

THE FORMATION
OF POINT DEFECTS
IN SEMICONDUCTOR
CRYSTALS

Р. К. КАШКАРОВ

General problems of point defect physics in nonmetallic crystals are considered. Possible types of defects and their manifestation in electronic processes are analysed. The mechanisms of point defect formation under crystal thermal and radiational excitations are discussed.

Рассмотрены общие вопросы физики точечных дефектов в неметаллических кристаллах. Анализируются возможные типы дефектов и их проявление в электронных процессах. Обсуждаются механизмы образования точечных дефектов при тепловом и радиационном возбуждении кристалла.

**ОБРАЗОВАНИЕ
ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

П. К. КАШКАРОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Любые отклонения от периодической структуры кристалла называются дефектами. Последние принято разделять на точечные и протяженные. Точечные дефекты характеризуются тем, что искажения решетки кристалла сосредоточены в окрестностях одного узла, то есть локализованы на расстояниях порядка межатомного a . Протяженные дефекты могут быть линейными (дислокации), плоскостными (межфазные границы) и объемными (поры, трещины). Их размеры в одном, двух и трех направлениях соответственно существенно превышают величину a .

Присутствие дефектов кардинально влияет на механические, электрические, оптические и другие свойства твердых тел. Очевидно, что, чем чище и совершеннее материал, тем это влияние заметнее. Современная технология достигла высоких результатов в создании полупроводниковых кристаллов: содержание остаточных примесей в них может быть понижено до $10^{-8}\%$ при минимальном числе линейных дефектов. Поэтому мы и ограничили свое рассмотрение точечными дефектами в этих материалах.

Реальные кристаллы в равновесии при $T > 0$ всегда содержат небольшое число дефектов, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Дополнительные дефекты вносятся при различных воздействиях: нагреве, деформации, облучении частицами и др. Указанные воздействия могут осуществляться целенаправленно на определенных этапах технологического цикла создания полупроводникового прибора или быть нежелательными, например при работе полупроводникового устройства в условиях повышенной радиации. Следовательно, практика настоятельно диктует поиск путей управления свойствами дефектов в кристаллах. Помимо этого изучение процессов возникновения, перестройки и аннигиляции дефектов представляет несомненный интерес и с фундаментальной точки зрения. Сегодня это одна из центральных задач физики твердого тела.

Экспериментальное исследование образования дефектов в кристаллах началось еще в XIX веке. Однако существенное продвижение в понимании физики этого явления на микроскопическом уровне можно отнести к концу 20-х годов нашего столетия.

В тот период в России развернулись работы под руководством Я.И. Френкеля. Дальнейший импульс наука о дефектах получила в 40–50-х годах в связи с созданием ядерного оружия и возникшей при этом проблемой радиационной стойкости приборов. К настоящему времени усилиями ученых, и в значительной степени ученых из бывшего СССР, накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по физике образования дефектов в твердых телах. Однако многие вопросы еще далеки от разрешения, в частности одной из наиболее трудных задач является установление микроскопической природы дефектов в различных материалах.

Предлагаемая статья ставит цель познакомить читателя с основными понятиями физики точечных дефектов в полупроводниках и с существующими представлениями о механизмах возникновения дефектов при различных активных воздействиях, в том числе и лазерном.

ТИПЫ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Собственными точечными дефектами в одноатомном кристалле являются вакансия – отсутствие атома в узле решетки – и междуузельный атом – лишний атом, внесенный в решетку (рис. 1). Указанные дефекты обозначаются в литературе буквами V и I от английских терминов *vacancy* и *interstitial* соответственно. Вакансия может быть как изолированной (дефект Шоттки), так и образовывать комплекс с атомом, расположенным в ближайшем междуузлии. Указанный комплекс называется парой Френкеля.

В кристалле, состоящем из атомов двух типов: А и В, число возможных собственных дефектов расширяется. Это вакансии в двух подрешетках V_A и V_B , междуузельные атомы I_A , I_B . В бинарных мате-

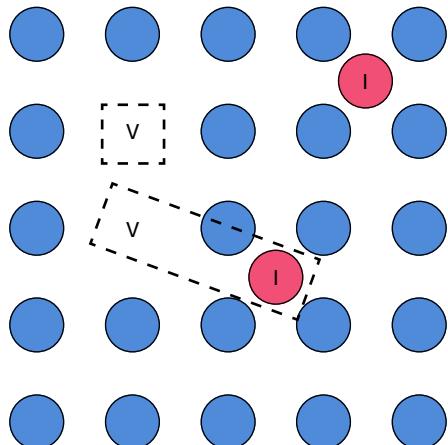


Рис. 1. Собственные дефекты в кристаллической решетке одноатомного кристалла. V – вакансия, I – междуузельный атом, $V-I$ – пара Френкеля

риалах появляется совершенно новый тип точечного дефекта – антиструктурный, представляющий собой атом А в подрешетке атомов В (A_B) или атом В в подрешетке атомов А (B_A) (рис. 2). Именно такой вид дефектов является одним из основных в полупроводниках A^3B^5 (GaAs, GaP и др.).

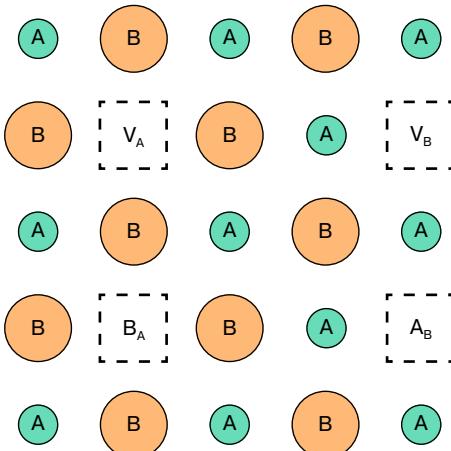


Рис. 2. Собственные дефекты в кристаллической решетке бинарного кристалла. V_A , V_B – вакансии в двух подрешетках, A_B , B_A – антиструктурные дефекты

При введении инородных атомов в кристалл возникают несобственные, так называемые примесные центры. Если инородный атом оказывается в узле, то это дефект замещения, если в междуузлии, то это атом внедрения.

При определенных условиях собственные точечные дефекты могут образовывать комплексы типа дивакансий V_2 , мультивакансий V_n , уже упоминавшиеся пары $V-I$, а также комплексы с атомами примеси. Так, например, в Ge и Si характерными дефектами являются комплексы вакансия – кислород и вакансия – элемент V группы, называемые в литературе А- и Е-центрами соответственно. В бинарных материалах, очевидно, спектр возможностей для образования комплексов существенно шире: это связанные вакансии в различных подрешетках $V_A V_B$, комбинации с антиструктурными дефектами $V_A B_A$, $A_B B_A$ и т.д.

ПРОЯВЛЕНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Энергетический спектр электронов в идеальном полупроводниковом кристалле представляет собой набор чередующихся зон, разделенных интервалами, в которых нет разрешенных для электронов уровней энергии (запрещенные зоны) (рис. 3, а). Наивысшая зона, уровни которой при $T = 0$ целиком заполнены, называется валентной, а следующая за ней пустая зона – зоной проводимости. На

рис. 3, б приведены именно эти две разрешенные зоны, разделенные интервалом E_g .

Любое отклонение от периодической структуры кристалла вызывает появление разрешенных уровней энергии в запрещенной зоне (E_1, E_2, E_3). Является ли уровень, соответствующий дефекту, заполненным электроном или пустым, зависит от положения уровня Ферми E_F в данном полупроводнике. Все электронные уровни, расположенные ниже E_F (E_2 и E_3 на рис. 3, б), заполнены, а расположенные выше E_F (E_1 на рис. 3, б) пусты. Следовательно, в зависимости от соотношения E_F и уровня дефекта его зарядовое состояние может изменяться. В простейшем случае дефект обладает только двумя зарядовыми состояниями. Если эти состояния определяются зарядами $+e$ и 0, то центр называется донорным, а в случае $-e$ и 0 – акцепторным. В нашем примере если центры с уровнями E_2 и E_3 – акцепторы, то они несут заряд $-e$.

Весьма важной характеристикой дефекта является положение энергетического уровня относительно края разрешенной зоны (E_C или E_V). Пусть E_1 – уровень донорного, а E_3 – уровень акцепторного центров и пусть выполняется условие

$$E_C - E_1 \ll kT, \quad E_3 - E_V \ll kT, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана. Тогда оба уровня называются мелкими. Это означает, что если существуют центры только одного типа, то они при температуре, соответствующей выполнению условия (1), будут полностью ионизованы (заряжены). То есть доноры полностью отдастут электроны в зону проводимости, а акцепторы захватят электроны из валентной зоны, оставив подвижные носители заряда – дырки. Именно введением дефектов с мелкими уровнями и осуществляется создание областей с электронной или дырочной проводимостью.

Как известно из школьного курса, для материалов группы A^{IV} (Ge и Si) такими дефектами являются атомы замещения III (акцепторы) и V (доноры) групп. Действительно, для германия энергетические зазоры между уровнями примесных центров и

соответствующими границами разрешенных зон составляют около 0,01 эВ, что существенно меньше значений kT при комнатной температуре (0,025 эВ). В материалах A³B⁵ донорами являются атомы замещения VI группы, а акцепторами – II группы. Интересно отметить, что примеси IV группы, например Si, могут выполнять обе роли в зависимости от того, в какой подрешетке они занимают узел.

Уровни, для которых условие (1) не выполняется, называют глубокими. Как правило, такие дефекты являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации носителей заряда. Процессы рекомбинации, как известно, определяют время восстановления термодинамического равновесия в электронной подсистеме полупроводника. Примером могут служить A-центр в Ge и Si и комплекс AsGa в арсениде галлия. Очевидно, что деление уровней дефектов на мелкие и глубокие до известной степени относительно, ибо соотношение (1) зависит от температуры и всегда можно выбрать столь низкое значение T , что оно нарушится.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Как уже отмечалось во введении, такие активные воздействия на полупроводники, как нагрев, деформация, радиация и др., ведут к формированию дефектов. Здесь мы уделим основное внимание термофлуктуационному и радиационному механизмам дефектообразования. Первичным продуктом при любом механизме является возникновение пары Френкеля. Конечный результат определяется возможностью перемещения (диффузии) компонент этой пары V и I по кристаллу и формирования устойчивых комплексов, в частности с примесными дефектами. Поэтому прежде всего мы остановимся на методах создания последних в процессе роста кристалла.

Что касается механических воздействий, то относительно небольшие деформации (в пределах выполнения закона Гука), не вызывая непосредственно возникновения точечных дефектов, влияют на условие реализации указанных выше двух механизмов, и мы проанализируем это влияние. При значительных деформациях в кристаллах формируются протяженные дефекты-дислокации. Обсуждение этих процессов выходит за рамки настоящей статьи.

1. Введение дефектов в процессе роста кристаллов

Процесс выращивания совершенных полупроводниковых кристаллов весьма сложен и требует применения высококачественного оборудования, обслуживаемого опытным персоналом. Любое незначительное отклонение от заданного режима ведет к неконтролируемому образованию точечных и протяженных дефектов. Будем считать, что указанные проблемы исключены и дефекты вводятся целенаправленно. Этот процесс называется легированием.

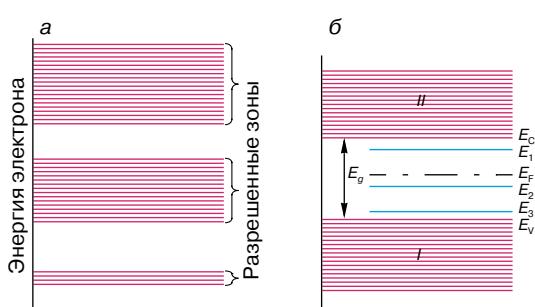


Рис. 3. Энергетический спектр электронов в идеальном (а) и дефектном (б) кристаллах: I – валентная зона, II – зона проводимости, E_C и E_V – края разрешенных зон

При этом преследуются, как правило, две цели: управление электропроводностью кристалла или рекомбинационными процессами в нем.

В первом случае, как отмечалось выше, необходимо ввести дефекты, обладающие мелкими уровнями. Для Ge и Si донорами служат атомы P, As, Sb, Bi, а акцепторами – B, Al, Ga, In, замещающие атом решетки в узле. В материалах A^3B^5 донорами будут атомы S, Se, Te, замещающие элемент B в узле, а акцепторами – атомы Be, Mg, Zn и Cd, замещающие элемент A в узле. Как уже отмечалось, элементы IV группы Ge, Si, Sn могут играть роль обоих типов примесей. В материалах $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{IV}$ электропроводность регулируется собственными дефектами, возникающими при отклонении состава кристалла от стехиометрического (дефицит атомов A или B).

Во втором случае вносятся атомы примеси, имеющие глубокие энергетические уровни. Они играют роль эффективных рекомбинационных центров и снижают время установления равновесия при введении избыточных электронов и дырок. Это бывает необходимо при создании быстродействующих полупроводниковых приборов. Такими дефектами являются примеси тяжелых и благородных металлов: Fe, Ni, Cr, Cu, Ag, Au и др.

Легирование в процессе роста кристалла осуществляется за счет введения в раствор или расплав, из которого формируется образец, необходимого количества атомов примеси. Собственные дефекты (ваканси и междуузельные атомы) в бинарном полупроводнике можно создавать выращивая кристалл при дефиците одной из компонент.

2. Термофлуктуационные дефекты

Если температуру идеального (бездефектного) кристалла повысить от абсолютного нуля до некоторого значения $T > 0$, то в нем возникнут собственные дефекты. Этот процесс проще представить с использованием конфигурационной диаграммы (рис. 4). Последняя представляет собой зависимость потенциальной энергии U некоторой области кристалла от обобщенной координаты Q , роль которой, в частности, может играть расстояние между двумя соседними атомами в решетке. Абсолютный минимум на кривой $U(Q)$ при $Q = Q_0$ соответствует положению обоих атомов в узлах решетки, а минимум при $Q = Q_1$ – смещению одного из атомов в ближайшее междуузелье. Таким образом, термофлуктуационное образование дефекта связано со случайной раскачкой тепловых колебаний атомов в некотором микроскопическом участке кристалла до достижения максимума на кривой $U(Q)$.

Разупорядочение кристалла при $T > 0$ энергетически выгодно, так как соответствует росту энтропии. Вероятности образования изолированных вакансий, междуузельных атомов, пар Френкеля и т.д. рассчитываются методами термодинамики. В про-

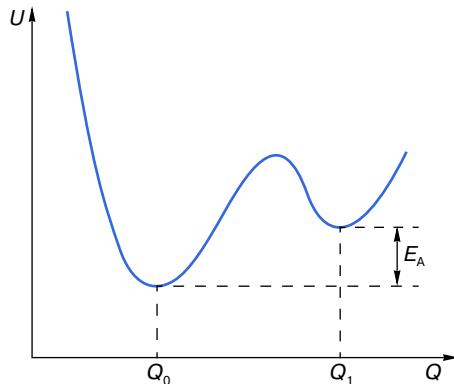


Рис. 4. Конфигурационная диаграмма, поясняющая термофлуктуационный механизм образования дефектов. Q_0 и Q_1 соответствуют регулярному и дефектному состояниям атомной конфигурации

стейшем случае одноатомного полупроводника концентрация изолированных вакансий

$$N_V = N_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2)$$

где N_0 – концентрация атомов в кристалле, E_A – энергия образования дефекта. Как видно из рис. 4, величина E_A представляет собой разность энергий $E_A = U(Q_1) - U(Q_0)$ в основном и дефектном состояниях. Значение E_A для различных полупроводников составляет 1–3 эВ. При комнатной температуре концентрация термофлуктуационных дефектов пренебрежимо мала: для $E_A = 2$ эВ, $T = 300$ К, $N_0 = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ концентрация вакансий $N_V = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$. Указанное значение находится далеко за пределами обнаружения существующими методами. Концентрация рассматриваемых дефектов становится значительной при температурах вблизи точки плавления кристалла $T_{\text{пл}}$. Однако при таких температурах, как правило, затруднены экспериментальные исследования. Поэтому для изучения термофлуктуационных дефектов обычно используют метод закалки: выдерживают образец при $T \approx T_{\text{пл}}$ и затем резко охлаждают. При этом значительная часть возникших при высокой температуре дефектов оказывается замороженной, то есть сохраняется достаточно долго. В обычных условиях удается реализовать скорости охлаждения образца $\Delta T / \Delta t \sim 10^4$ К/с. При использовании для нагрева поверхности кристалла короткого (10^{-11} – 10^{-8} с) лазерного импульса величины $\Delta T / \Delta t$ составляют 10^9 – 10^{10} К/с и более.

Очевидно, что дефекты, сформированные при закалке, являются неравновесными. Повысив температуру кристалла до некоторого значения T и медленно затем охлаждая его, можно устраниć закалочные дефекты. Такая операция независимо от причины возникновения дефектов называется отжигом. Подавляющее большинство дефектов

отжигаются в Ge и Si при температурах 600 и 900 К соответственно в течение 30–60 минут.

3. Радиационные дефекты

Радиационными дефектами называют более или менее устойчивые нарушения структуры кристалла, возникающие под действием корпускулярного или электромагнитного излучений.

Как уже отмечалось, первичными нарушениями структуры при любом механизме дефектообразования являются пары Френкеля. Обычно существует энергетический барьер, препятствующий аннигиляции вакансии и междуузельного атома, но он достаточно мал. Однако обе компоненты пары Френкеля или одна из них, как правило, весьма подвижны, и пара расходится. В результате взаимодействия с примесями, другими структурными дефектами формируются устойчивые комплексы, которые и определяют радиационное повреждение кристалла.

В общем случае присутствуют две возможности образования дефекта при воздействии излучения: прямое столкновение быстрой частицы с атомом решетки или более сложный процесс, связанный с возбуждением электронной подсистемы кристалла.

Рассмотрим первый случай. Очевидно, он реализуется для частиц, несущих заметный импульс, то есть для электронов, ионов и нейтронов. Кванты электромагнитного излучения, даже столь энергичные, как γ -кванты, непосредственно не смещают атомы из узлов решетки. Однако, передавая свою энергию электронам в ядерном фотоэффекте (до нескольких мегаэлектронвольт), они могут инициировать образование дефекта. При ударном механизме смещение атома происходит столь быстро, что его окружение не успевает перестроиться, причем процесс не идет по пути наименьших энергетических затрат. Это приводит к тому, что энергия E_d , которую необходимо передать атому решетки для его достоверного смещения из узла, в 4–5 раз превышает энергию термофлуктуационного образования дефекта. Обычно E_d составляет 10–20 эВ для различных материалов.

Энергию E_R , передаваемую атому решетки, можно рассчитать из законов сохранения импульса и энергии, предполагая удар абсолютно упругим. Значение E_R будет максимальным при центральном столкновении, и для нерелятивистских частиц (ионы и нейтроны)

$$E_R^{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}E, \quad (3)$$

где M_1 и M_2 – массы налетающей частицы и атома решетки соответственно, E – энергия частицы, атом решетки считается покоящимся.

Если $E_R > E_d$, то происходит образование дефекта. Энергия, переданная атому решетки, может быть

значительной ($E_R \gg E_d$), и смещенный атом при своем движении в кристалле выбивает новые атомы из узлов. Те, в свою очередь, также получают достаточную энергию для образования дефектов. Таким образом развивается каскад смещений, и в простейшей модели полное число смещенных атомов

$$N_d = \frac{E_R}{2E_d}, \quad (4)$$

где под E_R подразумевается энергия, переданная быстрой частицей первичному атому в каскаде.

Очевидно, знание величины E_d принципиально важно для оценки радиационной стойкости того или иного материала. Определению значений E_d для различных кристаллов посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований. В опытах, как правило, используют моноэнергетические пучки электронов. Выбор в качестве частиц электронов обусловлен как относительной простотой конструкций ускорителей для них, так и тем, что, попадая в кристалл, они не изменяют его химического состава (в отличие от ионов). Появление дефектов регистрируется по изменению каких-либо электрофизических, оптических или иных характеристик полупроводника. Энергию электронов плавно увеличивают до значения E_{\min} , при котором фиксируется первое изменение указанных параметров. Считается, что это соответствует условию $E_R = E_d$. Отсюда легко рассчитать величину E_d . Поскольку значения E_{\min} обычно имеют порядок 1 МэВ и скорость электронов близка к скорости света в вакууме c , то вместо (3) необходимо использовать релятивистское соотношение

$$E_d = \frac{2E_{\min}[E_{\min} + m_e c^2]}{M_2 c^2}, \quad (5)$$

где m_e – масса покоящегося электрона.

Первые эксперименты по определению величины E_d с помощью описанной методики привели к довольно неожиданному результату: хотя порог возрастаания концентрации дефектов вблизи $E = E_{\min}$ был достаточно резким, тем не менее структурные нарушения возникали и при $E \ll E_{\min}$. Впоследствии генерация дефектов в твердых телах была обнаружена для случаев рентгеновского ($E \sim 20$ кэВ) и даже ультрафиолетового излучения. Поскольку все такие частицы неспособны непосредственно сместить атом из узла решетки, то соответствующие механизмы образования дефектов называют допороговыми.

При воздействии частиц допороговых энергий первоначальным процессом является возбуждение электронной подсистемы кристалла. При этом происходит изменение формы конфигурационных кривых $U(Q)$, в частности возможно значительное снижение барьера для перехода атома из узла в нерегулярное положение.

Из общих соображений можно сформулировать некоторые условия, необходимые для реализации такого механизма. Во-первых, электронное возбуждение должно быть локализовано в микроскопическом масштабе, то есть вблизи рассматриваемого атома. В полупроводниках это возможно либо на уже существующем дефекте (при возбуждении валентных электронов), либо за счет многократной ионизации глубоких оболочек атома решетки (воздействие быстрых электронов, рентгеновских лучей). Во-вторых, период существования электронного возбуждения $\tau_{\text{в}}$ должен быть больше времени, необходимого для смещения атома из узла решетки $\tau_{\text{см}}$. Последнее имеет порядок периода тепловых колебаний в кристалле ($\sim 10^{-13}$ с). Наконец необходимо, чтобы энергия, передаваемая атому $E_{\text{в}}$, была достаточной для существенного роста вероятности его выхода из узла, то есть $E_{\text{в}} \sim E_{\text{A}}$. Вопросы допорового дефектообразования обсуждаются в литературе с 1954 года, выдвинуты определенные модели, но разработка теорий этих процессов еще далека от завершения. Все предлагаемые схемы можно разделить на два класса в зависимости от состояния микроскопической области, предшествующего образованию дефекта: механизмы с электростатической неустойчивостью и механизмы с электронно-колебательной неустойчивостью.

Электростатические механизмы создания дефектов реализуются, когда энергия взаимодействия заряженных электронных возбуждений с другими зарядами, диполями заметно превышает энергии иных взаимодействий в кристалле. Схему действия такого механизма легко понять на примере ионного кристалла (рис. 5). В результате двукратной ионизации аниона в центре рисунка создается ситуация, когда этот ион оказывается окруженным шестью ионами с зарядами того же знака. За счет кулоновского отталкивания анион смещается из узла решетки и формируется френкелевская пара. В ковалентном кристалле аналогичная ситуация реализуется при многократной ионизации атома решетки, расположенного вблизи положительно заряженного атома примеси (рис. 6). Следует отметить, что для выполнения условия $\tau_{\text{в}} > \tau_{\text{см}}$ необходима многократная ионизация глубоких оболочек атома, ибо время существования состояния атома с двумя удаленными валентными электронами крайне мало: $\sim 10^{-16}$ с $\ll \tau_{\text{см}}$. Обсуждаемый механизм можно проиллюстрировать соответствующей конфигурационной диаграммой (рис. 7). При двукратной ионизации атома (процесс 1–2) конфигурация описывается кривой III и переход атома в междуузлие в нашем примере происходит без барьера (процесс 2–3). Затем при снятии электронного возбуждения (процесс 3–4) атомная конфигурация оказывается в де-

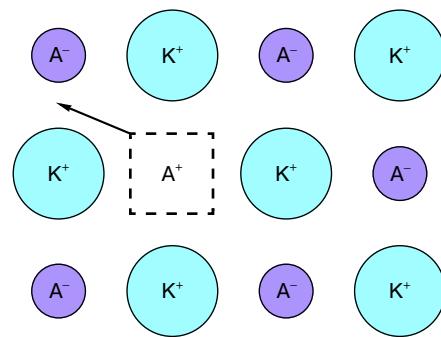


Рис. 5. Образование дефекта в ионном кристалле при многократной ионизации аниона

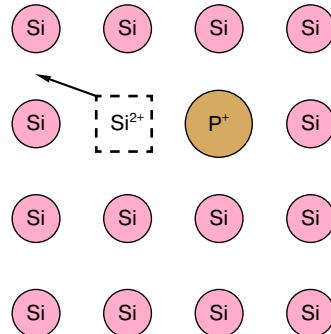


Рис. 6. Образование дефекта в ковалентном кристалле при многократной ионизации атома решетки, расположенного вблизи заряженного донора

фектном состоянии. Расчет скорости образования дефектов приводит к выражению

$$\frac{dN_d}{dt} \sim \exp\left(-\frac{\tau_{\text{см}}}{\tau_{\text{в}}}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{см}} - E_{\text{в}}}{kT}\right), \quad (6)$$

где $E_{\text{в}} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$ – энергия кулоновского отталкивания донора (q_1) и ионизованного атома (q_2), $E_{\text{см}}$ – энергетический барьер для перехода в дефектное состояние. При выполнении условия $E_{\text{см}} - E_{\text{в}} \leq 0$ процесс образования дефекта реализуется без участия термической флуктуации (пример на рис. 7).

При электронно-колебательном механизме генерации дефектов электронное возбуждение трансформируется в сильное колебательное возбуждение микроскопической атомной конфигурации, то есть как бы в локальный сильный нагрев. Такие процессы в полупроводниках происходят при безызлучательной рекомбинации носителей заряда на дефектах с глубокими энергетическими уровнями и в значительной степени аналогичны фотохимическим реакциям в многоатомных молекулах. Пояснить детали электронно-колебательного механизма можно рассмотрев конфигурационную диаграмму для

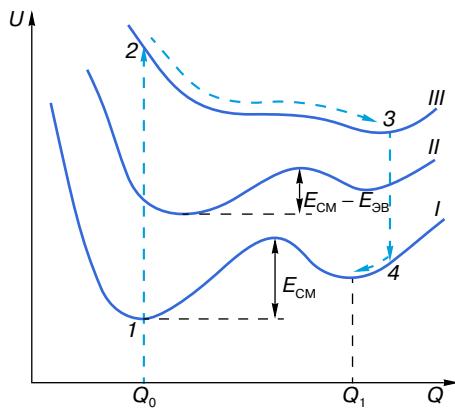


Рис. 7. Конфигурационная диаграмма, поясняющая электростатический механизм формирования дефектов. Состояния атомной конфигурации: I – основное, II – однократно и III – двукратно ионизованные

некоторой атомной конфигурации, включающей центр безызлучательной рекомбинации (рис. 8).

Захват электрона из зоны проводимости полупроводника на указанный центр соответствует переходу от кривой I к кривой II (процесс 1–2) и перестройке конфигурации в положение с координатой Q_2 . Последующий захват дырки (процесс 3–4) соответствует потенциалу I, но атомная система оказывается колебательно-возбужденной. Дополнительная энергия для преодоления потенциального барьера E_{cm} и перехода в состояние с координатой Q_1 может быть сообщена атомной конфигурации за счет тепловой флуктуации. При $E_{\text{cm}} - E_{\text{eb}} \leq 0$ процесс идет атермическим путем. Расчет для алмазоподобных полупроводников приводит к соотношению для скорости генерации дефектов

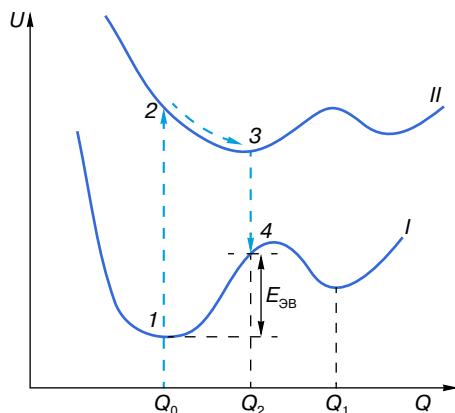


Рис. 8. Конфигурационная диаграмма, иллюстрирующая электронно-колебательный механизм формирования дефектов. Состояния атомной конфигурации: I – основное, II – электронно-возбужденное

$$\frac{dN_d}{dt} \sim R \exp\left(-\frac{E_{\text{cm}} - E_{\text{eb}}}{kT}\right), \quad (7)$$

где R – темп рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Электронно-колебательный механизм, по-видимому, является определяющим также при возбуждении электронной подсистемы полупроводника и за счет инжекции носителей заряда в ($p-n$)-переходе. Именно такими причинами многие исследователи объясняют деградацию полупроводниковых лазеров.

4. Дефектообразование в полупроводниках при импульсном лазерном облучении

Лазерное облучение кристаллов также является радиационным воздействием. В отличие от случая высокоэнергетических частиц (быстрых ионов и электронов, γ - и рентгеновских квантов) энергия одного кванта относительно мала ($h\nu \approx 1-4$ эВ). Однако интенсивность излучения может быть весьма высокой (до 10^9 Вт/см² и более), поэтому помимо электронного возбуждения, вызываемого световыми импульсами, необходимо учитывать и значительный нагрев поверхности облучаемого полупроводника. Если плотность энергии лазерного импульса W превышает определенный порог $W_{\text{пл}}$, поверхностный слой образца испытывает фазовый переход плавления.

Основными причинами генерации дефектов при наличии жидкой фазы являются диффузия неконтролируемых примесей с поверхности образца в расплавленный слой, а также нарушение стехиометрического состава этого слоя за счет интенсивного испарения одной из компонент в случае полупроводников сложного состава (A^3B^5 , A^2B^6).

Существенно более интересными с физической точки зрения являются процессы генерации точечных дефектов при облучении лазерными импульсами допороговых энергий ($W < W_{\text{пл}}$). В отличие от рассмотренных выше случаев термофлуктуационного и радиационного механизмов при лазерном воздействии одновременно действует ряд факторов. Мы будем анализировать случай, когда реализуется фундаментальное поглощение световых квантов, то есть $h\nu > E_g$, и пусть длительность импульса составляет 10–30 нс. Это типичные условия проведения экспериментов по лазерному облучению полупроводников с использованием твердотельных рубинового ($h\nu = 1,8$ эВ) или неодимового ($h\nu = 1,17$; 2,34 эВ), а также газового эксимерного ($h\nu = 4,0$ эВ и более) оптических квантовых генераторов.

Многочисленные эксперименты, выполненные на Ge, Si, GaAs, GaP и других материалах, свидетельствуют о том, что в условиях допороговых энергий лазерного импульса ($W < W_{\text{пл}}$) возникают точечные дефекты. Подробное рассмотрение всех дефектообразующих факторов такого воздействия позволило

выделить наиболее существенные из них: электронное возбуждение, деформация и тепло, поэтому соответствующая модель получила название электронно-деформационно-тепловой (ЭДТ) модели.

Итак, за один импульс наносекундной длительности генерируются электронно-дырочные пары с концентрацией до 10^{20} см^{-3} . В последующих процессах безызлучательной рекомбинации на центрах возможна реализация механизма снижения энергии образования новых дефектов, рассмотренного в предыдущем разделе.

Основное тепловыделение при лазерном воздействии происходит при термализации неравновесных носителей и решетки кристалла. Характерное время этого процесса $\sim 10^{-12} \text{ с}$, то есть для наносекундных импульсов передача энергии от электронно-дырочной плазмы решетке происходит практически мгновенно в слое толщиной порядка глубины поглощения света. Далее за счет диффузии тепло распространяется на расстояние $\sim 1-2 \text{ мкм}$.

Наконец, оба эффекта — электронное возбуждение и нагрев — вызывают деформацию поверхностного слоя. Действительно, увеличение концентрации свободных носителей заряда ведет в зависимости от структуры энергетических зон кристалла к увеличению (Ge, GaAs) или уменьшению (Si, GaP) межатомного расстояния a . Это известный фотострикционный эффект. Повышение температуры всегда обусловливает рост a . При лазерных уровнях облучения деформации весьма велики: $\Delta a/a$ достигает нескольких процентов. Для большинства твердых тел энергии образования как термофлуктуационных, так и радиационных дефектов E_A и E_d падают при расширении решетки на величину $E_{\text{деф}}$.

С учетом одновременного действия перечисленных трех факторов энергия дефектообразования перенормируется:

$$E = E_{\text{см}} - E_{\text{эв}} - E_{\text{деф}}. \quad (8)$$

Процесс формирования дефектов, очевидно, носит закалочный характер. В пренебрежении возможным отжигом части дефектов в процессе остывания образца (скорость остывания $\sim 10^9 \text{ К/с}$) стационарная концентрация центров после серии импульсов может быть представлена в виде

$$N_d \sim \exp \left[-\frac{E_{\text{см}} - E_{\text{эв}} - E_{\text{деф}}}{k(T + \Delta T)} \right], \quad (9)$$

где ΔT — лазерный нагрев.

В простейшем случае не зависящих от температуры теплофизических и оптических параметров полупроводника величины $E_{\text{деф}}$ и ΔT оказываются пропорциональными плотности энергии лазерного

импульса W и выражение (9) может быть приведено к виду, удобному для сравнения с экспериментом:

$$\ln N_d = \ln C_1 + \frac{\left[-\frac{E_{\text{см}} - E_{\text{эв}}}{kT_0} + \frac{C_2 W}{T_0} \right]}{1 + \frac{C_3 W}{T_0}}, \quad (10)$$

где C_1, C_2, C_3 — константы.

Экспериментальные зависимости для Ge и GaAs хорошо описывались формулой (10) при одном подгоночном параметре $E_{\text{см}} - E_{\text{эв}}$. Эта величина оказалась равной 0,1–0,2 эВ, что существенно ниже энергии E_A при чисто тепловой генерации дефектов (см. раздел 2). Это, очевидно, свидетельствует в пользу определяющей роли электронного возбуждения кристалла при лазероиндцированном образовании дефектов.

Дальнейшее развитие ЭДТ-теории предсказывает явление пространственной самоорганизации дефектов в периодические структуры, и это явление действительно было обнаружено экспериментально. Однако подробное его обсуждение выходит за рамки настоящей статьи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы показали, что микроскопические структурные нарушения в кристалле — точечные дефекты — в значительной степени определяют его электрофизические, оптические и другие характеристики. Основными путями генерации дефектов являются термофлуктуационный и радиационный, причем в последнем случае различают надпороговые и допороговые процессы. При лазерном воздействии на поверхность полупроводника одновременно действуют электронный, деформационный и тепловой факторы. При определенных условиях дефекты образуют пространственно-периодические структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болтакс Б.Н. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
2. Вавилов В.С., Кив А.Е., Нязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
3. Клингер М.И., Лущик Ч.Б., Машовец Т.В. и др. // Успехи физ. наук. 1985. Т. 147, № 3. С. 552.
4. Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1995. № 6. С. 5–34.

* * *

Павел Константинович Кашкаров, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ. Области научных интересов — дефектообразование в полупроводниках при ионном и лазерном воздействии, электронные процессы вnanoструктурах. Автор и соавтор более 150 научных публикаций.