели.

Моделируемая геометрия представляет собой стальную поверхность, на которой расположена тонкая никелевая пластина в виде прямоугольного параллелепипеда размером в плане  $1 \times 1$  см и толщиной 50 мкм. Сверху на пластину нанесен слой никеля-63, толщина которого может изменяться в диапазоне 0.5–10 мкм. Бета-частицы в слое никеля-63 образуются равномерно по всему объёму. Энергетический спектр испускаемых электронов,

соответствующий распаду никеля-63, представлен на рис. 7.8 а. Средняя энергия испускаемого электрона составляет 17.6 кэВ. Регистрация частиц, покинувших источник, осуществлялась на поверхности сферы радиусом 7.5 мм, окружающей источник. Пространство между сферой и источником – вакуум. Моделирование проводилось с помощью расчетного кода MCNP 4C-2 [35], который позволяет описывать трёхмерные геометрические системы практически любой сложности. Результаты моделирования представлены на рис. 7.11. Из рисунка видно, что при достижении толщины слоя источника 3–4 мкм количество частиц, испущенных источником, выходит на насыщение.

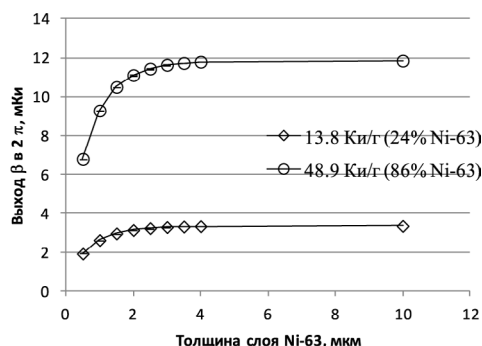


Рис. 7.11. Расчетные оценки выхода бета-частиц для различных толщин источника. Расчетные оценки нормированы на удельную активность источника 13.8 и 48.9 Ки/г, что соответствует обогащению по никелю 24 и 86 % соответственно.

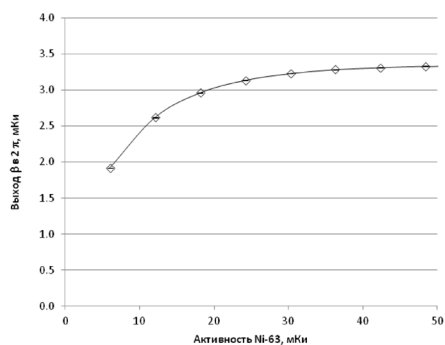


Рис. 7.12. Расчетные оценки выхода β для различных значений абсолютной активности <sup>63</sup>Ni при удельной активности 13.8 Ки/г.

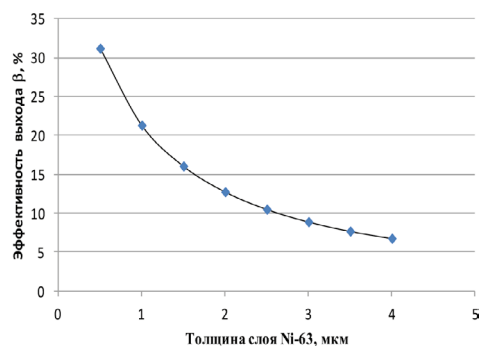


Рис. 7.13. Эффективность источника.

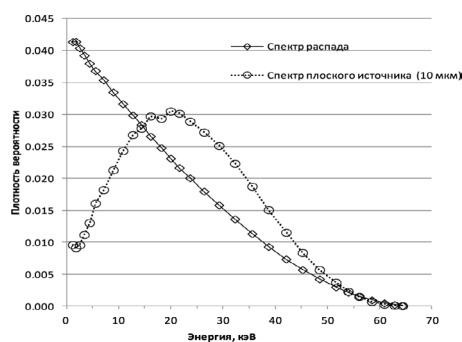


Рис. 7.14. Энергетический спектр β-частиц.

На рис. 7.12 представлена зависимость выхода бета-частиц в зависимости от абсолютной активности никеля-63 (числа бета-распадов). На рис. 7.13 представлена зависимость доли вышедших бета-частиц от толщины источника. На рис. 7.14 представлены спектры электронов: исходный спектр распада и рассчитанный спектр на выходе из плоского источника толщи-



ной 10 мкм. Видно, что вследствие эффекта самопоглощения происходит существенное изменение спектра испускаемых источником электронов, зависимость приобретает максимум, кроме того, наблюдается заметный рост средней энергии электрона. Так, для источника толщиной 10 мкм средняя энергия составляет 23.5 кэВ, что на 6 кэВ выше средней энергии электрона, испускаемого при распаде. Моделирование согласуется с результатами расчета по формуле (7.4.7).

### 7.3.3. Вычисление коэффициента полезного действия источника.

Мощность излучения  $\beta$ -источника имеет максимум при толщине  $d_{\text{opt}}$  которая представляет оптимальную толщину активного слоя  $\beta$ -источника. Рис. 7.9, рис. 7.11 – рассчитанные величины мощности, которые могут испускать изотопы Ni-63 и C-14 в зависимости от толщины активных слоев. Эти зависимости являются нелинейными. Вообще,  $\beta$ -электроны адсорбируются и при оптимальной толщине источника излучения. Однако если толщина активного слоя больше, то коэффициент полезного действия источника излучения падает.

Рассмотрим величину  $\eta_\beta$ , которую определили как долю электронов, достигших поверхности полупроводникового преобразователя. Эта величина равна отношению количества электронов, достигших поверхности, к количеству электронов, возникших в результате распада изотопов во всем объеме ( $A_v = A_{0v} S d$ ):

$$\eta_\beta = \frac{1}{2} \frac{A_s}{A_v} = \frac{\int_0^d dz \int_0^{E_{\max}} W_c(E) h(z/R_c(E)) dE}{2d}. \quad (7.3.8)$$

Вид зависимости эффективности источника  $\beta$ -частиц приведен на рис. 7.9. Из формулы (7.3.8) с очевидностью вытекает, что увеличение толщины фольги, в которой распределен изотоп, после оптимальных значений, приведенных выше, приводит к неоправданным потерям (прежде всего – к материальным затратам, направленным на их изготовление и связанных с самопоглощением). Кроме того, эта формула учитывает, что половина электронов остается в источнике излучения. Из формулы (7.3.8) следует, что данный коэффициент потерь получает максимальное значение при определенной толщине, которую следует принять как оптимальную толщину. Для никель-63 она составляет порядка 1.5 мкм, а для аморфного изотопа углерода C-14 – 14–45 мкм. Увеличение толщины слоя состоит в том, что плотность углерода существенно ниже, чем у никеля, а энергия электронов, которые испускает C-14, – выше. Поэтому снижение активности за счет большого периода полураспада можно компенсировать увеличением толщины источника.

Можно выполнить оценку величины безвозвратных потерь ( $\eta_L$ ), активности, и, следовательно, финансовых материальных ресурсов для источника с толщиной активного слоя -d:

$$\eta_L = A_v(1 - \eta_\beta(d))K_s \quad (7.3.9)$$

$A_v$  – накопленная в источнике активность;  $K_s$  – стоимость единицы активности.

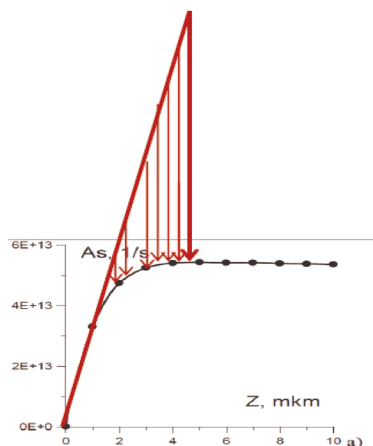


Рис. 7.15. Рост потерь (выделены красным цветом) с увеличением толщины источника на основе Ni-63.

Таблица 7.7.

Оптимальные характеристики  $\beta$  – источников.

Параметр $\beta$ – источника	Дигидрид трития	Ni-63	C-14 аморфный	C-14 Полианилин
Оптимальная толщина, $d_{\text{opt}}$ , $\mu\text{m}$	0.35	1.5	45	98
Максимальная поверхностная активность, $A_{\text{max}}$ , $\text{mCi} \cdot \text{cm}^{-2}$	18	24	32	45
Максимальная мощность, излучаемая $\beta$ -источником, $P_{\text{avmax}}$ , $\mu\text{W}$	0.61	2.7	9.8	13
Коэффициент полезного действия, $\eta_{\beta}$ , при оптимальной толщине, %	35	38	34	34

Оценка этой функции для никеля-63 приведена на рис. 7.15. Оптимальные характеристики источников приведены в табл. 7.7.

Разработанные в данном пункте модели расчета самопоглощения электронов высоких энергий, учитывающие экспериментальные распределения этих электронов по энергиям, хорошо согласуются между собой. Рассчитан коэффициент полезного использования изотопов для радиоизотопных источников и преобразователей радиационной энергии в электрическую энергию, с учетом реальных энергий электронов, возникающих при распаде. Разработан алгоритм расчета оптимальных толщин активных слоев источников и преобразователей. Проверка разработанных моделей экспериментальными данными позволяют сделать вывод об адекватности предложенных моделей и возможности их использования для широкого круга  $\beta$ -источников.

**7.3.4. Доля  $\beta$ -электронов, проникающих сквозь поверхность полупроводникового преобразователя.** Не все электроны высоких энергий, которые излучаются в сторону поверхности полупроводникового преобразователя, попадают в него: часть электронов отражается от его поверхности. Коэффициент отражения ( $r_c$ ) монотонно возрастает с ростом порядкового

элемента, из которого изготовлен преобразователь. Этот коэффициент определяется формулой [37]:

$$r_c(Z) = 2^{-9/\sqrt{Z}}, \quad (7.3.9)$$

где  $Z$  – порядковый номер элемента.

Эта формула применяется, когда энергия  $\beta$ -электронов больше 30 keV. Если это условие не выполняется, то увеличивается ошибка в определении величины коэффициента отражения  $\beta$ -электронов. Средняя энергия электронов, которые испускаются изотопом Ni-63, равна 17.6 keV. Расчет по формуле (7.3.9) содержит определенную ошибку. Средняя энергия электронов изотопа C-14 равна 49 keV. Расчет по формуле (7.3.9) не должен содержать существенных погрешностей и равен  $r_c = 0.2$ . Эксперименты и расчеты по оценке коэффициента отражения проводились в работах [38, 39]. Коэффициент отражения электронов с энергией 5 keV (тритий)  $r_c = 0.22$ , а 17.6 keV (Ni-63) –  $r_c = 0.2$ . Таким образом, для трития ошибка в определении коэффициента отражения по формуле (7.4.9) составляет порядка 10%, а для Ni-63 и C-14 результат 0.2 является точным и может быть использован при расчетах. Таким образом, доля электронов, которые проникают в преобразователь ( $\eta_c$ ), равна  $\eta_c = 1 - r_c = 0.8$ .

Потери на отражение  $\beta$ -электронов, которые имеют среднюю энергию и движутся нормально к поверхности, не отражают реальных потерь, т. к. отражение зависит от угла падения. Эта зависимость была рассчитана методом Монте-Карло [39]. Плотность кремния близка к плотности алюминия, поэтому эти результаты могут быть использованы для анализа отражения  $\beta$ -электронов от кремния. Результаты расчета показаны на рис. 7.16 и могут быть аппроксимированы формулой:

$$r_\beta(\varphi) = 0.121 + 2.48 \cdot 10^{-3} \varphi - 5.18 \cdot 10^{-5} \varphi^2 + 1.20 \cdot 10^{-6} \varphi^3. \quad (7.3.10)$$

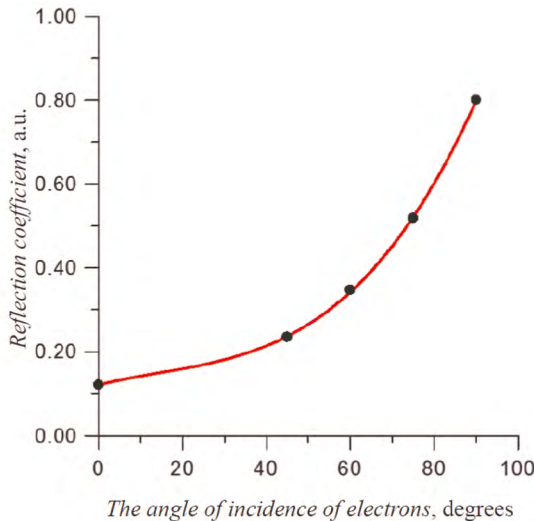


Рис. 7.16. Коэффициент отражения  $\beta$ -электронов от поверхности PIN-структуры в зависимости от угла падения.

Коэффициент отражения был вычислен на основании теоремы о средней величине; для кремния он равен 0.31. Таким образом, доля электронов, которая проникает в кремниевый преобразователь, равна 69%.

**7.3.5. Доля  $\beta$ -электронов, которые генерируют электронно-дырочные пары в PIN-структуре ( $\eta_{eh}$ ).** Электроны, которые проникли внутрь полупроводника, продолжают терять энергию. Потери обусловлены несколькими механизмами, в числе которых – упругое и неупругое взаимодействия с решеткой полупроводника. Упругое взаимодействие происходит в случае, когда энергия электрона не передается веществу. В результате электрон может покинуть образец с той же энергией, которую он имел при попадании в него. Такие электроны вносят вклад в пучок, который покидает образец под различными углами, в том числе часть из них выходит в обратном направлении относительно угла падения. Бета-батареи являются достаточно толстыми, поэтому насквозь электроны высоких энергий не проходят. Доля электронов, которые выходят в обратном направлении, пренебрежимо мала и ими можно пренебречь; таким образом, электроны, проникшие в преобразователь, рассеиваются неупруго.

Вообще, полное сечение рассеяния электрона равно сумме упруго ( $\sigma_{el}$ ) и неупруго ( $\sigma_{inel}$ ) рассеянных частиц. Отношение этих сечений определяется эмпирическим законом [40, 41]:

$$\frac{\sigma_{inel}}{\sigma_{el}} = \frac{18}{Z}.$$

Этот закон показывает, что для кремния сечение неупругого рассеяния больше сечения упругого. Электроны рассеиваются неупруго в 70% случаев. Это взаимодействие приводит к следующим явлениям:

1. Энергия электронов поглощается за счет ударной ионизации атомов материи, в которой движется частица. Это явление создает электронно-дырочные пары, которые приводят к возникновению бета-вольтаического эффекта.

2. Взаимодействие электронов высоких энергий с атомами решетки приводят к появлению различных эффектов, как, например, возникновение плазмонов, фононов, квантов ультрафиолетового и рентгеновского излучений, которые также понижают энергию  $\beta$ -электронов.

3. Электроны могут терять энергию при образовании дефектов кристаллической решетки. Энергии электронов, которые излучаются исследуемыми изотопами, лежат в пределах от 2 до 150 keV. Данные энергии не достаточны для дефектообразования в кремнии, поэтому и потери в результате данного явления не имеют места.

Явление 1 полезно, т. к. приводит к возникновению электронно-дырочных пар и появлению бета вольтаического эффекта. Явление 2 нежелательно для работы бета-батареи. Расчеты, которые проведены в [42], показали, что  $\beta$ -электроны с энергией менее 100 эВ в 70% случаев создают вторичные электроны, а в 30% – плазмоны. При энергиях электронов, которые превышают 1 keV, ионизация атомов в 4–6 раз вероятнее, чем образование плазмонов. Расчет потерь, которые приводят к возникновению рентгеновского излучения, сделан в работе [43]. Коэффициент этих потерь  $\eta_{\lambda} = 0.2\%$ .

Результаты работ [44–46] показывают, что на возбуждение L-серии затрачивается менее 10% энергии. Leamy, Н. J. [47] утверждает, что эти потери составляют порядка 8%. Можно сделать предположение, что 60–80% электронов создают в полупроводнике электронно-дырочные пары.

#### 7.4. Рекомбинационные процессы в преобразователях $\beta$ -излучения на базе $p$ - $i$ - $n$ -переходов.

Существенное влияние на эффективность полупроводниковых преобразователей оказывают потери количества носителей заряда, связанные с рекомбинацией. Для исследования этих потерь были изготовлены преобразователи были на базе  $p$ - $i$ - $n$ -переходов, с толщиной  $i$ -области порядка 100 мкм. Такая толщина слоя выбиралась из соображений универсальности, т. к. в качестве  $\beta$ -источников в дальнейшем будут применяться изотопы с разной энергией электронов от 3 до 160 кэВ. Структуры изготавливались методом планарной технологии на высокоомном кремнии. Их рабочая площадь составляла 1 см<sup>2</sup>.

На рис. 7.17 приведены вольт-амперные характеристики нескольких  $p$ - $i$ - $n$ -диодов и дифференциальный показатель наклона одной из этих характеристик, вычисленный путем численного дифференцирования экспериментальной вольт-амперной характеристики по формуле [31]:

$$\beta = \frac{q}{kT} \left( \frac{d \ln j_r}{dU} \right)^{-1} = \frac{q j_r}{kT} \left( \frac{d j_r}{dU} \right)^{-1}, \quad (7.4.1)$$

где  $j_r$  – плотность тока  $p$ - $i$ - $n$ -диода.

Рис. 7.17 демонстрирует, что вольт-амперные характеристики нескольких диодов накладываются друг на друга. Это доказывает хорошую воспроизводимость технологических процессов их изготовления.

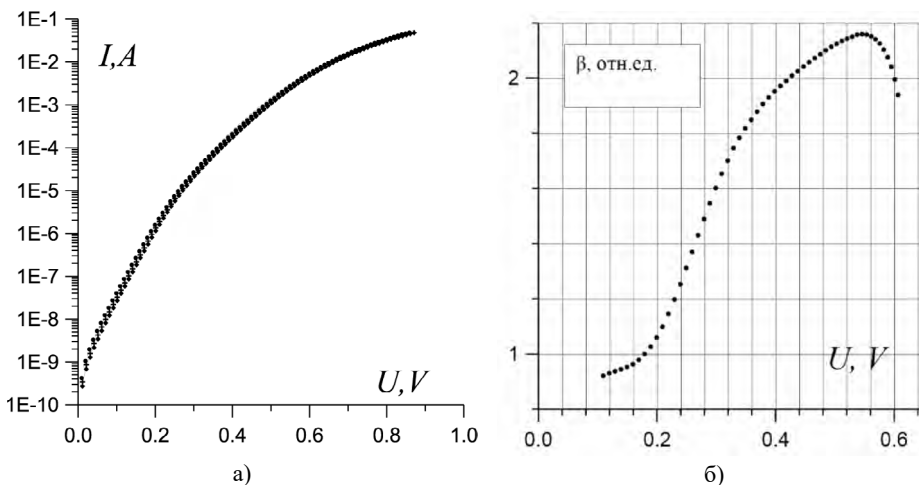


Рис. 7.17. Вольт-амперные характеристики (а) и дифференциальный показатель наклона (б)  $p$ - $i$ - $n$ -диодов, используемых в преобразователях излучения.

На вольт-амперной характеристике можно выделить 3 участка. Первые два участка в области 0-0.5 характерны для рекомбинации в области пространственного заряда через рекомбинационные центры. В области напряжений прямого смещения более 0.5 В наклон ВАХ увеличивается, что характерно для высокого уровня инжекции, а также влияния последовательного сопротивления. Величина показателя  $\alpha$  превышает значение 2, которое характерно для рекомбинации в ОПЗ. С увеличением напряжения оно падает; такое его поведение характерно для многозарядных центров. Этот вопрос будет исследован отдельно.

Вольт-амперная характеристика, построенная в линейном масштабе, позволяет определить последовательное сопротивление объема и контактов диода. Величина этого сопротивления 4.7 Ом. В пересчете удельное сопротивление кремния составляет 470 Ом см<sup>-1</sup>. При дальнейших расчетах падение напряжения на последовательном сопротивлении вычиталось из общего напряжения смещения для того, чтобы вычислить падение напряжения непосредственно на диоде.

При увеличении напряжения прямого смещения, когда оно начинает превышать величину диффузионного потенциала, начинается область, при которой реализуется высокий уровень инжекции. В этом случае ВАХ можно описать формулой [31, 48]:

$$I = B(V_D - U)^2. \quad (7.4.2)$$

Экстраполяция экспериментальных значений тока к нулю позволяет определить диффузионный потенциал на границе с *i*-областью. В нашем случае эта величина равна 0.48 В. Величина составляет порядка половины запрещенной зоны кремния; такое ее значение характерно для наличия в диоде высокоомной области.

Дифференциальный показатель наклона позволяет качественно охарактеризовать механизмы протекания тока. Так как эта величина больше единицы практически во всем диапазоне измеряемых напряжений, то это позволяет сделать заключение, что диффузионный ток в исследуемых структурах места не имеет. В области напряжений прямого смещения 0.1 < U < 0.4 В значения этого коэффициента плавно возрастают от 1 до 2. Такое поведение дифференциального показателя наклона характерно для токов рекомбинации в области пространственного заряда на глубоких рекомбинационных центрах. При больших напряжениях этот показатель превышает значение 2. Такое поведение данной величины может быть обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, наступлением режима высокого уровня инжекции, что, как уже было показано, имеет место. Во-вторых, наличием многозарядного центра [31]. Таким образом, экспериментальные вольт-амперные характеристики, которые анализировались в этом пункте, показывают, что токи рекомбинации преобладают над диффузионными токами. Надо определить их параметры. При высоком уровне инжекции важную роль начинают играть дрейфовые токи, формирующие область пространственного заряда в высокоомной области прибора.

Преобразователи, исследуемые в данной работе, выполнены в виде *p-i-n*-диодов с длинной базой. Подобные структуры имеют ряд выражен-

ных особенностей, позволяющих определить некоторые параметры структуры. Ниже, после исследования рекомбинационных процессов в базе, будет показано, что длина базы превышает диффузионную длину. Диоды с такой базой называют сверхдлинными [31]. В большей части объема базы градиенты концентрации носителей заряда малы, поэтому диффузионные токи меньше дрейфовых. В этом случае вместо экспоненциальной зависимости вольт-амперная характеристика описывается степенной:

$$j = \frac{9}{8} e \mu_n \mu_p \tau N_d (V_D - U)^2, \quad (7.4.3)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\mu_n$  – подвижность электронов;  $\mu_p$  – подвижность дырок;  $\tau$  – время жизни неосновных носителей заряда;  $N_d$  – концентрация примесей в  $i$ -области структуры.

Вольт-амперная характеристика в этой области хорошо описывается формулой (7.4.3). Величина диффузионного потенциала, определенная по данным, равна 0.48 В. Как и следовало ожидать, эта величина близка половине ширины запрещенной зоны, что характерно для  $p$ - $i$ - $n$ -структур.

На рис. 7.18 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых структур в области высокого уровня инжекции, построенные в двойном логарифмическом масштабе. Вид вольт-амперных характеристик имеет черты, характерные для токов, ограниченных пространственным зарядом: 1) линии, экстраполирующие ВАХ в область больших смещений при различных температурах, сходятся в одной точке; 2) экстраполяция этих аппроксимаций степенной зависимостью показывает, что показатель степени близок 2.

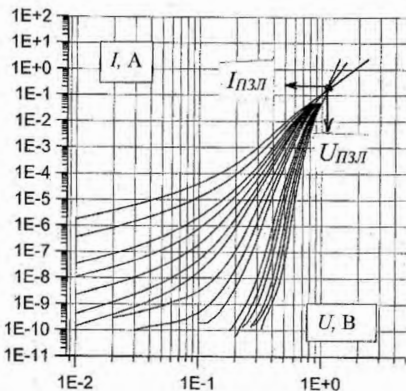


Рис. 7.18. Вольт-амперные характеристики  $p$ - $i$ - $n$ -диодов в двойном логарифмическом масштабе. Температура слева направо меняется через 10 К от 373 К до 183 К.

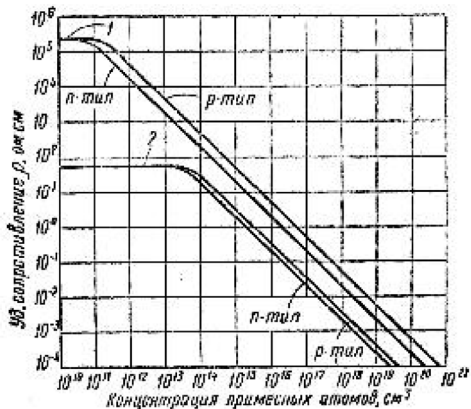


Рис. 7.19. Зависимость удельного сопротивления от концентрации свободных носителей заряда [32].

При большом уровне инжекции нарушается условие нейтральности в базе диода, возникает пространственный заряд и, в соответствии с уравнением Пуассона, в базе возникает дополнительное электрическое поле. Это поле и заряды в базе ограничивают инжекцию и движение носителей

заряда в этой области. Поэтому этот режим работы диода с длинной базой называется *током, ограниченным пространственным зарядом*. Имеет место характерное напряжение, присущее точке пересечения экстраполяции вольт-амперных характеристик. Эта точка соответствует ситуации, когда ловушки в области пространственного заряда базы полностью заполняются. В этом случае [31]:

$$j_{ПЗЛ} = e\mu_n N_d \frac{U_{ПЗЛ}}{W} \quad U_{ПЗЛ} = \frac{eWN_i}{\epsilon_0 \epsilon_s} \quad (7.4.4)$$

где  $j_{ПЗЛ}$  – плотность тока в точке полного заполнения ловушек;  $N_d$  – концентрация остаточных мелких примесей;  $U_{ПЗЛ}$  – напряжение полного заполнения ловушек;  $W$  – ширина базы диода;  $N_i$  – концентрация глубоких ловушек;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума;  $\epsilon_s$  – статическая диэлектрическая постоянная полупроводника.

Расчеты по формуле (7.4.4) дали следующие результаты: концентрация глубоких центров –  $1.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ; подвижность –  $2800 \text{ В}^* \text{ см} / \text{с}$ . Величина подвижности, рассчитанная для собственного кремния, хорошо согласуется с литературными данными [32]. Это доказывает достоверность предложенной модели – токов, ограниченных пространственным зарядом. Одновременно это позволяет использовать оценочную величину концентрации глубоких ловушек. Вычисленное в предыдущем пункте удельное сопротивление соответствует собственному кремнию. Концентрация свободных носителей при комнатной температуре составляет порядка  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  (рис. 7.19), соответственно, концентрация глубоких ловушек превышает концентрацию свободных носителей заряда. Именно поэтому стало возможным наблюдение токов, ограниченных пространственным зарядом. Такое соотношение концентраций может приводить к нетипичному поведению электрических свойств диодов.

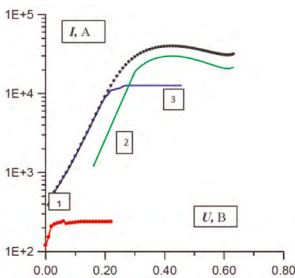


Рис. 7.20. Разделение приведенной скорости рекомбинации на процессы, связанные с рекомбинацией через отдельные центры с энергией активации, эВ: 1–0.55; 2–0.45; 3–0.39.

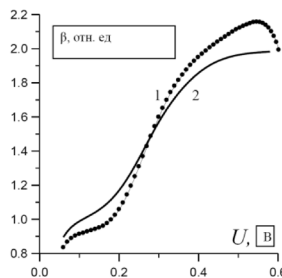


Рис. 7.21. Восстановление дифференциального показателя наклона по формуле (3.3.9) и рассчитанным коэффициентам (1 – эксперимент; 2 – расчет).

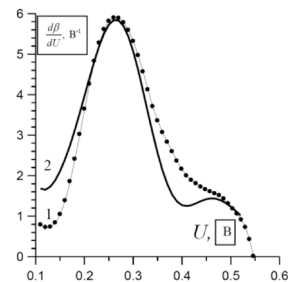


Рис. 7.22. Восстановление производной дифференциального показателя наклона по формуле (3.3.10) и рассчитанным коэффициентам (1 – эксперимент; 2 – расчет).

**Анализ вольт-амперных характеристик *p-i-n*-перехода при прямом смещении и низком уровне инжекции проводился на основании резуль-**



татов главы 3. На рис. 7.20 приведены результаты применения алгоритмов обработки вольт-амперных характеристик, описанных в этой главе. Расчеты приведены в табл. 7.8.

Таблица 7.8.

**Параметры рекомбинационных центров при  $T=295\text{ K}$ .**

Энергия активации электронов с рекомбинационных центров, эВ	0.55	0.45	0.39
Концентрация глубоких рекомбинационных центров, $\text{см}^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{12}$
Коэффициент захвата для электронов, $\text{см}^3\text{с}^{-1}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Коэффициент захвата для дырок, $\text{см}^3\text{с}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$

На рис. 7.23–7.24 приведены расчетные времена жизни, которые создают рекомбинационные центры в исследуемых образцах. Рекомбинационные центры с энергиями 0.45 и 0.39 эВ имеют достаточно стабильные параметры, которые слабо зависят от температуры. Время жизни, которое они формируют, также стабильно в широком интервале температур.

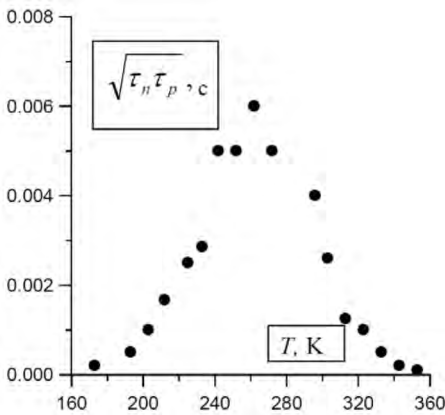
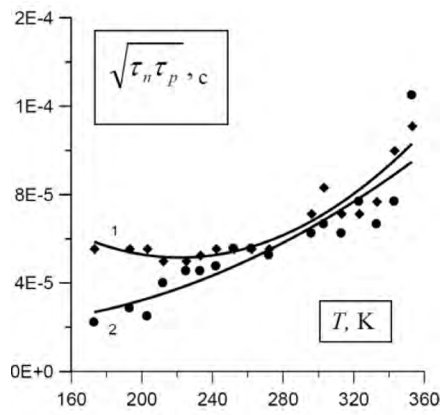


Рис. 7.23. Время жизни при рекомбинации через уровень с энергией активации 0.55 эВ.



7.24. Время жизни при рекомбинации через уровни с энергией активации, эВ: 0.45 (1); 0.39 (2).

На рис. 7.25 показаны приведенные скорости рекомбинации диодов, измеренные при различных температурах. Эти результаты свидетельствуют о том, что рекомбинационные процессы в исследуемых структурах достаточно сильно зависят от температуры.

Скорость рекомбинации через центр рекомбинации с энергией 0.55 эВ выше и ниже при высоких и низких температурах. При средних температурах она минимальна, и, следовательно, время жизни является максимальным. Эффективность преобразования была бы максимальна при комнатных температурах, если бы в рекомбинационном процессе участвовал только этот центр рекомбинации.

Достаточно высокое время жизни, которое обусловлено данным центром, связано с низкой концентрацией, которая равна примерно  $10^{10} \text{ см}^{-3}$ .

Возможно, что этот центр связан с остаточным легирование кремния золотом или железом.

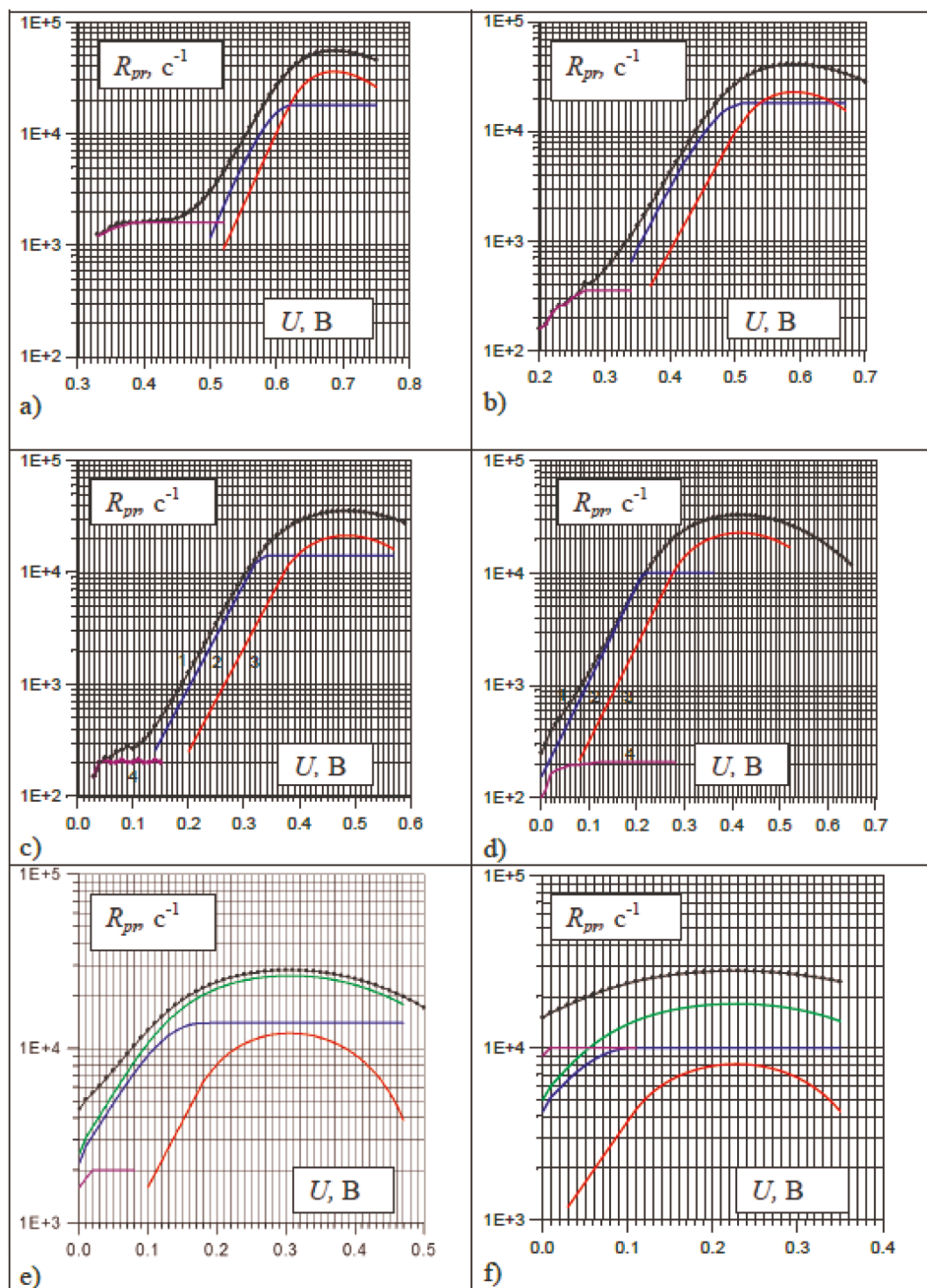


Рис. 7.25. Приведенные вольт-амперные характеристики, измеренные при различных температурах, К: а – 193; б – 233; в – 272; д – 296; е – 333; ф – 352.

При прямом смещении энергия активации тока изменяется по закону [31]:

$$E_a = E_g - E_t - eU, \quad \text{откуда} \quad \rightarrow \quad E_t = E_g - E_a - eU. \quad (7.5.5)$$

Для того, чтобы выделить области в пространстве напряжения прямого смещения (температуры, в которых рекомбинационные потоки проходят через те либо иные центры), поступим следующим образом:

- построим температурные зависимости прямого тока при различных напряжениях прямого смещения в координатах Арениуса;
- выделим на них прямолинейные участки и вычислим энергии активации;
- вычислим энергии активации глубоких центров по формуле (7.5.5).

Таким образом, находя энергию активации при различных напряжениях смещения и температурах, можно примерно выделить области, где преобладает рекомбинация через тот либо иной центр. Такая диаграмма построена на рис. 7.26.

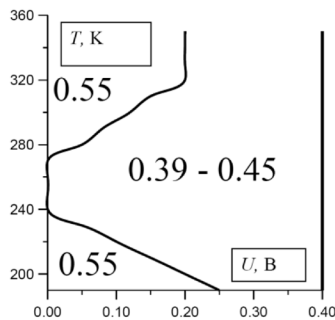


Рис. 7.26. Области в пространстве температур и прямого смещении, в которых преобладает рекомбинация через тот или иной центр. Энергии центров рекомбинации на рисунке приведена в эВ.

Рекомбинация через уровни с энергией активации 0.55 эВ преобладает в двух областях при низких температурах и малых смещениях, и при высоких температурах и высоких смещениях. В оставшейся области рекомбинация преобладает через уровни с энергиями активации 0.39 и 0.45 эВ. Такое поведение рекомбинационных потоков не является случайным. Для уровня 0.55 эВ в указанных областях время жизни быстро падает, и он перехватывает на себя рекомбинационные потоки.

В соответствии с рис. 7.26 время жизни при рекомбинации через уровни 0.39 и 0.45 эВ в области малых смещений быстро растет. Это обусловлено тем, что в этой области напряжений уровень инжекции еще мал, и процессы эмиссии с данных центров преобладают над процессами захвата. Таким образом, анализируя процессы при малом и среднем уровнях инжекции, удалось оценить времена жизни носителей заряда при рекомбинации через те либо иные рекомбинационные центры, а также зависимости этих величин от температуры и смещения. Построена примерная диаграмма, которая позволяет оценить, при каких условиях рекомбинационные потоки направляются на определенные центры.

## 7.5. Обратные вольт-амперные характеристики преобразователей.

Обратные вольт-амперные характеристики измерялись по той же методике, что и прямые. Результаты измерений приведены на рис. 7.27.

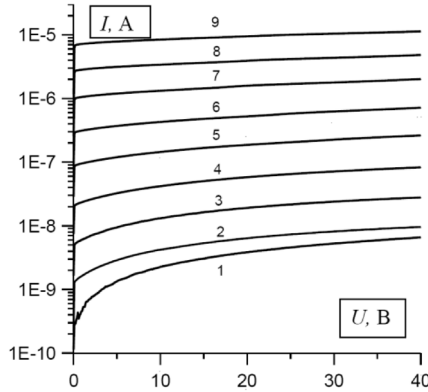


Рис. 7.27. Обратные вольт-амперные характеристики преобразователей, измеренные при температурах, К: 1 – 283; 2 – 295; 3 – 303; 4 – 313; 5 – 323; 6 – 343; 7 – 352; 8 – 363; 9 – 373.

Температурная зависимость тока насыщения складывается из температурных зависимостей перечисленных выше параметров, характеризующих неосновные носители заряда. Наиболее сильно по экспоненциальному закону зависят от температуры равновесные концентрации неосновных электронов и дырок ( $p_{n0}, n_{p0}$ ). Эти величины в неявном виде содержат квадрат концентрации собственных носителей заряда, и поэтому энергия активации эквивалентна ширине запрещенной зоны. Таким образом, с классической точки зрения обратный ток должен нарастать с температурной экспоненциально с энергией активации, равной ширине запрещенной зоны. Энергии активации, которые были определены по данным рис. 7.27 при различных напряжениях обратного смещения, близки к ширине запрещенной зоны кремния. Следовательно, обратный ток диодов описывается диффузионным механизмом.

Для того, чтобы оценить время жизни, которое определяет величину обратного тока, поступим следующим образом:

- определим экспериментальное значение плотности тока;
- вычислим время жизни, приняв во внимание соотношения Эйнштейна для коэффициента диффузии и связь диффузионной длины с временем жизни —  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$  и  $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ .

Расчеты при  $T=300$  К дают значение для  $\tau_n = 4 \cdot 10^{-5}$  с. Эта величина хорошо согласуется с данными рис. 7.23 и 7.24, что подтверждает достоверность описанных выше моделей рекомбинационных процессов в преобразователях радиационного излучения в электрический ток.

Для того, чтобы провести моделирование температурной зависимости коэффициента полезного действия, воспользуемся формулой (6.1.6 главы 6) и результатами измерения обратного тока (рис.7.27).

$$\eta = \frac{I_{sc} \chi k T}{e P_{\beta}} \left[ \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_s} \right) + 1 \right] \quad (7.5.1)$$

В формуле (7.5.1) будем считать, что ток генерации примерно постоянен и равен  $10^{-8}$  А. Моделирование проведем в относительных единицах, т. к. в данном случае нас интересует тенденция изменения коэффициента полезного действия с температурой. Оценка приведена на рис. 7.28.

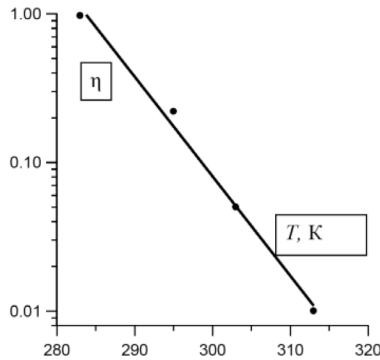


Рис. 7.28. Температурная зависимость эффективности преобразования.

С ростом температуры эффективность преобразования быстро падает. Это является отрицательной чертой таких приборов, которая проявляется и у фотоприемников.

В заключение оценим рекомбинационные параметры, которые необходимы для дальнейших расчетов; для этого примем во внимание следующее:

1. Концентрация центров рекомбинации с энергией активации 0.55 эВ гораздо меньше, чем у других центров, поэтому время жизни, связанное с рекомбинацией через них, велико и его можно не принимать во внимание.

2. При рекомбинации одновременно с участием двух центров время жизни меньше, чем при рекомбинации через каждый из них в отдельности. Результирующее время жизни можно найти по формуле  $\tau = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}$ .

3. Времена жизни электронов и дырок можно вычислить по данным таблицы 7.8.

4. Коэффициент диффузии находим с помощью соотношения Эйнштейна:

$$D_n = \frac{kT}{e} \mu_n; \quad D_p = \frac{kT}{e} \mu_p, \quad ,$$

где  $D_n$  – коэффициент диффузии электронов;  $D_p$  – коэффициент диффузии дырок;  $\mu_n$  – подвижность электронов;  $\mu_p$  – подвижность дырок. Величины подвижности электронов и дырок можно найти в низколегированном кремнии, например, в [32].

Диффузионные длины электронов и дырок вычисляем по формулам:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}; \quad L_p = \sqrt{D_p \tau_p}.$$

Результаты вычислений представлены в табл. 7.9:

Таблица 7.9.

**Рекомбинационные параметры кремниевых *p-i-n*-преобразователей при комнатной температуре 295 К.**

Рекомбинационный параметр	Обозначение	Значение
Время жизни электронов, с	$\tau_n$	$5.1 \cdot 10^{-7}$
Время жизни дырок, с	$\tau_p$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент диффузии электронов, см <sup>2</sup> /с	$D_n$	37.8
Коэффициент диффузии дырок, см <sup>2</sup> /с	$D_p$	12.6
Диффузионная длина пробега электронов, мкм	$L_n$	44
Диффузионная длина пробега дырок, мкм	$L_p$	47

Таким образом, эффективность преобразования излучения в электрический ток ядерных батареек определяется токами рекомбинации. Время жизни определяется тремя рекомбинационными центрами с энергиями термической активации электронов 0.55, 0.45 и 0.39 эВ. Все три центра лежат у середины запрещенной зоны и являются центрами быстрой рекомбинации. Построена диаграмма, которая характеризует перераспределение рекомбинационных потоков между центрами рекомбинации. При малых напряжениях прямого смещения, а также в области низких и, наоборот, высоких температур рекомбинация определяется центром, энергия активации которого равна 0.55 эВ. Данный центр, возможно, связан с остаточными примесями золота или железа в кремнии. Во всем остальном пространстве рекомбинация определяется центрами с энергией активации 0.45 и 0.39 эВ.

Эффективность преобразования имеет тенденцию быстро падать с ростом температуры. Эта отрицательная черта характерна для такого типа преобразователей; также она присуща фотоприемникам, так как принцип преобразования в целом одинаков.

### **7.6. Оценка рекомбинационных потерь и потерь в преобразователе.**

При генерации электронов и дырок в *i*-области электронами высоких энергий возникает градиент концентрации носителей заряда, который вызывает диффузионные токи по направлению к поверхности. При диффузии электроны и дырки комбинируют посредством центров безызлучательной рекомбинации в объеме материала. Рекомбинационные характеристики этих центров были получены в главе 3 и в п.6.5. Рекомбинация вызывает потери, которые будут оценены в данном пункте; величина данных потерь выражается как:

$$\eta_c = (1 - R)Q, \tag{7.6.1}$$

где  $R$  – отражение  $\beta$ -электронов от поверхности полупроводника;  $Q$  – эффективность сбора электронов и дырок, которая выражает долю электронов и дырок, достигающих контакта и способных внести вклад в электрический ток.

Коэффициент, характеризующий эффективность собирания носителей заряда, можно оценить как отношение потока электронов, достигающих контакта, к потоку электронов высоких энергий:

$$Q = \frac{J_e}{J_\beta}. \quad (7.6.2)$$

Определение потока как физической величины можно сформулировать следующим образом. Поток – это количество частиц, падающих на единицу поверхности в единицу времени. Для электронов высоких энергий эта величина определяется поверхностной активностью источника, который испускает электроны. Для электронов и дырок диффузионным потоком генерированных носителей заряда к контакту.

**Аппроксимация функции генерации.** Электроны высоких энергий, вылетев из слоя изотопа, проникают в полупроводник и генерируют в нем вторичные электроны, которые обуславливают ток. Затем электроны попадают в полупроводниковое вещество преобразователя. Кроме того, необходимо учесть, что каждый электрон высоких энергий при взаимодействии с веществом полупроводника создает не одну, а сразу несколько электронно-дырочных пар. Поэтому в формулу для генерации необходимо ввести отношение энергии  $\beta$ -электрона к энергии образования электронно-дырочной пары в данном веществе. В связи с вышесказанным, для распределения функции генерации по ОПЗ необходимо использовать параметры полупроводникового слоя. Скорость генерации вторичных электронов на глубине  $x$  определяется электронами всех энергий, которые вылетают из источника, поэтому:

$$G(Z) = A_s * \int_0^{E_{\max}} W_c(E) * \frac{E}{E_i} * h\left(\frac{x}{R_{ef}(E)}\right) dE, \quad (7.6.3)$$

где  $E_i = 2.596E_g + 0.714 = 3.62eV = 0.00362keV$  энергия образования электронно-дырочной пары в кремнии. Данное выражение определяет количество электронов, которые генерируются в одну секунду на глубине  $x$ . Параметры для расчета приведены в табл. 7.8.

Зависимость  $G(x)$  в общем случае может быть описана эмпирической функцией вида  $G(x) = g_1 \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i x)$ , параметры которых приведены в табл. 7.10. Лучшее приближение к исходным точкам обеспечивает сумма трех экспонент, поэтому в дальнейшем в качестве  $G(x)$  будет использоваться сумма трех экспонент с параметрами, указанными выше,

$$G(x) = g_1 (A_1 \exp(-k_1 x) + A_2 \exp(-k_2 x) + A_3 \exp(-k_3 x)).$$

Таблица 7.10.

**Коэффициенты аппроксимации скорости генерации электронов в кремнии от источника на основе никеля-63.**

Параметр аппроксимации	Вариант 1		Вариант 2		
	Слаг. 1	Слаг. 2	Слаг. 1	Слаг. 2	Слаг. 3
	1	1	1	1	1
Амплитуда генерации, А, см <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup>	2.71·10 <sup>18</sup>	-2.01·10 <sup>18</sup>	1.19·10 <sup>22</sup>	1.19·10 <sup>22</sup>	-4.55·10 <sup>17</sup>
Коэффициент поглощения, см <sup>-1</sup>	0.224	0.729	0.323	0.323	2.727

Как видно, в обоих случаях константы  $A_1, k_1, k_2, k_3 > 0$ , а  $A_2, A_3 < 0$ .

Кинетические уравнения для *i*-области. На рис. 7.29 показана одномерная модель *p*-*i*-*n*-диода.

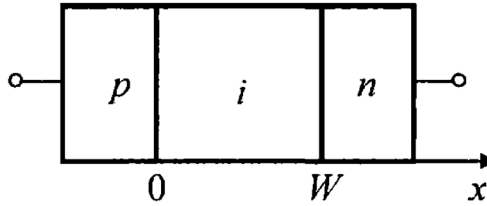


Рис. 7.29. Одномерная модель *p*-*i*-*n*-диода.

Примем следующие допущения, предложенные в работе [32]: вследствие высокого уровня легирования *p*- и *n*-областей, по сравнению с *i*-базой, через *p*-*i*-переход течет чисто дырочный ток, а через *n*-*i*-переход – чисто электронный ток. Это допущение означает следующее. Поскольку избыточные неосновные носители заряда практически не проникают в *p*- и *n*-области, то рекомбинацией электронно-дырочных пар в этих областях можно пренебречь. В *i*-области реализуется высокий уровень инжекции носителей заряда, т. е.  $n \gg n_i, p \gg n_i$ . Падение напряжения на сопротивлениях *p*- и *n*-областей из-за сильного легирования пренебрежимо мало. Полное падение напряжения на *p*-*i*-*n*-диоде складывается из падений напряжения на *p*-*i*-переходе, *n*-*i*-переходе и на *i*-области.

При высоком уровне инжекции время жизни носителей заряда в *i*-области составляет  $\tau = \tau_\infty$  и является независимым от концентрации носителей заряда ( $\tau_\infty$  – время жизни при высоком уровне возбуждения полупроводника). Это допущение справедливо при рекомбинации носителей заряда через рекомбинационные центры.

В *i*-области выполняется условие квазинейтральности  $n(x) = p(x)$ .

При таких допущениях уравнения для плотностей тока и уравнения непрерывности *i*-области можно записать в виде:

$$J_p = e\mu_p pE - eD_p \frac{dp}{dx}, \quad (7.6.3)$$

$$J_n = e\mu_n pE + eD_n \frac{dp}{dx}, \quad (7.6.4)$$

$$-\frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dx} - \frac{p - n_i}{\tau} + G(x) = 0, \quad (7.6.5)$$

$$\frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} - \frac{p - n_i}{\tau} + G(x) = 0. \quad (7.6.6)$$

Складывая (7.7.3) и (7.7.4) и учитывая, что  $J_p(x) + J_n(x) = J = const$ , найдем напряженность электрического поля в *i*-области:

$$E = \frac{J}{e(\mu_p + \mu_n)p} - \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} \frac{dp}{dx}. \quad (7.6.7)$$



Подставляя (7.7.7) в (7.7.3) и (7.7.4), найдем плотности дырочного и электронного токов:

$$J_p = \frac{\mu_p J}{\mu_p + \mu_n} - eD_a \frac{dp}{dx}; \quad J_n = \frac{\mu_n J}{\mu_p + \mu_n} + eD_a \frac{dp}{dx}, \quad (7.6.8)$$

где  $D_a = \frac{2kT\mu_p\mu_n}{e(\mu_p + \mu_n)}$  – амбиполярный коэффициент диффузии. Здесь  $e$  – элементарный заряд,  $k$  – постоянная Больцмана,  $D_{p(n)} = \frac{kT}{e}\mu_{p(n)}$ .

Подставляя (7.6.8) в (7.6.5) и (7.6.6), получим уравнение непрерывности для амбиполярной диффузии:

$$\frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p - n_i}{L_a^2} + \frac{G(x)}{D_a} = 0,$$

где  $L_a^2 = D_a \tau$  – амбиполярная диффузионная длина. Учитывая, что  $G(x) = g_1 \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i x)$  и  $d^2 p / dx^2 = d^2(p - n_i) / dx^2$ , окончательно получаем уравнение непрерывности в виде:

$$\frac{d^2(p - n_i)}{dx^2} - \frac{p - n_i}{L_a^2} + \frac{g_1}{D_a} \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i x) = 0. \quad (7.6.9)$$

**Граничные условия.** Из первого допущения следует, что

$$J_p|_{x=0} = J \quad J_n|_{x=0} = 0. \quad (7.6.10)$$

Используя условие (7.6.10) и выражение (7.6.4), находим:

$$(pE)|_{x=0} = -\frac{kT}{e} \frac{dp}{dx} \Big|_{x=0}. \quad (7.6.11)$$

Подставляя (4.6.11) в (4.6.3), получаем первое граничное условие

$$\frac{dp}{dx} \Big|_{x=0} = -\frac{J}{2eD_p}. \quad (7.6.12)$$

Из первого допущения также следует, что:

$$J_p|_{x=W} = 0 \quad J_n|_{x=W} = J. \quad (7.6.13)$$

Используя условие (7.6.13) и выражение (7.6.3), находим:

$$(pE)|_{x=W} = \frac{kT}{e} \frac{dp}{dx} \Big|_{x=W}. \quad (7.6.14)$$

Подставляя (7.6.14) в (7.6.4), получаем второе граничное условие:

$$\frac{dp}{dx} \Big|_{x=W} = \frac{J}{2eD_n}. \quad (7.6.15)$$

**Решение уравнения непрерывности.** Уравнение непрерывности (7.7.9) дополняется граничными условиями (7.6.12) и (7.6.15):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2(p - n_i)}{dx^2} - \frac{p - n_i}{L_a^2} + \frac{g_1}{D_a} \sum_{i=1}^n A_i \exp(-k_i x) = 0; \\ n = p; \\ \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=0} = -\frac{J}{2eD_p}; \\ \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=W} = \frac{J}{2eD_n}; \end{array} \right. \quad (7.6.16)$$

Общее решение дифференциального уравнения (7.6.16) представляет собой сумму общего решения однородного уравнения и частного решения неоднородного.

Общее решение однородного уравнения (7.6.16) имеет вид:

$$(p - n_i) = C_1 \exp(x/L_a) + C_2 \exp(-x/L_a). \quad (7.6.17)$$

Частное решение неоднородного уравнения (7.6.16) ищется в виде:

$$(p - n_i) = \sum_{i=1}^n K_i A_i \exp(-k_i x), \quad (7.6.18)$$

где  $K_i$  – некоторые коэффициенты ( $i = 1, \dots, n$ ). Для их нахождения подставим (4.4.18) в (4.4.16). Получим:

$$K_i = \frac{g_1 L_a^2}{D_a (1 - L_a^2 k_i^2)}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (7.6.19)$$

Таким образом, частное решение неоднородного уравнения (7.6.18) имеет вид:

$$(p - n_i) = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i x)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \quad (7.6.20)$$

Окончательно получаем общее решение неоднородного уравнения (7.6.16):

$$p(x) = n_i + C_1 \exp\left(\frac{x}{L_a}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right) + \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i x)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \quad (7.6.21)$$

Для нахождения коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$  в (7.6.21) воспользуемся граничными условиями (7.6.16). Из (7.6.21) находим производную  $dp/dx$ :

$$\frac{dp}{dx} = \frac{C_1}{L_a} \exp\left(\frac{x}{L_a}\right) - \frac{C_2}{L_a} \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right) + \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i \exp(-k_i x)}{1 - L_a^2 k_i^2}. \quad (7.6.22)$$

Подставляя в (7.6.22) граничные условия из (7.6.16), получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=0} = \frac{C_1}{L_a} - \frac{C_2}{L_a} + \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i}{1 - L_a^2 k_i^2} = -\frac{J}{2eD_p}; \\ \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=W} = \frac{C_1}{L_a} \exp\left(\frac{W}{L_a}\right) - \frac{C_2}{L_a} \exp\left(-\frac{W}{L_a}\right) + \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2} = \frac{J}{2eD_n}. \end{array} \right. \quad (7.6.23)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i}{1 - L_a^2 k_i^2}; \\ \beta = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{-k_i A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2} \end{cases} . \quad (7.6.24)$$

Тогда выражение (7.7.23) принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{C_1}{L_a} - \frac{C_2}{L_a} + \alpha = -\frac{J}{2eD_p}; \\ \frac{C_1}{L_a} \exp\left(\frac{W}{L_a}\right) - \frac{C_2}{L_a} \exp\left(-\frac{W}{L_a}\right) + \beta = \frac{J}{2eD_n} \end{cases} . \quad (7.6.25)$$

Решая систему (7.7.25), находим:

$$\begin{cases} C_1 = \frac{L_a \left[ \left( \frac{J}{2eD_n} - \beta \right) + \left( \frac{J}{2eD_p} + \alpha \right) \exp\left(-\frac{W}{L_a}\right) \right]}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)}; \\ C_2 = \frac{L_a \left[ \left( \frac{J}{2eD_n} - \beta \right) + \left( \frac{J}{2eD_p} + \alpha \right) \exp\left(\frac{W}{L_a}\right) \right]}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \end{cases} . \quad (7.6.26)$$

Подставляя найденные коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  из (7.6.26) в (7.6.21), окончательно получаем зависимость  $p(x)$  для нашей задачи:

$$\begin{aligned} p(x) = n_i + \frac{J L_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_a}\right)}{D_n} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_a}\right)}{D_p} \right] + \\ + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_a}\right) + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_a}\right) \right] + \\ + \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i x)}{1 - L_a^2 k_i^2} \end{aligned} . \quad (7.6.27)$$

Найдем  $p(0)$  и  $p(W)$ . Из (7.6.27) следует, что

$$p(0) = n_i + \frac{JL_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ \frac{1}{D_n} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right)}{D_p} \right] + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}; \quad (7.6.28)$$

$$p(W) = n_i + \frac{JL_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right)}{D_n} + \frac{1}{D_p} \right] + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}$$

где введены обозначения:

$$\begin{cases} \tilde{\alpha} = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{1 - L_a^2 k_i^2}; \\ \tilde{\beta} = \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i W)}{1 - L_a^2 k_i^2} \end{cases} \quad (7.6.29)$$

Установим связь между  $p(0)$ ,  $p(W)$  и напряжениями на р-і- и п-і-переходах. Используя соотношения Больцмана, можно записать

$$p(0) = n_i \exp\left(\frac{eU_1}{kT}\right); \quad (7.6.30)$$

$$p(W) = n_i \exp\left(\frac{eU_2}{kT}\right);$$

где  $U_1$  – падение напряжения на р-і-переходе,  $U_2$  – падение напряжения на п-і-переходе. Из (7.7.30) и (7.7.31) находим:

$$U_1 = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(0)}{n_i}\right); \quad (7.6.31)$$

$$U_2 = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{p(W)}{n_i}\right);$$

Полное падение напряжения на р-і-п-диоде складывается из падений напряжения на р-і-переходе ( $U_1$ ), на п-і-переходе ( $U_2$ ) и на і-области ( $U_i$ ):

$$U = U_1 + U_2 + U_i. \quad (7.6.32)$$

Напряжение  $U_1$  находится следующим образом:

$$U_i = \int_0^W E(x) dx. \quad (7.6.33)$$

Используя выражение для напряженности электрического поля  $E(x)$  из (7.7.7), получаем:

$$U_i = \int_0^W \left( \frac{J}{e(\mu_p + \mu_n)p} - \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} \frac{dp}{dx} \right) dx. \quad (7.6.34)$$

Интеграл от второго слагаемого в (7.6.34) легко вычисляется:

$$U_{i2} = - \int_0^W \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} \frac{dp}{dx} dx = - \int_{p(0)}^{p(W)} \frac{D_n - D_p}{(\mu_p + \mu_n)p} dp = \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{p(0)}{p(W)} \right). \quad (7.6.35)$$

Для вычисления интеграла от первого слагаемого в (7.6.34) подставляем зависимость  $p(x)$  из (7.6.27); получаем:

$$U_{i1} = \int_0^W \frac{J dx}{e(\mu_p + \mu_n)p} = \int_0^W \frac{(J/e(\mu_p + \mu_n)) dx}{n_i + \frac{JL_a}{2e \operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left( \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_a}\right)}{D_n} + \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_a}\right)}{D_p} \right) + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left( -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{x}{L_a}\right) + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W-x}{L_a}\right) \right) + \frac{g_1 L_a^2}{D_a} \sum_{i=1}^n \frac{A_i \exp(-k_i x)}{1 - L_a^2 k_i^2}} \quad (7.6.36)$$

В общем случае интеграл в (7.6.36) вычислить аналитически не удастся.

**Расчет ВАХ.** ВАХ р-і-п-диода при заданных допущениях можно рассчитать численно, зная параметры материала и геометрию структуры.

Алгоритм численного расчета: задаем параметры материала и размеры р-і-п-диода; задаем плотность тока  $J$ ; по формулам (7.6.31) и (7.6.30) рассчитаем  $U_1$  и  $U_2$ , по формулам (7.6.35), (7.6.36), (7.6.30) –  $U_{i1}$  и  $U_{i2}$ ,  $U_i = U_{i1} + U_{i2}$ ; находим полное падение напряжения на диоде  $U = U_1 + U_2 + U_i$ . Повторяем расчет для различных токов. Оцениваем величину  $Q$  по формуле (7.6.2).

**Расчет  $U_{xx}$ .** Напряжение холостого хода:

$$U_{xx} = U_1|_{J=0} + U_2|_{J=0} + U_{i1}|_{J=0} + U_{i2}|_{J=0}. \quad (7.6.37)$$

Все входящие в выражение (7.7.37) слагаемые можно найти из формул (7.7.31), (7.7.35), (7.7.36), (7.7.28) при условии  $J = 0$ :

$$U_1 = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i} \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha} \right) \right);$$

$$U_2 = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i} \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta} \right) \right);$$

$$U_{i1} = 0;$$

$$U_{i2} = \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}}{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}} \right) \quad (7.638)$$

Суммируя все напряжения в (7.6.38), окончательно получаем:

$$U_{xx} = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{1}{n_i^2} \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha} \right) \left( n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta} \right) \right) + \frac{D_n - D_p}{\mu_p + \mu_n} \ln \left( \frac{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta + \alpha \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) \right] + \tilde{\alpha}}{n_i + \frac{L_a}{\operatorname{sh}\left(\frac{W}{L_a}\right)} \left[ -\beta \operatorname{ch}\left(\frac{W}{L_a}\right) + \alpha \right] + \tilde{\beta}} \right) \quad (7.6.39)$$

Таблица 7.11

**Значения величин, которые использовались при расчете напряжения холостого хода ( $U_{xx}$ ).**

Общие параметры				
Температура, К	$\eta_i, \text{см}^{-3}$		Ширина $i$ области, мкм	
300	$1.02 \cdot 10^{10}$		100	
Характеристики рекомбинации				
	Подвижность, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$	Время жизни, с	Диффузионная длина, см
Для электронов	1500	37.8	$5.1 \cdot 10^{-7}$	$44 \cdot 10^{-4}$
Для дырок	500	12.6	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$47 \cdot 10^{-4}$
Расчетные параметры				
Время жизни, с	Коэффициент амбиполярной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$		Амбиполярная диффузионная длина, мкм	
$2.24 \cdot 10^{-6}$	19.4		66	

Подставим в (7.6.39) численные значения и рассчитаем величину  $U_{xx}$ . Численные значения электрических величин, которые использовались при расчетах приведены в табл. 7.11. Максимальное значение напряжения холостого хода, которое соответствует выходу электронов из слоя оптимальной толщины, для изотопа Ni-63 равно  $U_{xx} = 0.26 \text{ В}$ . Аналогичный расчет, проведенный для изотопа C – 14, дал значение  $U_{xx} = 0.21 \text{ В}$ .

Реальные поверхностные активности меньше. Расчет для никеля приведен на рис. 7.30.

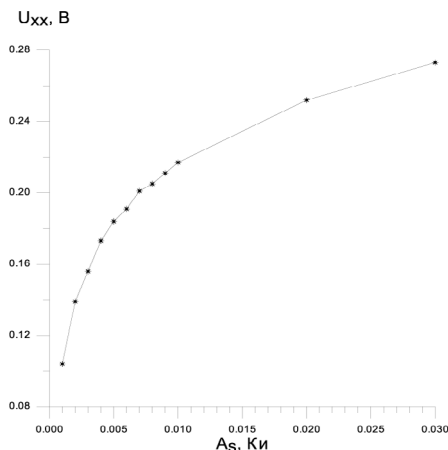


Рис. 7.30. Расчетная зависимость напряжения холостого хода для PIN с источником Ni-63.

Наблюдается достаточно хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами.

Таким образом, разработана математическая модель взаимодействия электронов высоких энергий с полупроводниковыми фотоэлектрическими преобразователями, которая учитывает реальные рекомбинационные процессы в рабочем слое преобразователя. Данная модель учитывает истинное распределение электронов высоких энергий по объему преобразователя с учетом распределения электронов по энергиям и их самопоглощения в веществе преобразователя. Разработаны алгоритмы вычисления эффективности преобразования радиационного потока в электрический сигнал интегральной эффективности структуры в целом. Вычислены напряжения холостого хода для преобразователей с источниками на основе никель-63 и углерод-14. Полученные величины находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что подтверждает достоверность предложенной расчетной модели и вычислений на ее основе.

### **7.7. Бета-батареи с непрямым преобразованием через стадию радиостимулированной люминесценции.**

Двухступенчатые преобразователи энергии радиоактивных изотопов состоят из источника электронов высоких энергий, которые возбуждают люминофор, и полупроводникового приемника излучения. Соответственно, процесс преобразования проходит в две стадии: на первой стадии энергия распада превращается в энергию светового излучения, а на второй – световое излучение в электрический ток. Преобразователям этого типа посвящена монография [3], в которой анализ всех процессов на всех ступенях преобразования выполнен очень подробно. В качестве люминофора чаще всего используется ZnS:Cu.

Физические процессы в  $\beta$ -преобразователях энергии исследованы пока очень слабо, что уже было отмечено выше. Отметим лишь направления, по которым идут современные ученые. Эффективность двухступенчатых преобразователей стремятся повысить за счет совершенствования конструкции рис. 7.31 [3].

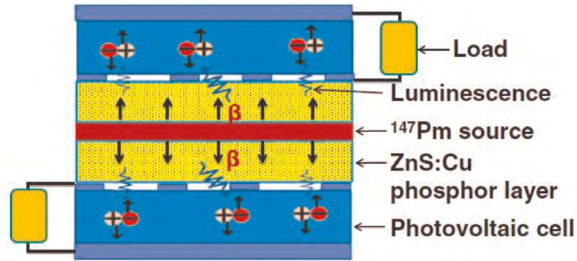


Рис. 7.31. Конструкция модернизированного двухступенчатого преобразователя [3].

Источник электронов размещают в центре конструкции, а люминофор находится с ними в тесном контакте. За счет этого удалось поднять эффективность до 2.5%.

Непрямое преобразование энергии радиоактивного распада в электрическую энергию чаще всего использует явление радиостимулированной люминесценции. Это явление заключается во взаимодействии электронов высоких энергий с веществом люминофора, в результате чего возникает люминесценция. Излучаемый свет поглощается фотоприемником, который преобразует его в электрический ток. Таким образом, преобразователем первой ступени является радиолюминесцентный источник, а второй ступени – фотоприемник.

В нашем случае преобразователь первой ступени создавался на основе трития. Схематическое изображение преобразователя показано на рис. 7.31. Данный преобразователь был изготовлен в виде овальной колбочки, перпендикулярное оси сечение которой представляло эллипс. Стенки колбочки были покрыты люминофором ZnS:Cu. Колбочка была заполнена тритием и запаяна. Тритий обладает достаточно высокой активностью на единицу массы: 9700 Ки/г [13]; при плотности  $2.68 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$  это составляет  $2.6 \text{ Ки/см}^3$ . Длина внутренних полуосей эллипса колбочки была 1.5 и 0.5 мм, площадь преобразователя второй ступени перекрывало 3 колбочки с длиной 1 см. Доля трития в колбочке составляла 5%. Таким образом, активность газообразного трития, которая была задействована в эксперименте, составляла порядка 0.0094 мКи. Активность источника можно повысить за счет увеличения концентрации трития в газовой смеси и за счет увеличения давления газа в колбочке.

В качестве преобразователя 2-ой ступени использовались *p-i-n*-диоды, технология которых описана выше в п. 7.3. Создавалась сборка, которая состояла из 2-х преобразователей 2-ой ступени, между которыми были зажаты преобразователи 1-ой ступени, образуя сэндвич-структуру, как показано на рис. 7.32.



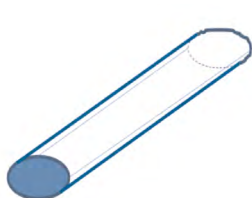


Рис. 7.32 а. Схема преобразователя 1-ой ступени.

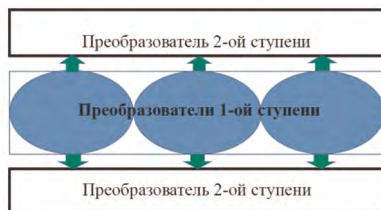


Рис. 7.32 б. Взаимное расположение преобразователей 1-ой и 2-ой ступеней.

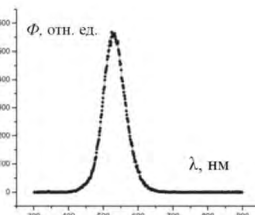


Рис. 7.32 в. Спектр излучения люминофора ZnS:Cu.

Люминофор возбуждался электронами высоких энергий, возникающих при распаде трития. Данные электроны, взаимодействуя с сульфидом цинка вызывали свечение, спектр которого приведен на рис. 7.32в.

На рис. 7.33 представлена вольт-амперная характеристика двухступенчатого преобразователя, структура которого описана выше.

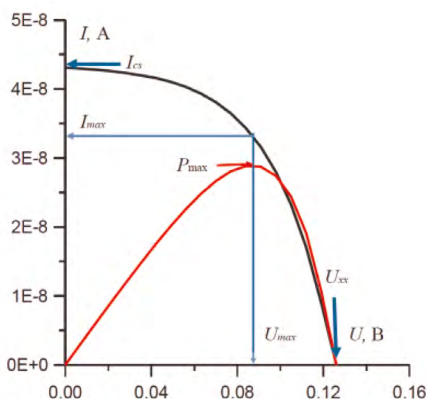


Рис. 7.33. Вольт-амперная характеристика двухступенчатого преобразователя на основе радиостимулированного источника H3-ZnS:Cu и кремниевых фотоприемников.

Экспериментальные значения суммарного тока короткого замыкания двух фотоприемников  $4.3 \cdot 10^{-8}$  А, а эдс холостого хода – 0.124 В. Максимальная выделяемая мощность на нагрузочном сопротивлении – 7.8 нВт. Величина активности составляла 0.0094 Ки. Мощность, приходящаяся на 1 Ки, достигнутая в наших экспериментах, равна 0.83 мкВт. Результаты, достигнутые в западных аналогах, но с применением фотоприемников на основе широкозонных соединений, – АЗВ5 составляет от 0.3 мкВт на один Кюри [3]. Достигнутые результаты практически в 3 раза выше аналогов.

Рассчитаем коэффициент полезного действия двухступенчатого преобразователя. Для этого максимальную мощность, выделяемую на нагрузочном сопротивлении, разделим на среднюю мощность источника:

$$\eta = \frac{I_{\max} U_{\max}}{A_{H3} W_{av}} \quad (7.7.1)$$

где  $P_{\max} = I_{\max} U_{\max}$  – максимальная мощность, выделяемая на нагрузочном сопротивлении (рис. 7.34);  $A_{\text{ИЗ}}$  – активность источника;  $W_{\text{ав}}$  – средняя энергия испускаемого  $\beta$ -электрона (5.7 кэВ).

Расчет по формуле (7.7.1) дает 2.5%. Коэффициент полезного действия превышает величину коэффициента полезного действия, полученную для бета-батареек [13]. Проанализируем резервы дальнейшего повышения эффективности преобразователей данного типа.

Коэффициент полезного действия такого преобразователя складывается из произведения нескольких коэффициентов полезного действия:

$$\eta = \eta_{\beta} \eta_{\alpha\beta} \eta_{\beta L} \eta_{\text{ex}} \eta_{\text{ph}}. \quad (7.7.2)$$

где  $\eta_{\beta}$  – коэффициент полезного действия источника, который учитывает самопоглощение и был рассчитан выше;  $\eta_{\alpha\beta}$  – коэффициент, который учитывает потери отражения при входе электронов в вещество люминофора;  $\eta_{\beta L}$  – коэффициент полезного действия преобразования энергии быстрых электронов в энергию излучения;  $\eta_{\text{ex}}$  – коэффициент вывода излучения из радиoluminesцентного преобразователя;  $\eta_{\text{ph}}$  – коэффициент полезного действия фотоприемника, показывающий эффективность преобразования излучения в электрический сигнал.

**Коэффициент полезного действия источника.** Величина данного коэффициента полезного действия определяется самопоглощением, как это было найдено в п. 7.4.

$$\eta_{\beta} = \frac{A_s}{A_v} = \frac{\int_0^d dz \int_0^{E_{\max}} W_c(E) h(z/R_c(E)) dE}{d}. \quad (7.7.3.)$$

$R_c(E)$  обратно пропорциональна плотности, а если плотность газа стремится к нулю, то и отношение  $Z/R_c(E)$  стремится к нулю, а функция  $h(z/R_c(E))$  – к единице.

Эффективность преобразования. Этот коэффициент определяется двумя составляющими: коэффициентом, который учитывает потери отражения при входе электронов в вещество люминофора ( $\eta_{\alpha\beta}$ ); коэффициентом полезного действия преобразования энергии быстрых электронов в энергию излучения ( $\eta_{\beta L}$ ). Эффективность преобразования можно оценить по формуле:

$$\eta_{\beta L} \eta_{\alpha\beta} = \frac{\Phi_{\nu} \hbar \omega}{P_{\beta}}, \quad (7.7.4)$$

где  $\Phi_{\nu}$  – поток фотонов, излучаемых в единицу времени с единицы поверхности люминофора;  $\hbar \omega$  – средняя энергия излучаемого кванта света;  $P_{\beta}$  – мощность источника.

Оценка эффективности преобразования газообразного источника, находящегося внутри цилиндра, на поверхности которого был распылен люминофор, сделанная в работе [3], дает величину 0.025 (это всего лишь 2.5%). Увеличить эту величину можно за счет создания пористой поверхности люминофора. В этом случае можно уменьшить коэффициент отражения электронов высоких энергий. Внутренний квантовый выход люминофора Zn:Cu, который использовался в данной работе, составляет 10% [17]. Следо-

вательно, потери на отражение составляют 75%. Это много. Поэтому в данной работе была создана разветвленная пористая поверхность люминофора, что существенно уменьшило потери, повышая общую эффективность преобразования.

Для того, чтобы осуществить дальнейшее увеличение коэффициента преобразования, надо искать комбинации люминофоров с более высоким коэффициентом преобразования. В этом направлении целесообразно исследовать системы с редкоземельными элементами.

**Потери на отражение на границе раздела люминофор–колба.** Эти потери связаны с отражением на границе раздела двух веществ. В свою очередь коэффициент отражения определяется показателями преломления вещества. Как было показано выше, сульфид цинка представляет тонкую пленку на поверхности кварца или стекла, отличающуюся высоким содержанием оксида кремния. Для такой структуры показатель преломления может быть найден по формуле [49], которая с учетом пренебрежимо малого поглощения принимает вид:

$$R = \frac{g_1^2}{1 + g_1 g_2}, \quad (7.7.5)$$

$$\text{где } g_1 = \frac{n_1^2 - n_2^2}{(n_1 + n_2)^2}; \quad g_2 = \frac{n_2^2 - 1}{(n_2 - 1)^2}$$

$n_1$  – показатель преломления сульфида цинка;  $n_2$  – показатель преломления кварца или стекла.

Расчетное значение коэффициента отражения составляет 0.05. Таким образом, отражается только 5% света. Это очень хороший показатель. При этом  $\eta_{ex}$  – коэффициент вывода излучения из радиолуминесцентного преобразователя, величина которого равна 95%.

**Коэффициент полезного действия фотоприемника,** показывающий эффективность преобразования излучения в электрический сигнал. Величина коэффициента поглощения света в кремнии на длине волны излучения люминофора ZnS:Cu составляет  $\alpha = 9500 \text{ см}^{-1}$ , а величина коэффициента отражения света при этом –  $R = 0.168$ . С учетом многократного отражения коэффициент пропускания света в полупроводнике равен [49]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (7.7.6)$$

Величина коэффициента поглощения света в кремнии на длине волны излучения люминофора ZnS:Cu составляет  $\alpha = 9500 \text{ см}^{-1}$ , а величина коэффициента отражения света при этом равна  $R = 0.168$ .

Квантовый выход фотоприемника ( $\eta_F$ ), который соответствует нашему случаю, приведен в [48]:

$$\eta_{pf} = (1 - R)\eta_{\Phi} [1 - \exp(-\alpha d) / (1 + \alpha L_p)], \quad (7.7.7)$$

где  $\eta_{\Phi}$  – внутренний квантовый выход фотоионизации (в нашем случае энергия кванта примерно равна удвоенной ширине запрещенной зоны кремния, и поэтому эта величина близка к единице);  $L_p$  – диффузионная длина дырок,

которая в наших структурах равна 47 мкм. Анализ формулы (7.7.7) показывает, что квантовый выход фотоприемника, равный его коэффициенту полезного действия, определяется только коэффициентом отражения и поэтому составляет 87%.

Результаты оценок, величины  $\eta = \eta_{\beta} \eta_{\alpha\beta} \eta_{\beta L} \eta_{ex} \eta_{ph}$  суммированы в табл. 7.12.

Таблица 7.12.

**Коэффициенты, определяющие эффективность двойного преобразования устройства, разработанного в данной работе.**

$\eta$	$\eta_{\beta}$	$\eta_{\alpha\beta}$	$\eta_{\beta L}$	$\eta_{ex}$	$\eta_{ph}$
0.025	1.0	0.3	0.1	0.95	0.87

Таким образом, за счет наноструктурирования поверхности люминофора удалось повысить эффективность преобразования  $\eta_{\alpha\beta}$  более чем в 10 раз. Такое повышение качества устройства достигнуто за счет улучшения поглощения электронов высоких энергий разветвленной поверхностью люминофора. За счет оптимизации пор этот параметр можно увеличить еще в 2 раза. Таким образом, разработан алгоритм анализа эффективности двух стадийных преобразователей и проанализированы пути повышения их коэффициента полезного действия.

**Заключение.** Разработана расчетная математическая модель самопоглощения электронов высоких энергий в веществе, учитывающая экспериментальные распределения этих электронов по энергиям. Рассчитан коэффициент полезного использования изотопов для радиоизотопных источников и преобразователей радиационной энергии в электрическую с учетом реальных энергий электронов, возникающих при распаде. Разработан алгоритм расчета оптимальных толщин активных слоев источников и преобразователей. Проверка разработанных моделей экспериментальными данными позволяют сделать вывод об адекватности предложенных моделей и возможности их использования для широкого круга  $\beta$ -источников.

Показано, что на длине полного самопоглощения электрон высоких энергий полностью теряет свою энергию, отдавая её веществу, в котором он движется.

Разработана математическая модель взаимодействия электронов высоких энергий с полупроводниковыми фотоэлектрическими преобразователями, которая учитывает реальные рекомбинационные процессы в рабочем слое преобразователя. Данная модель учитывает истинное распределение электронов высоких энергий по объему преобразователя с учетом распределения электронов по энергиям и их самопоглощения в веществе преобразователя. Разработаны алгоритмы вычисления эффективности преобразования радиационного потока в электрический сигнал интегральной эффективности структуры в целом. Вычислены напряжения холостого хода для преобразователей с источниками на основе никель-63 и углерод-14. Полученные величины находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, что подтверждает достоверность предложенной расчетной модели и вычислений на ее основе.

Разработаны и испытаны высокоэффективные полупроводниковые преобразователи на основе высокоомных кремниевых  $p$ - $i$ - $n$ -структур с источником Ni-63. Их испытание показывает, что в настоящей диссертации достигнуты рекордные параметры для преобразователей данного типа. Разработаны и испытаны бета-батареи на основе изотопа углерод-14. Ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и мощность на сопротивлении нагрузки растут пропорционально поверхностной активности (потоку электронов, падающих на преобразователь). Такое поведение данных величин характерно как для бета-батарей, так и для фотоприемников. Данный факт подтверждает достоверность проведенных экспериментов и расчетов. Коэффициент полезного действия преобразователя остается примерно на постоянном уровне 6%.

Разработаны двухстадийные преобразователи с источником тритий-ZnS, а также создан алгоритм анализа их эффективности. За счет наноструктурирования поверхности люминофора удалось повысить эффективность преобразования  $\eta_{\alpha\beta}$  более чем в 10 раз по сравнению с достигнутыми на мировом уровне результатами. Такое повышение качества устройства определяется улучшением поглощения электронов высоких энергий разветвленной поверхностью люминофора. За счет оптимизации пор этот параметр можно увеличить еще в 2 раза. Тем самым разработана технология формирования высокоэффективных преобразователей и проанализированы пути повышения их коэффициента полезного действия.

#### Литература к главе 7.

1. G. N. Yakubova. Nuclear batteries with tritium and promethium-147 radioactive sources. Диссертация University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
2. H. G. J. Moseley, and J. Harling, "The Attainment of High Potentials by the Use of Radium" Proc. R. Soc. (London) A. 88, 1913, 471 p.
3. Polymers, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries. Edited by Kenneth E. CRC PRESS, Boca Raton London New York Washington, D.C. 2002, 472 p.
4. W. R. Corliss, and D. J. Harvey. Radioisotopic power generation. Englewood Cliffs:Prentice-Hall, 1964.
5. Y. V. Lazarenko, V. V. Gusev, and A. A. Pystovalov. Basic parameters of a radionuclide thermoelectric generator. Atomic Energy 64 (2), 131, 1988.
6. А. А. Резнев, А. А. Пустовалов, Е. М. Максимов, Н. Передерий, Н. С. Петренко. Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никель-63. На-но-микросистемная техника, 2009, №3, с. 14–16.
7. M. V. S. Chandrashekhar, et al. Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell. Applied Physics Letters 88, 033506, 2006.
8. C. J. Eiting, V. Krishnamoorthy, E. Romero, and S. Jones, Betavoltaic Power Cells. Proceeding of the 42 Power Source Conference, 601, 2006.
9. V. M. Andreev, A. G. Kavetsky, et al., Tritium-Powered Betacells Based on Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1253, 2000.
10. G. C. Rybicki, Silicon Carbide Radioisotope Batteries. NASA/CP-2001-210747/REV1, 200, 2001.
11. R. Duggirala et al., Radioisotope Thin-Film Powered Microsystems, Springer, 2010, 234 p.

12. L. A. Tsvetkov, A. A. Pustovalov, V. V. Gusev, V. Yu. Baranov, A. V. Tikhomirov Possible Way To Industrial Production of Nickel-63 and the Prospects of Its Use. 5th International Conference on Isotopes, Brussels, Belgium, April 25-29, 2005.

13. B. D. Guenther, H. R. Weller and Jennifer L. Godwin. Search for Nuclear Isotopes for Use in a Nuclear Battery. *Journal of propulsion and power* Vol. 17, No. 3, May-June 2001.

14. Firestone, R. B., *Table of Isotopes*, 8th ed., Vol. 1 (A 1-150) and Vol.2 (A 151-272), edited by V. S. Shirley, C. M. Baglin, S. Y. F. Chu, and J. Zipkin, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996, pp. 1-2877.

15. T. Wacharasindhu, J. W. Kwon, A. Y. Garnov, and J. D. Robertson. Encapsulated radioisotope for efficiency improvement of nuclear microbattery // *Power MEMS 2009*, Washington DC, USA, December 1-4, 2009.

16. Cacciola G., Antonucci V., Freni S. 2001 Technology update and new strategies on fuel cells. *J Power Sources* 100, pp. 67-79.

17. Mehra A., Zhang X., Ayon A. A., Waitz I. A., Schmidt M. A., Spadaccini C. M. 2000. A six-wafer combustion system for a silicon micro gas turbine engine *J. Microelectromech. Syst.* 9, pp. 517-527.

18. Wacharasindhu T., Kwon J. W., Meier D., Robertson J. D. 2009. Radioisotope Microbattery Based on Liquid Semiconductor, *J Applied Physics Letters* 95, 014103.

19. Yong D. G. et al 2008. Demonstration of a 4H SiC Betavoltaic Nuclear Battery Based on Schottky Barrier Diode *Chinese Phys. Lett.* 25, pp. 3798-3800.

20. Ouseph P. J. *Introduction to Nuclear radiation Detectors* (New York, Platinum press). 1995, 345 p.

21. Marks, N. A. and Carter, D. J. and Sassi, M. and Rohl, A. L. and Sickafus, K. E. and Uberuaga, B. P. and Stanek, C. R. 2013. Chemical evolution via beta decay: a case study in strontium-90. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 065504.

22. Y. Ronen, A. Hatav, N. Hazensprung. Am-242 fueled nuclear battery. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A* 531, 2004, pp. 639-644.

23. Y. Ronen, M. Kurtzhand, L. Droizman, E. Shwageraus. Conceptual Design of Americium Nuclear Battery for Space Power Applications. *Journal of propulsion and power* Vol. 23, No. 4, July-August 2007.

24. B. Ulmen, P. D. Desai, S. Moghaddam, G. H. Miley, R. I. Masel. Development of diode junction nuclear battery using Ni -63. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 282, pp. 601-604.

25. Shripad T. Revankar and Thomas E. Adams. *Advances in Betavoltaic Power Sources. J. Energy Power Sources* Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321-329.

26. W. F. Windle, "Pm-147-Silicon Betavoltaic Battery Feasibility," Report Sandia Corporation SC-RR-65-671. 1966.

27. Гусев В. В., Кодюков В. М., Почтаков А. А., Пустовалов А. А. Особенности преобразования энергии радиоактивного распада в электрическую с использованием кремниевых полупроводников с р-п-переходом. *Радиационная техника. М.: Атомиздат*, 1975, вып.11, с. 61-67.

28. T. Kostas, N.P. Kherani, P. Stradins, F. Gaspari, W.T. Shmayda, L.S. Sidhu, S. Zukotynski, Tritiated amorphous silicon betavoltaic devices. *IEE Proceedings-Circuits, Devices and Systems* 150, 2003, pp. 274-281.

29. By Wei Sun, N. P. Kherani et. al. A Three-Dimensional Porous Silicon p-n Diode for Betavoltaics and Photovoltaics. *Advanced Materials*. 2005, 17, pp. 1231-1233.

30. Liang Hong, Xiao-Bin Tang, Zhi-Heng Xu, Yun-Peng Liu, Da Chen. Parameter optimization and experiment verification for a beta radioluminescence nuclear battery// *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 302, pp. 701-707.

31. Булярский С. В., Грушко Н. С. Рекомбинационные процессы в активных эле-

ментах. М: МГУ, 1998, 430 с.

32. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1 и т. 2. М.: Мир, 1984.
33. Everhart T. E. and Hoff P. H. Determination of kilovolt electron energy dissipation versus penetration distance in solid materials J. Appl. Phys. 1971, v.42, pp. 5837–5846.
34. Kan Zhang, Piyush Pathak, Franco Cerrina and Zhenqiang Ma, Performance Prediction of Nuclear Micro Power Sources Based on Beta Emitters, ECS Trans. 2009 volume 19, issue 26, pp. 45–50.
35. Briesmeister, J.F.: MCNP – A General Monte Carlo N – Particle Transport Code, Version 4C. Los Alamos, Los Alamos National Laboratory, April 2000. [LA-13709-M].
36. V. K. S. Ong, P. C. Phua. Junction depth determination by reconstruction of the charge collection probability in a semiconductor device. Semicond. Sci. Technol. 16, 2001, pp. 691–698.
37. Arnal H., Verdier P., Vincensini P. Coefficient de retrodiffusion dans de gas d'electrons monocinetiques arrivant sur la cible sous une incidence oblique. Compt. Rend. Acad. Sci. 1969, 386, pp. 526–1536.
38. Remier L., Tollkamp C. Measuring the backscattering coefficient and secondary electron yield inside a SEM. Scanning, 1980, 3, pp. 35–39.
39. Seltzer S. M. Transmission of Electrons through Foils. National Bureau of Standards. Washington, D.C. 20234. 1974.
40. Reimer L. Transmission Electron Microscopy, Physics of Image Formation, and Microanalysis. Springer, Berlin, 1989, 547 p.
41. Egerton R. F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. Plenum Press, New York, 1996, 485 p.
42. J. Tung, R. K. Ritchie, J. C. Ashley and V. E. Anderson. Inelastic Interactions of Swift Electrons in Solids. Port Royal Hoad, Springfield, Virginia. 1976.
43. Pucherov N. N., Romanovsky S. V., Chesnokova N. D. Tables of the mass stopping power and the range of charged particles. Kiev: Naukova Dumka, 1975, 345 p.
44. R. F. Egerton, Electron energy spectroscopy, appendix B. Plenum, New-York, 1986.
45. P. L. Bartlett and A. T. Stelbovics, Phys. Rev. A 66, 012707. 2002.
46. M. Gryzinski, Phys. Rev. A 138, 336, 1965.
47. Leamy, H. J. Charge Collection Scanning Electron Microscopy. J. Appl. Phys. 1982, 53 p.
48. Гамман В. И. Физика полупроводниковых приборов. 1989, 336 с.
49. В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк, В. Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1987, 607 с.

## Глава 8.

Светухин В. В.

### ДЕТЕКТОРЫ ЧАСТИЦ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЛИТИЕМ

#### 8.1. Детекторы частиц на основе германия.

Германий-литиевый детектор представляет собой полупроводниковый *p-i-n*-диод для регистрации частиц высоких энергий. Чувствительный объём представляет собой обеднённый свободными носителями зарядов слой, возникающий при подаче обратного напряжения на *p-i-n*-структуру [1-3]. Частица, которая, движется в детекторе, взаимодействует с веществом полупроводника. Результатом этого взаимодействия является генерация электронно-дырочных пар, которые разделяются в электрическое поле области пространственного заряда. Электроны дрейфуют к *n*-области диода, а дырки – к *p*-области. Таким образом, происходит преобразование движения частицы высоких энергий в электрический ток.



Рис. 8.1. Конструкция детектора [4].

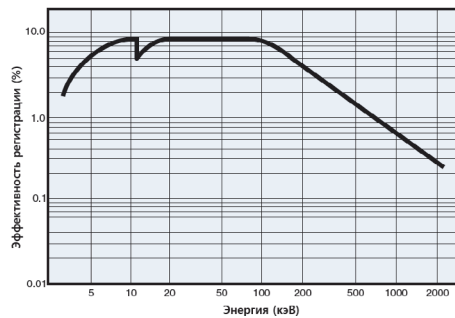


Рис. 8.1. Эффективность регистрации частиц высоких энергий детекторами на основе германия легированного литием.

На рис. 8.1 приведена конструкция детектора, а на рис. 8.2 – кривая чувствительности преобразователей, изготовленных компанией Canberra (Москва) [4]. Область *p*-типа изготовлена ионной имплантацией бора. Область *p*-типа создается легированием германия литием; при этом используются уникальные свойства лития в германии. Во-первых, литий проявляет себя в германии как донор, создавая электронные уровни на расстоянии около 0,01 эВ от дна зоны проводимости. Проникая в кристаллическую решетку германия, литий отдает свой валентный электрон, – тогда диаметр иона становится достаточно малым, чтобы он мог диффундировать по междоузлиям, в отличие от обычных доноров, например, фосфора или мышьяка. При повышенных температурах литий имеет подвижность в германии примерно в  $10^7$  раз большую, чем другие доноры и дефекты решетки. Если к *p-n* переходу, образованному диффузией лития с поверхности, приложить обратное смещение, то ионы лития будут дрейфовать в электрическом поле перехода,



при этом между областями  $p$  и  $n$  типа образуется однородная область собственной проводимости [6, 7].

Акцепторы в германии  $p$ -типа в начальном состоянии распределены равномерно, их количество составляет  $N_a$  см<sup>-3</sup>. Литий диффундирует в германий из источника с концентрацией  $N_0$  см<sup>-3</sup> (причём  $N_0 \gg N_a$ ) до тех пор, пока не образуется  $p$ - $n$ -переход. Распределение доноров при этом описывается стандартной функцией:

$$N_{Li}(x) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t_0}}\right), \quad (8.1.1)$$

где  $N_0$  – поверхностная концентрация лития;  $D_0$  – коэффициент диффузии лития в германий при температуре диффузии;  $t_0$  – продолжительность диффузии.

Для осуществления процесса дрейфа к полученному  $p$ - $n$ -переходу прикладывают обратное смещение такой величины, чтобы дрейфовый поток ионов Li превышал диффузионный, т. е. чтобы выполнялось условие:

$$N_{Li} \mu_{Li} E_{др} \gg D_{Li} \operatorname{grad} N_{Li}, \quad (8.1.2)$$

где  $N_{Li} \gg N_a$ ;  $\mu_{Li}$ ,  $D_{Li}$  – подвижность и коэффициент диффузии лития при температуре дрейфа;  $E_{др}$  – напряженность электрического поля в процессе дрейфа. Типичная температура, при которой производят дрейф, составляет примерно 40°C.

Приложение к  $p$ - $n$ -переходу обратного смещения  $V_{др}$  приводит к появлению обедненной носителями тока области толщиной  $W$ . Распределение напряженности электрического поля будет иметь максимум в месте  $p$ - $n$ -перехода, где  $N_{Li} = N_a$ . Благодаря достаточно высокой подвижности ионов Li, при повышенной температуре граница  $p$ - $n$ -перехода под действием электрического поля начинает смещаться в сторону  $p$ -области. В процессе дрейфа в компенсированной области автоматически поддерживается равенство концентраций положительных и отрицательных зарядов, поскольку избыток зарядов какого-либо знака вызывает появление электрического поля, которое стремится устранить этот избыток (рис. 8.3). Это приводит к тому, что в результате дрейфа ионов Li в кристалле образуется  $i$ -область, в которой  $N_{Li} = N_a$ .

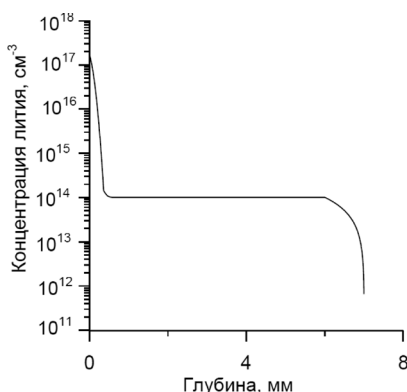


Рис. 8.3. Распределение лития после дрейфа.

Одной из причин отсутствия точной компенсации в реальных  $p-i-n$  структурах является то обстоятельство, что в процессе дрейфа в скомпенсированной области автоматически поддерживается равенство положительных и отрицательных зарядов. В связи с тем, что дрейф проводят при повышенных температурах в условиях протекания сравнительно большого тока, обусловленного термической генерацией носителей тока в компенсированной области, то ионы лития компенсируют не только заряд акцепторов, но и объемный заряд подвижных носителей. В результате этого компенсированная  $i$ -область получается состоящей из высокоомных частей  $n$  и  $p$  типа. Проблемы компенсации, связанные с наличием локальных неоднородностей, освещены в работах [7, 8].

По ряду причин при нарушении температурных режимов хранения и эксплуатации германий-литиевые детекторы могут выходить из строя или значительно ухудшать свои электрофизические и спектрометрические характеристики, т. е. деградировать.

Одной из причин деградации германий-литиевых детекторов является локальная раскомпенсация чувствительной области за счёт ухода ионов лития с мест максимальной компенсации исходных акцепторных примесей. Однородность чувствительной области может быть восстановлена дрейфом при низких температурах (0-10°C) [5]. Другой причиной является выпадение ионов лития из твёрдого раствора в комплексы и кластеры в  $n$ -области  $p-i-n$ -структуры детектора при отсутствии принудительного охлаждения жидким азотом и разогреве кристалла детектора до комнатной температуры [5].

Для восстановления свойств  $n$ -области необходимо разрушить кластеры лития и вернуть литий в электрически активное состояние. Проблема разрушения кластеров лития в германии в литературе освещена недостаточно. В связи с этим данная проблема является центральной в данной главе.

## 8.2. Распад твёрдого раствора лития в германии.

В настоящее время установлено, что кинетика выделения, т. е. механизм распада твёрдого раствора лития в германии, чрезвычайно чувствителен к большому числу факторов. К ним относятся содержание посторонних примесей и в первую очередь кислорода; плотность дислокаций и даже температура и время, при которых производят диффузионное насыщение исследуемых образцов литием. Кинетика распада твёрдого раствора лития в германии наиболее подробно исследована в работах Свелина с сотрудниками [9], в которых кинетические исследования проводились одновременно с электронно-микроскопическими.

Из данных Свелина прежде всего следует, что величины подвижности в образцах, содержащих наряду с ионами большое количество скоплений лития, совпадают со значениями подвижности электронов в образцах, содержащих As или P, и заведомо не содержащих скоплений этих атомов. Отсюда можно сделать вывод об электрической нейтральности скоплений при распаде в системе Ge-Li.

Следует сказать, что в самом начале распада, как отмечают все авторы, процесс идет медленно. Эта стадия, именуемая в литературе инкубационным

периодом, подробно не анализировалась. Продолжительность инкубационного периода изменяется в зависимости от степени дефектности образцов. Характерно, что уменьшение плотности дислокаций вызывает не увеличение, а сокращение инкубационного периода. Это наталкивает на мысль, что в распаде дислокации не играют роль стоков для выделяющегося лития, а, наоборот, их присутствие тормозит образование центров выделения.

Относительно второй, более быстрой стадии, в литературе установилось представление об удовлетворительной трактовке ее в рамках теории Хэма [6; 7]. Причем показатель Хэма  $n$  уменьшается от  $1,5 \div 2$  в начале распада до 1 в конце распада. По-видимому, справедливо предположение, что распад подчиняется модели Хэма, т. е. связан с диффузионным процессом. Была определена энергия активации диффузии лития, равная примерно 0,56 эВ, а энергия, найденная прямыми диффузионными опытами, составляет примерно 0,52 эВ [12]. Достаточно хорошее совпадение этих значений подтверждает диффузионную природу процесса на второй кинетической стадии.

Важным параметром в процессе распада является плотность выделений  $N_p$ . В работе [9] эти данные были получены с привлечением просвечивающей электронной микроскопии ( $N_p = 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ). Используя теорию дифракционного контраста, был найден положительный знак напряжений вокруг выделений, т. е. они имеют характер внедрения. Величина напряжений мала ( $e \approx 0,001 \pm 0,0004$ ), что указывает на весьма небольшие искажения решетки в пределах выделения. Был найден объем, приходящийся на атом примеси в выделении; среднее значение оказалось равным  $2,5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ , что в десять раз превышает объем, приходящийся на атом германия в кристаллической решетке. Это указывает на то, что в состав выделения входит примерно 10% лития. Следовательно, выделение, по мнению авторов работы [9], представляет собой лишь обогащенный раствор лития в германии, а не равновесную фазу, которая, судя по диаграмме состояния, должна быть одним из соединений  $\text{Li}_{3n}\text{Ge}_n$  или  $\text{Li}_{4n}\text{Ge}_n$ . Концентрация скоплений, определенная из электронно-микроскопических измерений, хорошо согласуется с теорией Хэма в случае предположения о сферической форме выделений.

Авторы работы [13] для определения концентрации скоплений использовали металлографический метод, при котором ямки травления отождествлялись с центрами выделений. Предварительно было доказано, что этот прием правомочен, так как ямки травления наблюдаются только в диффузионном слое, в который вводили литий. Величина концентрации рассчитывалась как отношение поверхностной площади ямок травления к толщине слоя, травленного при металлографическом исследовании. Результаты также соответствовали теории Хэма, – форма выделения оказалась близка к сильно сжатому сфероиду.

Диффузионно-лимитируемая стадия распада описывается уравнением Авраами, но с показателем  $n=1/2$ . В работе [14] это объясняется неоднородным распределением лития в исходных образцах. Действительно, существующие кинетические теории распада в качестве исходного состояния рассматривают однородно пересыщенный твердый раствор. Фактически распространить теорию на случай неоднородного кристалла невозможно, так как неизвестен закон неоднородности. Поэтому приведенное объяснение остается лишь предположением.

Кластеризация приводит к уменьшению концентрации мономеров. Данную зависимость обычно принято описывать в рамках теории распада твердых растворов Хэма с помощью уравнения Авраами-Хэма [10; 11]:

$$\frac{N(t) - N_E}{N(0) - N_E} = \exp\{-Kt^n\}, \quad (8.2.1)$$

где  $N(t)$  – концентрация мономеров;  $N_E$  – равновесная концентрация мономеров; константа  $n$  определяется геометрией кластеров;  $K$  – константа, зависящая от концентрации центров зарождения, степени пересыщения раствора и коэффициента диффузии мономеров.

Эта теория использовалась для описания кластеризации лития в работе [12], при этом считалось, что скопления имеют сферическую геометрию, что соответствует  $n=3/2$ .

В связи с этим в настоящей работе для объяснения кинетики распада твердого раствора лития в германии используется предложенная нами более общая теоретическая модель, которая хорошо описывает и другие случаи распада твердых растворов, в частности, кислорода в кремнии.

Для анализа были взяты экспериментальные данные по распаду твердого раствора Li в Ge из работ [12-15]. На рис. 8.4 точками приведены кинетические кривые, построенные на основе экспериментальных данных обеих работ в координатах, линеаризующих уравнение (8.2.1). Тангенс наклона данных кинетических кривых в соответствии с уравнением (8.2.1) должен быть равен показателю  $n$ . Обратим внимание, что уравнение Хэма (8.2.1) справедливо для постоянного значения показателя степени  $n$ , однако из рисунка 8.4 видно, что в действительности  $n$  меняется со временем.

Следовательно, с помощью теории Хэма можно описать лишь асимптотически начальный ( $n=2$  или  $3/2$ ) и конечный ( $n=1$ ) этапы распада твердого раствора. Таким образом, теория Хэма не описывает экспериментальные данные на всем временном интервале процесса. Выявившееся изменение  $n$  со временем можно легко вычислить численным дифференцированием экспериментальных данных:

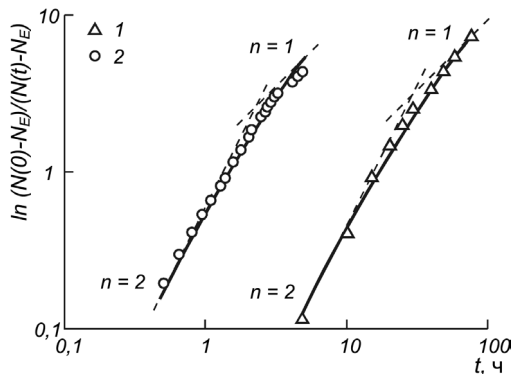


Рис. 8.4. Кинетика изменения концентрации атомов лития в германии: 1 – по данным из работы [1] (отжиг при 33°C), 2 – по данным из работы [12] (отжиг при 59°C). Пунктирные линии – асимптоты начального и конечного этапов роста с  $n=2$  и  $n=1$  соответственно, сплошные линии – численные решения уравнения (8.2.3) при  $d=2.4$ , точки – экспериментальные данные.

$$n(t) = \frac{d}{d(\lg(t))} \left( \lg \left( \ln \frac{N(0) - N_E}{N(t) - N_E} \right) \right). \quad (8.2.2)$$

На рис. 8.5 точками показаны результаты вычисления  $n(t)$  по экспериментальным данным работ [12, 15].

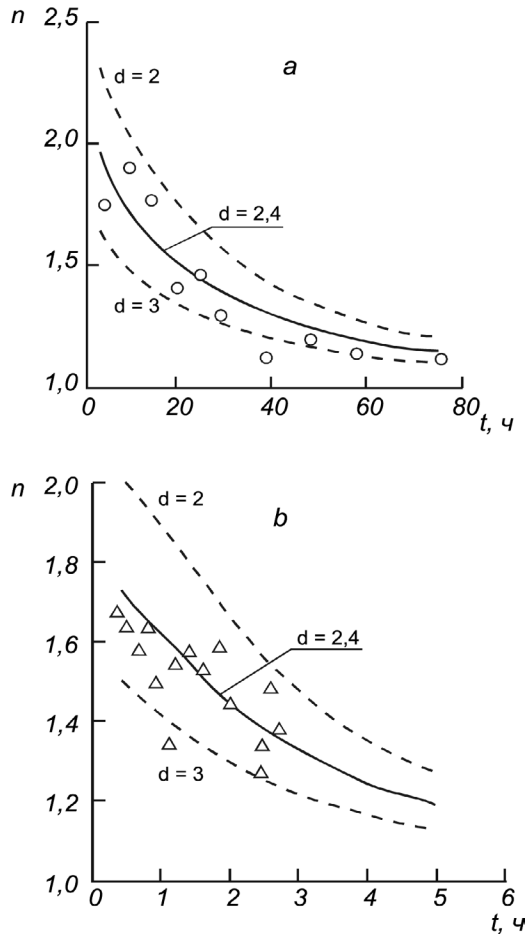


Рис. 8.5. Изменение показателя  $n$  при отжиге лития в германии: а – по данным из работы [15] (отжиг при 33°C), б – по данным из работы [12] (отжиг при 59°C). Линии получены из численного решения уравнения (8.2.3), точки – по экспериментальным данным.

Покажем, что для описания экспериментальных данных лучше пользоваться не полуэмпирическим выражением Авраами-Хэма (8.2.1), а численным решением точного дифференциального уравнения, соответствующего модели роста преципитатов или кластеров на центрах зарождения с концентрацией  $N_c$ :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_D N_c^{\frac{d-1}{d}} (N(t) - N_E) \{N(0) + mN_c - N(t)\}^{\frac{1}{d}}, \quad (8.2.3)$$

где  $d$  – размерность скопления (для сферических скоплений  $d=3$ , для дискообразных –  $d=2$ ),  $m$  – число частиц в данном центре зарождения;  $k_D = 4\pi D b$ ,  $D$  – коэффициент диффузии мономеров;  $b$  – величина порядка расстояния между частицами в скоплении. Уравнение (8.2.3) получено на основании соотношений монографии [16] (уравнения (7.7.1) [13]) заменой  $\alpha = 1/d$ .

Асимптоты уравнения (8.2.3) при малых и при больших временах дают выражения, из которых вытекает теория Хэма. Начальный и конечный этапы распада описываются следующими выражениями соответственно:

$$\frac{N(t) - N_E}{N(0) - N_E} = \exp \left\{ -N_C \left[ \frac{d-1}{d} [N(0) - N_E]^{\frac{1}{d}} k_D t \right]^{\frac{d}{d-1}} \right\}, \quad (8.2.4)$$

$$N(t) - N_E = A \exp \left[ -N_C^{\frac{d-1}{d}} [N(0) + mN_C - N_C]^{\frac{1}{d}} k_D t \right]. \quad (8.2.5)$$

Уравнение (8.2.4) даёт уравнение Хэма (7.2.1), при  $\frac{d}{d-1} = n$ . Следовательно, с помощью данного уравнения могут быть получены и все частные результаты теории Хэма, например, при  $d=2$  для скоплений в виде диска, и при  $d=3$  для сферических скоплений. Напомним, что выражения (8.2.4) и (8.2.5) являются лишь асимптотическими, а для описания всего процесса распада необходимо пользоваться дифференциальным уравнением (8.2.3), в котором геометрию скопления характеризует параметр  $d$ .

Нами был произведен подбор параметра  $d$  методом наименьших квадратов, который показал, что экспериментальные кривые из работ [15] и [12] описываются наилучшим образом при  $d=2,4$ , причем удается удовлетворительно описать как данные из работы [15], так и данные из работы [12] (см. рис. 8.2). Такой результат позволяет утверждать, что скопления лития являются фрактальными кластерами, размерность которых – 2,4.

Необходимо добавить, что использование дифференциального уравнения (8.2.3) позволяет определить среднее число частиц в кластере:

$$\langle i(t) \rangle = \frac{N(0) - N(t)}{N_C}, \quad (8.2.6)$$

которое для кластеров Li в Ge при достаточно больших временах получается порядка  $9 \cdot 10^5$  частиц. Функцию распределения кластеров по размерам можно получить в гауссовом приближении из уравнения Фоккера-Планка:

$$C(i, t) = \frac{1}{2\pi \cdot w^2(t)} \exp \left[ -\frac{(i - \langle i(t) \rangle)^2}{2 \cdot w^2(t)} \right], \quad (8.2.7)$$

где  $w(t)$  – дисперсия распределения, определяемая уравнением:

$$\frac{d(w^2)}{dt} = k_D (N(t) + N_E) (\langle i(t) \rangle + m)^\alpha + 2 \cdot w^2 k_D (N(t) - N_E) \alpha (\langle i(t) \rangle + m)^{\alpha-1}. \quad (8.2.8)$$

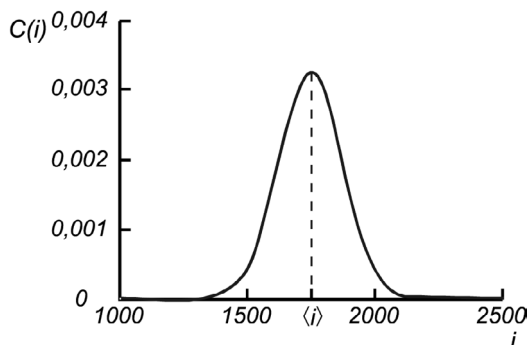


Рис. 8.6. Функция распределения кластеров Li в Ge по размерам (численная обработка кинетических данных о концентрации мономеров – из работы [1]; время отжига  $t = 3,1$  с; средний размер кластера при данном времени отжига  $i = 1747$  частиц).

На рис. 8.6 приведена функция распределения кластеров лития по размерам, полученная с помощью решения уравнения (8.2.7-8.2.8).

Таким образом, описание данных с помощью решения дифференциального уравнения (8.2.3) является не только более точным, но и более информативным, чем описание данных полуэмпирическим выражением Авраами-Хэма (8.2.1).

Проведенные нами исследования показали, что в ходе распада твердого раствора лития в германии образуются фрактальные кластеры. Полученные результаты вполне закономерны, так как фрактальная геометрия описывает природные объекты точнее, чем математические идеализации типа сферы или диска.

### 8.3. Моделирование роста фрактальных кластеров в решетке типа алмаз методом Монте-Карло.

В последнее время интенсивно ведется исследование объектов, имеющих фрактальную размерность. С развитием теории фракталов возникло понятие фрактальных кластеров, которыми принято называть структуры, образующиеся в случае ассоциации частиц [16,17]. Фрактальные (дендритные) кластеры образуются при росте скоплений междоузельных атомов в кремнии. Характеристикой фрактального кластера является его фрактальная размерность  $D_F$ .

Первая модель для описания роста фрактального кластера была предложена Виттенем и Сандером [18] в 1981 г. В модели предполагалось, что частица совершает броуновское движение в пространстве (в пространство запускалось по одной частице), и, соприкасаясь с кластером, с определенной вероятностью прилипает к нему. Кинетика уменьшения концентрации мономеров в процессе кластеризации на центре зарождения удовлетворительно описывается полученными нами кинетическими уравнениями (8.2.4) и (8.2.5) (рис. 8.7). Моделирование показало, что фрактальная размерность кластеров может зависеть от температуры (рис. 8.8). Повышение температуры может привести к тому, что кластер становится более компактным. Полу-

чаемые при моделировании методом Монте-Карло кластеры имели хорошее визуальное сходство с реальными кластерами [17] (см. рис. 8.9).

Для детального исследования геометрии кластеров лития в германии было проведено моделирование процесса кластеризации методом Монте-Карло (МК). Точная природа центров зарождения кластеров лития неизвестна, однако существует предположение, что ими могут быть комплексы вакансия-литий или вакансия-кислород-литий [16].

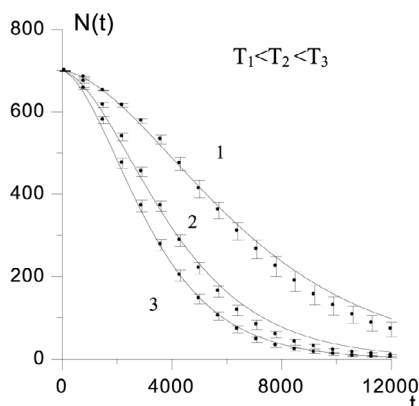


Рис. 8.7. Динамика уменьшения числа свободных частиц в системе при кластеризации (линия – расчет по формуле (8.2.3), точки получены методом МК).



Рис. 8.8. Изменение геометрии кластера при повышении температуры.

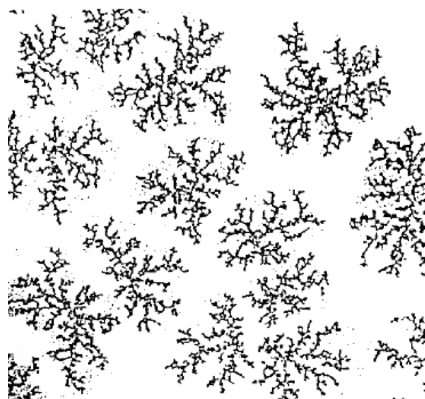


Рис. 8.9. Фотография реальных кластеров.

Междуузельные атомы в решетке типа алмаз могут занимать три положения: тетрагональное междуузлие или Т-конфигурацию, гексагональное (Н-конфигурацию), а также конфигурацию “атом на связи”, или В-конфигурацию (рис. 8.10) Моделирование методом МК было проведено для каждой из конфигураций. Была реализована следующая модель: пространство разбивалось на ячейки, каждая из которых соответствовала месту, на котором может находиться атом лития, при этом учитывалась геометрия кристалла



германия. Ячейки в решетке Ge случайным образом заполнялись атомами лития; в центре пространства размещался центр зарождения кластера. Каждая частица (атом лития) может совершать случайные блуждания до тех пор, пока она не соприкоснется с кластером (прилипание к кластеру происходило с вероятностью «1»). Частицы отражаются от границы пространства и между собой не взаимодействуют. Таким образом, была реализована классическая модель Виттена-Сандера для решетки, имеющей геометрию типа алмаз. Рис. 8.11 демонстрирует геометрию кластеров, получающихся при моделировании методом МК.

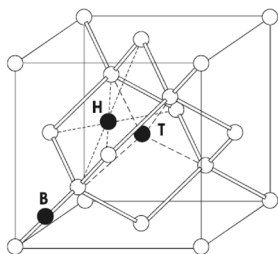


Рис. 8.10. Возможные конфигурации междуузельных атомов в решетке алмаза.



Рис. 8.11. Геометрия кластера в решетке типа алмаз, получающегося при моделировании методом МК.

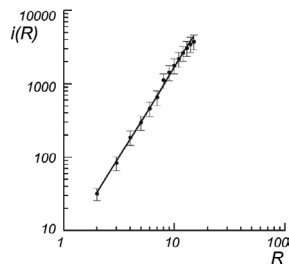


Рис. 8.12. Число частиц  $i$  кластера внутри сферы с радиусом  $R$  (точки – результаты моделирования методом Монте-Карло, линия – аппроксимация степенной зависимостью,  $d = 2,43 \pm 0,03$ ).

Для кластера, имеющего фрактальную геометрию, существует связь между радиусом сферы  $R$ , проведенным из центра кластера и числом частиц  $i$  внутри нее:  $R \sim i^d$  [15]. Если построить зависимость  $\ln R$  от  $\ln i$ , то по тангенсу наклона полученной прямой (рис. 8.9) можно определить фрактальную размерность кластера. Т. к. результаты, полученные методом МК, носят случайный характер, необходимо проводить усреднение по нескольким реализациям случайного процесса.

Результаты моделирования для случая, когда междуузельные атомы находятся в Т- и Н-конфигурации, демонстрирует рис. 8.12. Наклон данной прямой позволяет найти фрактальную размерность кластеров, полученных при моделировании методом МК. Было найдено, что для кластеров, образованных из атомов, находящихся в Т- и Н-конфигурации  $d = 2,43 \pm 0,03$ , в В-конфигурации –  $d = 2,13 \pm 0,03$ .

Полученные значения хорошо согласуются с размерностью, найденной из кинетических кривых по распаду пересыщенного твердого раствора лития в германии.

#### 8.4. Экспериментальное исследование кинетики образования кластеров лития в детекторном германии.

Для исследования кинетики кластеризации от германиевых монокристаллов двух деградировавших детекторов вдоль торца по плоскости  $\{111\}$

отрезались пластины толщиной 1,5–2 мм (далее – образцы 1 и 2). Механические повреждения образцов монокристалла германия, полученные при резке, удаляли механической шлифовкой и химическим травлением в растворе (3 части 71%-ой  $\text{HNO}_3$  и 1 часть 48%-ой  $\text{HF}$ ). Окончательная толщина германиевых пластин составляла около 1 мм.

Литий напыляли на поверхность пластин и проводили диффузию в течение 2 часов при температуре 450°C. После диффузии образец охлаждался до комнатной температуры в течение 5 мин. Оставшийся на поверхности литий удалялся смесью этилового спирта с водой и последующей полировкой образца на микропорошке М5 электрокорунда ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Были изготовлены образцы с равномерным распределением лития АО объему и концентрации лития в образце 1 –  $(7,8 \pm 0,1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а в образце 2 –  $(6,9 \pm 0,1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Литий в германии образует один донорный уровень, расположенный при  $E_c - 0,0095 \text{ эВ}$ . При комнатной температуре концентрация электронов практически полностью совпадает с концентрацией доноров, поэтому для определения концентрации лития в образцах можно применить метод определения концентрации примесей с помощью измерения удельного сопротивления. Для измерения концентрации лития образец помещался на непроводящую подложку; на образец помещалась четырёх зондовая головка, подключенная к установке, управляемой компьютером. Толщина плоских образцов  $h=1 \text{ мм}$  сравнима с расстоянием между зондами четырёх зондовой головки  $l=1,59 \text{ мм}$ , поэтому расчет удельного сопротивления проводили с учётом поправок на толщину образца, контактирующего с непроводящей подложкой. Концентрация лития  $N_{Li}$  в образцах рассчитывалась с учетом зависимости подвижности электронов  $\mu(\rho)$  от удельного сопротивления  $\rho$  германия, легированного литием, и исходной концентрации акцепторов  $N_{Ga}$  по формуле:

$$N_{Li} = \frac{1}{q\mu(\rho)\rho} + N_{Ga}, \quad (8.4.1)$$

где  $q$  – заряд электрона.

Для автоматизации расчёта концентрации зависимость подвижности электронов от удельного сопротивления германия, легированного литием, приведённую графически в [7] (рис. 8.13), аппроксимировали аналитической зависимостью:

$$\mu(\rho) = 6168 - 4,72 \rho^{-1} + 1603 \rho^{\frac{1}{2}} - 4232 \rho^{\frac{1}{3}} - 26 \rho + 774 \ln \rho. \quad (8.4.2)$$

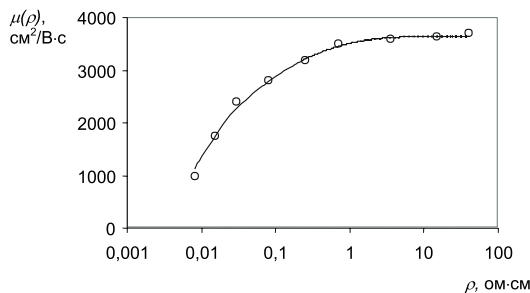


Рис. 8.13. Зависимость подвижности электронов от удельного сопротивления в германии, легированном литием (точки – данные из работы [7], сплошная линия – расчёт по формуле (8.4.2).

В результате удалось проследить кинетику распада пересыщенного твёрдого раствора лития. Экспериментальные данные, полученные на образцах монокристаллов 1 и 2, показали, что наблюдается две стадии распада: «быстрая», приводящая к существенному уменьшению концентрации лития в течение 1–2 суток, и «медленная», продолжающаяся в течение недели. По окончании распада концентрация лития была равна приблизительно  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Анализ показал хорошее соответствие экспериментальных данных с решением дифференциального уравнения (8.2.3) с параметрами  $d=2,5$  и  $N_c=5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  – для образца 1,  $N_c=2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$  – для образца 2. Результаты эксперимента и расчетов для образцов 1 и 2 показаны на рис. 8.14.

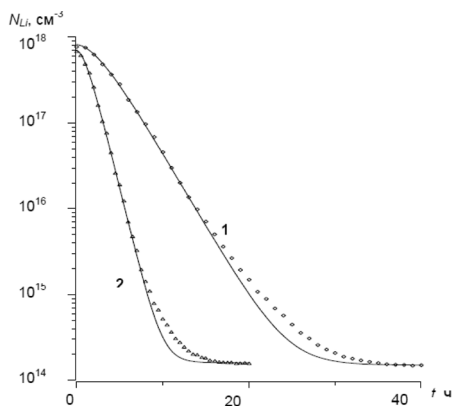


Рис. 8.14. Кинетика распада твёрдого раствора лития в детекторном германии: кривая 1 – образец №1, кривая 2 – образец №2 (точки – экспериментальные данные; сплошные линии – решения уравнения (8.2.3) с параметрами  $d=2,4$  и  $1 - N_c=5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ,  $2 - N_c=2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $2 - N_c=1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ,  $3 - N_c=9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ; концентрация кислорода в образцах  $< 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

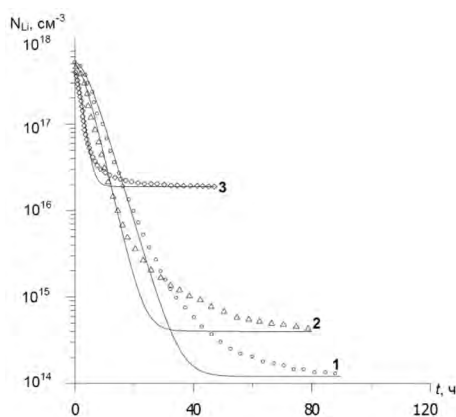


Рис. 8.15. Распад твёрдого раствора лития в германии (точки – экспериментальные данные из работы [18]; сплошные линии – решения уравнения (8.2.3) с параметрами  $d=2,4$  и  $1 - N_c=3,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ,  $2 - N_c=6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ,  $3 - N_c=2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , концентрация кислорода в образцах  $1 - N_{\text{ox}}=4,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $2 - N_{\text{ox}}=1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $3 - N_{\text{ox}}=2,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Наличие некоторого несоответствия экспериментальных данных и расчётных зависимостей при значениях концентрации мономеров лития менее  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  может быть объяснено наличием электрически активных комплексов  $\text{LiO}^+$ . Как показано в работах [15, 19], взаимодействие лития с кислородом уменьшает эффективный коэффициент диффузии лития в германии. С помощью уравнения (8.2.3) нами были проанализированы экспериментальные данные из работы [13] (рис. 8.15), полученные на образцах с малым содержанием кислорода ( $< 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), и данные из работы [18] (рис. 8.13), полученные на образцах с большим содержанием кислорода. Как видно из рис. 8.12 и рис. 8.13, кинетика распада твёрдого раствора лития лучше описывается уравнением (8.2.3) в образцах с малым содержанием кислорода.

### 8.5. Центры зарождения кластеров лития в германии.

Представляется важным выяснить природу центров выделения. По мнению автора [15], литий осаждается на готовых дефектах в кристалле. Это подтверждается тем, что экспериментальные данные обнаруживают независимость  $N_c$  от  $N(0)$ . Дефектами, существующими в кристаллах помимо лития, являются вакансии и атомы посторонних примесей. Роль вакансий в зародышеобразовании пытались проследить путем облучения германия с литием  $\gamma$ -квантами или электронами высокой энергии [14].

Действительно, в результате облучения наблюдалось увеличение значения  $N_c$ . Однако при облучении создаются парные дефекты вакансия-междоузельный атом, и это осложняет выявление роли вакансий.

Исследования [15] показали, что оставшаяся после распада твердого раствора концентрация лития тем меньше, чем больше температура заковки. Температурная зависимость плотности выделений представлена на рис. 8.16.

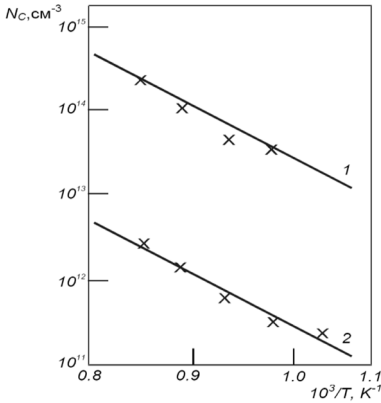


Рис. 8.16. Зависимость концентрации центров зарождения от температуры в системе Ge-Li: 1 –  $N_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2 –  $N_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

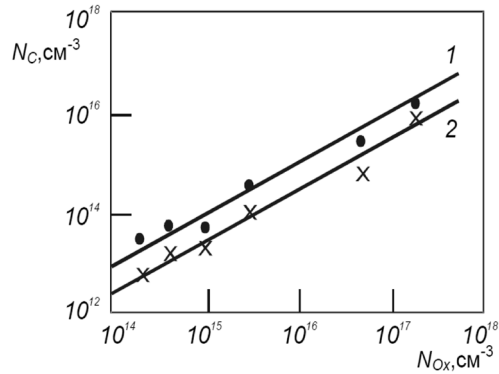


Рис. 8.17. Соотношение между концентрацией центров зарождения и содержанием кислорода в системе Ge-Li: 1 –  $T=900^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T=800^\circ\text{C}$ .

Энергия активации, найденная из наклона кривых, составляет 1,3 эВ, а энергия образования вакансий в германии – 2,0 эВ. Такое расхождение заставило предположить [15] существенную роль посторонних примесей в образовании зародышей. Очевидно, что содержание примесей должно быть больше или по крайней мере сравнимо с концентрацией центров зарождения. Такой примесью, если не вводить ее специально, мог быть только кислород. Действительно, показанная на рис. 8.17 зависимость плотности выделений от содержания кислорода в образцах, найденная из кинетических данных, подтверждает роль кислорода в явлении распада в системе Ge-Li. Энергия активации распада не зависит от содержания кислорода, что наглядно видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 8.16. Меняется лишь плотность выделений.

Для объяснения одновременного участия вакансии и кислорода следует рассмотреть реакцию:



Константа равновесия реакции (8.5.1) будет:

$$K = \frac{N_{VO}}{N_V N_O} \sim \exp\left(-\frac{\Delta H_{VO}}{kT}\right). \quad (8.5.2)$$

Полагая, что плотность выделений (кластеров лития) равна концентрации комплексов вакансия-кислород, и подставляя в уравнение (8.5.2) эмпирические выражения для концентрации центров зарождения (комплексов V-O) для концентрации вакансий в системе Ge-Li:

$$N_C = A_C \exp\left(\frac{-1,3}{kT}\right), \quad (8.5.3)$$

$$N_V = A_V \exp\left(\frac{-2,0}{kT}\right), \quad (8.5.4)$$

находим энтальпию спаривания вакансии и междоузельного атома кислорода равной  $\Delta H_C = -0,7$  эВ. Реакция (8.5.1) обратима. Поэтому следует еще доказать, что при температурах насыщения литием, т. е. при 425-450°C, не происходит обратной диссоциации на  $V$  и  $O$ . В работе [15] показано, что при 425°C за 20 ч диссоциирует только 1% атомов  $O_s$ , образованных при высокой температуре. Влияние кислорода на кинетику распада твёрдого раствора лития в кремнии по аналогии с германием обсуждалось в работах [19, 20]. Анализ экспериментальных данных из работ [15–20] показывает, что увеличение концентрации кислорода приводит к увеличению концентрации центров зарождения, а увеличение концентрации дислокаций приводит к уменьшению концентрации центров зарождения. Т. к. дислокации являются эффективными центрами захвата вакансий, можно сделать предположение, что в состав центров зарождения входят атомы кислорода и вакансии.

## 8.6. Исследование кинетики разрушения кластеров лития в детекторном германии.

В процессе кластеризации увеличение температуры до значения, при котором равновесная концентрация лития больше текущей, приводит к изменению хода процесса в сторону увеличения концентрации мономеров, т. е. наблюдается разрушение кластеров лития. Для исследования кинетики разрушения кластеров лития проводился отжиг образцов монокристаллов дегрированных детекторов 1 и 2 после легирования литием до концентрации  $(7-8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и полного распада в кластеры твердого раствора лития. После полной кластеризации при комнатной температуре в течение месяца остаточная концентрация мономеров лития в образцах составляла около  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Отжиг образцов германия проводили при температурах 70, 80, 90 и 100°C. Для отжига образцы помещали в водяной термостат, в котором поддерживалась заданная температура с точностью до  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Кинетика разрушения литиевых кластеров контролировалась по увеличению концентрации электрически активного несвязанного лития. Для измерения концентрации лития образец вынимался из термостата и охлаждался в воде до комнатной температуры для исключения вклада собственных носителей в величину проводимости. Затем проводилось измерение проводимости четырехзондовым методом. После измерения проводимости образец возвращался в термостат. За время охлаждения и измерения (около 15 с) относительное изменение концентрации лития из-за его ухода в кластеры при комнатной температуре составляло менее одного процента.

Концентрация лития  $N_{Li}$  в образцах рассчитывалась с учетом зависимости подвижности электронов  $\mu(\rho)$  от удельного сопротивления  $\rho$  германия, легированного литием и исходной концентрации акцепторов  $N_{Ga}$  по формуле:

$$N_{Li} = \frac{1}{q\mu(\rho)\rho} + N_{Ga}, \quad (8.6.1)$$

где  $q$  – заряд электрона.

После прекращения отжига образцов, приводящего к разрушению кластеров, и при установлении комнатной температуры наблюдался процесс образования кластеров. В течение нескольких часов концентрация лития в образцах уменьшалась до равновесной, соответствующей комнатной температуре (рис. 8.18.), что позволило исследовать кинетику разрушения кластеров на одних и тех же образцах при различных температурах.

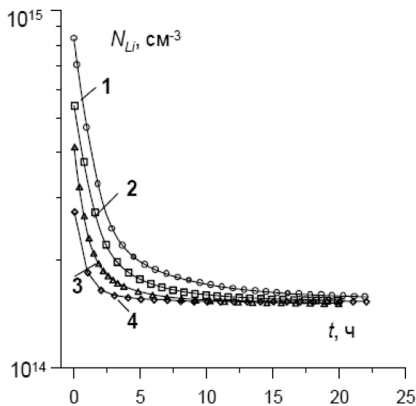


Рис. 8.18. Уменьшение концентрации мономеров лития в образце монокристалла 1 за счёт возвращения лития в кластеры при комнатной температуре после отжига при температурах, °С: 1–100, 2–90, 3–80, 4–70.

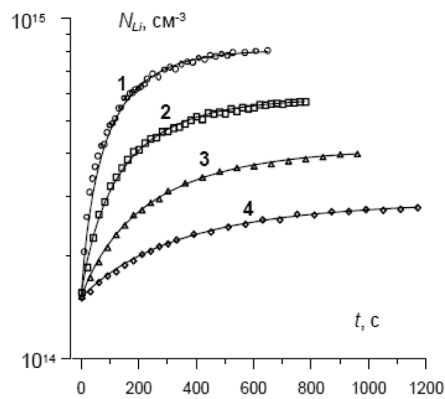


Рис. 8.19. Кинетика увеличения концентрации мономеров лития при отжиге кластеров. Температура отжига, °С: 1–100, 2–90, 3–80, 4–70 (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – численное решение уравнения (8.6.6) с параметрами  $d=2,4$  и  $N_c=5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ).

Кинетика увеличения концентрации мономеров лития при отжиге кластеров представлены на рис. 8.19.

Для описания экспериментальных данных по кинетике разрушения кластеров лития при различных температурах была предложена математическая модель, основанная на предположениях, что кинетика разрушения зависит от общей площади поверхности кластеров  $S$  и степени пресыщения твёрдого раствора:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_B(T) S [N_E(T) - N(t)], \quad (8.6.2)$$

где  $N(t)$  – концентрация мономеров лития;  $k_B(T)$  – кинетический коэффициент разрушения кластеров лития;  $N_E(T)$  – равновесная концентрация. Площадь поверхности кластера, состоящего из  $i$  частиц, записывается в виде [16]:

$$s(i) = 4\pi b^2 (i + m)^\beta, \quad (8.6.3)$$

где  $b$  – величина порядка расстояния между частицами в скоплении;  $m$  – число частиц, образующих центр зарождения. Значения  $\beta$  (см. табл. 8.5) определяются из простых геометрических соображений.

Общая площадь кластеров, количество которых в единице объёма совпадает с концентрацией центров зарождения  $N_c$ , определяется выражением:

$$S = N_c s(\langle i \rangle). \quad (8.6.4)$$

Среднее число частиц в кластере можно определить из выражения:

$$\langle i \rangle = \frac{N_o - N(t)}{N_c}, \quad (8.6.5)$$

где  $N_c$  – начальная концентрация мономеров лития в образце до кластеризации.

Предполагая фрактальную геометрию кластеров  $\beta = \frac{d+1}{2d}$  основное кинетическое уравнение, записывается в виде:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_B(T) N_c^{\frac{d-1}{2d}} [N_E(T) - N(t)] \{N_o + m N_c - N(t)\}^{\frac{d+1}{2d}}. \quad (8.6.6)$$

Для описания экспериментальных данных по кинетике разрушения кластеров для образцов монокристаллов 1 и 2 использовались параметры  $d$  и  $N_c$ , полученные в параграфе 8.5 из анализа экспериментальных данных по кинетике кластеризации лития ( $d=2,4$ , для образца 1 –  $N_c=5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , для образца 2 –  $N_c=2,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ). Экспериментальные данные и расчётные зависимости показаны на рис. 8.21 и рис. 8.22 для образцов монокристаллов 1 и 2 соответственно.

Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей позволяет сделать вывод о правильном выборе формы кинетического уравнения и определить значения кинетического коэффициента разрушения кластеров лития в детекторном германии для температур 70, 80, 90, 100°C (табл. 8.5). Значения кинетического коэффициента разрушения кластеров лития в германии определялись подбором численного решения уравнения (8.6.6) к экспериментальным значениям кинетического коэффициента разрушения кластеров лития в германии, полученных на образцах монокристаллов 1 и 2, в координатах Аррениуса (рис. 8.20).

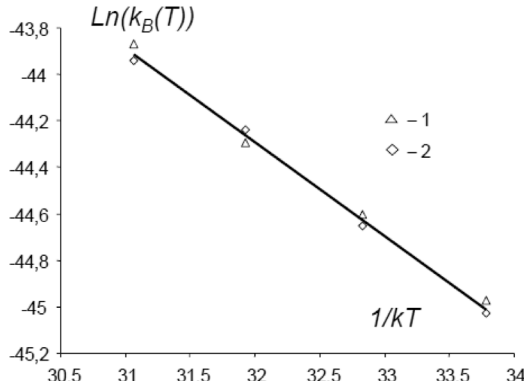


Рис. 8.20. Зависимость кинетического коэффициента разрушения кластеров лития от температуры отжига в образцах монокристаллов 1 и 2 (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – зависимость (8.6.7)).

Рис. 8.20 позволяет вычислить численное значение кинетического коэффициента:

$$k_B(T) = 1,5 \cdot 10^{-13} \exp(-0,40/kT). \quad (8.6.7)$$

Определяемая из (8.6.7) энергия активации разрушения кластеров лития  $0,40 \pm 0,05$  эВ близка по значению энергии активации диффузии лития, которая по различным данным равна  $0,45-0,5$  эВ [15; 18].

Для определения зависимости от температуры равновесной концентрации лития в германии после полной кластеризации образцы монокристаллов 1 и 2 отжигали в течение от 30 с до 1 минуты при температурах 100, 150, 200, 250, 300, 350°C, при этом разрушение кластеров происходило очень быстро и кинетику разрушения не удалось зарегистрировать. После отжига образцы охлаждались до комнатной температуры, и измерялась равновесная концентрация мономеров лития в образце.

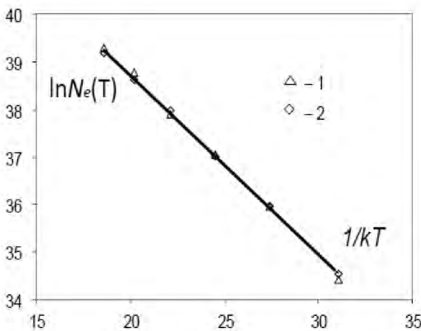


Рис. 8.21. Зависимость равновесной концентрации лития от температуры отжига в образцах монокристаллов 1 и 2 (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – зависимость (8.6.8))

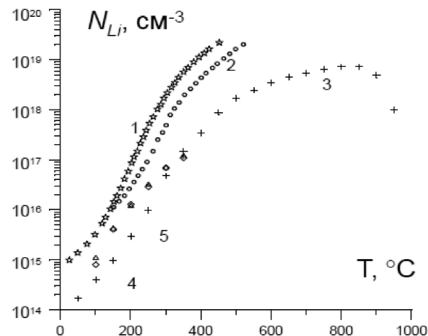


Рис. 8.22. Зависимость растворимости лития в германии от температуры по данным: 1 – [12], 2 – [23], 3 – [15], 4 – образец 1, 5 – образец 2.



Анализ значений равновесной концентрации в координатах Аррениуса (рис. 8.21) показывает хорошее соответствие экспериментальных значений следующей зависимости:

$$N_E(T) = 1,4 \cdot 10^{20} \exp(-0,38 / kT), \text{ см}^{-3}. \quad (8.6.8)$$

Значения равновесной концентрации, полученные при отжиге образцов 1 и 2, в сравнении с данными по растворимости лития в германии других авторов [12, 23, 15] при различных температурах представлены на рис. 8.22.

## 8.7. Деградации *n*-слоя германиево-литиевого детектора гамма-излучения.

Можно выделить две основных причины деградации германиевого детектора гамма-излучения:

1) При разогреве до комнатной температуры *p-i-n*-структуры детектора на срок от 1 до 3 суток ионы лития покидают из-за диффузии положения максимальной компенсации остаточных примесей. Следствием этого является раскомпенсация чувствительного объёма *p-i-n*-структуры, что приводит к ухудшению или потере разрешающей способности детектора [21, 22]. Однородность чувствительной области может быть восстановлена дрейфом при низких температурах (0-10°C) [23].

2) При разогреве до комнатной температуры на срок более 3 суток, возле поверхности *n*-слоя ионы лития уходят в электрически нейтральные комплексы и кластеры [23], образуя в приповерхностном слое тонкую область *p*-типа. Наличие приповерхностного *p*-слоя делает контакт *p-i-np*-структуры с индиевой прокладкой запирающим, что приводит к плохому сбору заряда и ухудшению разрешающей способности детектора.

Общее уменьшение концентрации лития в *n*-слое увеличивает обратный ток детектора и приводит к ухудшению либо потере разрешающей способности детектора.

Для восстановления свойств *n*-области необходимо разрушить кластеры лития и вернуть литий в электрически активное состояние. Проблема разрушения кластеров лития в германии в литературе не освещена. Процессы комплексообразования и кластеризации лития в германии не имеют до сих пор чёткого теоретического описания, а процесс разрушения кластеров не изучался вообще.

Построение адекватной теоретической модели кинетики образования и разрушения кластеров лития в германии имеет существенное значение для замены длительных и дорогостоящих экспериментов по отработке технологии восстановления германиево-литиевых детекторов компьютерным моделированием.

## 8.8. Моделирование деградации и восстановления *n*-слоя германиево-литиевого детектора.

Проведем моделирование процесса образования и разрушения кластеров лития в *n*-слое германий-литиевого детектора гамма-излучения.

Из-за неоднородного распределения лития по глубине  $n$ -слоя необходимо учесть диффузию лития. Диффузия лития с учетом процессов образования и разрушения кластеров лития будет описываться следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} + f(T, N_o, N_c, N(x, t)), \quad (8.8.1)$$

где  $D(T) = 1,3 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-0,465}{kT}\right)$  – коэффициент диффузии лития в германии по данным [12].

Функция  $f(T, N_o, N_c, N(x, t))$  описывает процессы, связанные с образованием и разрушением кластеров лития.

С учетом полученных ранее выражений функцию  $f(T, N_o, N_c, N(x, t))$  можно представить в виде:

$$f = \begin{cases} N(x, t) \geq N_E, & f = -k_D(T) N_C^{\frac{d-1}{d}} (N(x, t) - N_E(T)) \{N_o + mN_c - N(x, t)\}^{\frac{1}{d}} \\ N(x, t) < N_E, & f = k_B(T) N_C^{\frac{d-1}{d}} (N_E(T) - N(x, t)) \{N_o + mN_c - N(x, t)\}^{\frac{d-1}{2d}} \end{cases} \cdot (8.8.2)$$

Моделирование проводилось в три этапа:

На первом этапе моделировался процесс создания диффузионного  $n$ -слоя германиево-литиевого детектора. При этом решалось только уравнение диффузии при температуре  $T=400^\circ\text{C}$ , соответствующей диффузии лития в германий в процессе создания детектора. Время диффузии составляло 15 минут. На данном этапе процессы кластеризации отсутствуют из-за высокой температуры. Для концентрации лития использовались граничные условия:  $N(x=0, t) = N_E(T=400^\circ\text{C})$ .

На втором этапе проводилось моделирование процесса деградации в  $n$ -слое при охлаждении кристалла. На данном этапе становится существенным процесс кластеризации. При моделировании кластеризации  $N_C$  принималось равным  $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

На третьем этапе проводилось моделирование процесса восстановления  $n$ -слоя при нагреве монокристалла до  $400^\circ\text{C}$ .

На рис. 8.23 приведены результаты моделирования деградации диффузионного  $n$ -слоя при охлаждении кристалла до комнатной температуры. Различные кривые соответствуют разному времени деградации. Следует отметить, что кластеризация наиболее быстро протекает вблизи поверхности монокристалла из-за большей начальной концентрации лития.

Моделирование показывает, что при большом времени деградации возможна инверсия типа проводимости вблизи поверхности  $n$ -слоя. Эти результаты согласуются с наблюдаемыми электрическими свойствами долго деградировавших детекторов.

На рис. 8.24 приведены результаты моделирования процесса восстановления  $n$ -слоя германиево-литиевого детектора, при отжиге монокристалла до  $400^\circ\text{C}$ . Различными кривыми соответствуют различные времена отжига.

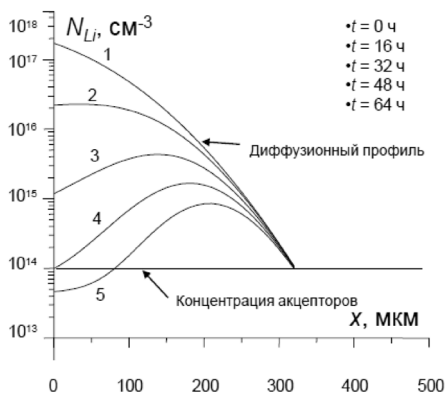


Рис. 8.23. Моделирование деградации диффузионного профиля  $n$ -слоя германиево-литиевого детектора при комнатной температуре.

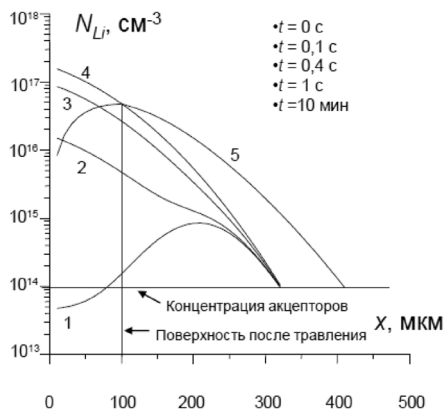


Рис. 8.24. Моделирование отжига  $n$ -слоя германиево-литиевого детектора при температуре  $400^{\circ}\text{C}$ .

Восстановление концентрационного профиля  $n$ -слоя происходит за небольшое время (порядка 1 с), но монокристалл германия объемом от 40 до  $125\text{ см}^3$  на практике можно нагреть до  $400^{\circ}\text{C}$  и затем остудить до комнатной температуры за 10–20 мин. Если проводить отжиг порядка 10 мин, то одновременно с восстановлением происходит диффузионное размывание профиля и выход атомов лития на поверхность. Приповерхностное искажение профиля может быть устранено стравливанием приповерхностного слоя монокристалла толщиной порядка 100 мкм.

Таким образом, концентрация лития в  $n$ -слое может быть восстановлена на несколько меньший, но достаточный для работы детектора уровень.

**Заключение.** Анализ экспериментальных данных по распаду пересыщенного твердого раствора Li в Ge показал, что кластеры являются фрактальными с размерностью  $d = 2,4$ . Из моделирования методом Монте-Карло было найдено, что для кластеров, образованных из атомов, находящихся в T- и H-конфигурации,  $d = 2,43 \pm 0,03$ . Для кластеров, образованных из атомов в B конфигурации, —  $d = 2,13 \pm 0,03$ .

Экспериментальное исследование кинетики деградации и восстановления кластеров позволило определить кинетические коэффициенты, характеризующие эти процессы. Экспериментальное исследование отжига кластеров лития в детекторном германии в диапазоне температур  $150\text{--}350^{\circ}\text{C}$  позволил вычислить параметры растворимости лития в германии.

Разработаны теоретические модели процессов деградации и восстановления детекторов частиц высоких энергий на основе германия, легированного литием.

### Литература к главе 8.

1. Акимов Ю. К., Игнатьев О. В. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике. М.: Энергоатомиздат, 1989, 325 с.
2. Дирнли Дж., Нортроп Д. Полупроводниковые счетчики ядерных излучений.

М.: Мир, 1967, 252 с.

3. Резников Р. С., Сельдяков Ю. П. Промышленные полупроводниковые детекторы. М.: Атомиздат, 1975, 278 с.

4. Германиевые детекторы с расширенным энергетическим диапазоном (XtRa) ©2017 Mirion Technologies (Canberra)// [http://www.canberra.ru/html/products/Gamma\\_High/detector\\_assemblies/detector/](http://www.canberra.ru/html/products/Gamma_High/detector_assemblies/detector/)

5. Гамалий А. Ф., Нестеров Б. В. Технология изготовления германиево-литиевых детекторов гамма-излучения. Препринт ФЭИ-265, Обнинск, 1971, 15 с.

6. Новиков С. Р., Пустовойт А. К., Седов Н. Я., Шишкина Г. А. Германиевые литий-дрейфовые детекторы с большим чувствительным объемом. Ленинград. АН СССР ФТИ им. Иоффе, 1969, 120 с.

7. Еремин В. К., Строкан Н. Б., Тиснек Н. И. Влияние крупномасштабных ловушек на свойства полупроводниковых детекторов ядерных излучений. ФТП, 1975, т. 9, в. 8, с. 1575–1579.

8. Афанасьев В. Ф., Афанасьева Н. П., Любчик Б. Г. Влияние неоднородности распределения акцепторов на компенсацию в литий-дрейфовых р-і-п-переходах. ФТП, 1974, т. 8, в. 6, с. 1090–1095.

9. Weltzin R. D., Swalin R. A., Hutchinson J. E. Electron microscopic study of precipitates and defects in germanium and silicon. Acta Met, 1965, v. 13, pp. 115–125.

10. Ham F.S., Theory of Diffusion-Limited Precipitation. Phys. Chem. Solids. 1958, v.6, pp. 335–350.

11. Ham F. S., Diffusion-Limited Growth of Precipitate Particles. J. Appl. Phys. 1959, v. 30, №10, pp.1518–1525.

12. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972, 384 с.

13. Гончаров Л. А., Чавлейшвили Н. Г. О свойствах центров преципитации лития в германии. ФТП, 1973, т. 7, в. 2, с. 308–314.

14. Swalin R. A., Weltzin R. D. Progr. Sol. St. Chem. 1965, v. 2, pp. 175–181.

15. Фистуль В. И. Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1977, 240 с.

16. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.

17. Witten T. A., Sander L. M. Simulation of fractal cluster growth. Phys. Rev. Lett. 1981, v. 87, 719 p.

18. Гончаров Л. А., Чавлейшвили Н. Г. Влияние кислорода на кинетику преципитации лития в германии. ФТП, 1972, т. 6, в. 11, с. 2243–2245.

19. Гринштейн П. М., Орлова Е. В., Фистуль В. И. К вопросу о природе центров осаждения лития в кремнии ФТП, 1977, т. 11, в. 9, с. 1661–1664.

20. Еремин В. К., Строкан Н. Б., Тиснек Н. И. Влияние крупномасштабных ловушек на свойства полупроводниковых детекторов ядерных излучений. ФТП, 1975, т. 9, в. 8, с. 1575–1579.

21. Афанасьев В. Ф., Афанасьева Н. П., Любчик Б. Г. Влияние неоднородности распределения акцепторов на компенсацию в литий-дрейфовых р-і-п-переходах. ФТП, 1974, т. 8, в. 6, с. 1090–1095.

22. Гамалий А. Ф., Нестеров Б. В. Технология изготовления германиево-литиевых детекторов гамма-излучения. Препринт ФЭИ-265, Обнинск, 1971, 15 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

# ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Под редакцией  
*Академика РАН, профессора А. Н. Саурова*  
*члена-корреспондента АН Татарстана,*  
*профессора С. В. Булярского*

---

Подписано в печать 26.12.2018. Формат 70x100 1/16.  
Гарнитура Times. Печ. л. 17,5.  
Тираж 300 экз. Заказ № 4469.

---

Издатель – Российская академия наук

Оригинал-макет подготовлен  
ООО «Красногорский полиграфический комбинат»

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в типографии ООО «Красногорский полиграфический комбинат»  
115093, г. Москва, Партийный переулок д. 1, корп. 58, стр. 1

Издается по решению Научно-издательского совета Российской академии наук  
(НИСО РАН) и распространяется бесплатно