

Ф. б. 1
620

ISSN 0136-3549
0320-3395

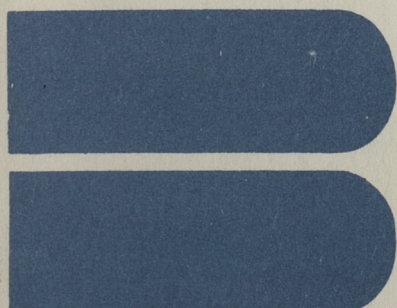
TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

620

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
ИНСТИТУТА

ТПИ
'86

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ



620

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРП
'86

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 621.3.048+546.621.51



●

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ

Полупроводниковые материалы У11

Таллин 1986

С о д е р ж а н и е

I.	П.Л. Куук. Физико-химический анализ несовершенных полупроводниковых кристаллов	3
2.	Ю.И. Крусток, Я.Э. Мядассон, М.Э. Алтосаар. Природа красной полосы люминесценции в CdS: Ag: Cl..	23
3.	Т.В. Руус. Изменение интенсивности рентгенолюминесценции в процессе окрашивания содалитов.....	31
4.	Х.А. Аарна, Р.Й. Манкин, Э.К. Рейтер. Перераспределение вещества в поле внешних сил.....	39
5.	Х.А. Аарна, Э.К. Рейтер. Исследование миграции примеси меди в монокристаллах сульфида кадмия....	43
6.	М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов, М.И. Сейлентхал. Электрофизические свойства тонкопленочных барьеров Шоттки на основе сульфида кадмия, изготовленного методом химической пульверизации.....	49
7.	Х.Э. Валласте, Э.Я. Мелликов, Т.А. Тувике, Ы.В. Палмре. Измерение СВЧ фотопроводимости в материалах с высокой проводимостью.....	57
8.	В.П. Бендер, В.А. Веймер, А.Л. Мере, А.Д. Ронинсон, А.Э. Силас. Влияние механических напряжений на поверхностную и объемную проводимости некоторых диэлектриков.....	65
9.	А.А. Гаврилов. Установка для многократного анодного окисления полупроводников.....	73
10.	А.А. Паат. Применение в ТПИ растрового электронного микроскопа в материаловедении.....	79
II.	Б.Л. Мейлер. Изменение параметров интегральных схем при анализе в растровом электронном микроскопе.....	85

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Труды ТПИ № 620

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Полупроводниковые материалы У11

На русском языке

Редактор: Э. Рузалеп

Тех. редактор: В. Ранник

Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 27.11.85

Подписано к печати 17.11.86

МВ-09631

Формат 80x90/16. Печ. л. 5,75+0,5. Уч.-изд. л. 5,0

Тираж 400

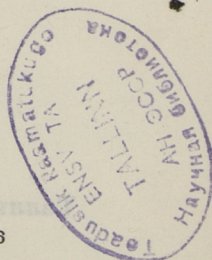
Зак. № 520

Цена 75 коп.

Таллинский политехнический институт,

200108 Таллин, Эхитагате тее, 5

Ротапринт ТПИ, 200006 Таллин, ул. Коскла, 2/9



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕСОВЕРШЕННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

Интенсивное развитие электронной техники, в частности, оптоэлектроники, самым непосредственным образом связано с новейшими достижениями в полупроводниковой технологии [1]. Последние, в свою очередь, основаны на фундаментальных исследованиях по схеме синтез - дефектный состав - свойство полупроводниковых материалов. Основным элементом в этой цепи являются дефекты кристаллической решетки [2] и в первую очередь, точечные дефекты [3-6]. Точечные дефекты, с одной стороны, связаны с синтезом материала - условия получения материала определяют состав и распределение точечных дефектов; с другой стороны - со структурно-чувствительными, в особенности с оптоэлектронными (люминесценция, фотопроводимость и т.д.) свойствами, поскольку локальные состояния дефектов (уровни рекомбинации и прилипания) контролируют электронные процессы, ответственные за эти свойства [6-8].

Концепция точечных дефектов была развита в 1920-1930 годах Я. Френкелем, К. Вагнером, В. Шоттки. Точечные дефекты в кристалле могут быть рассмотрены как разбавленный раствор дефектов в матрице, к этой системе применим математический аппарат, напоминающий хорошо разработанный аппарат классической физической химии растворов [5]. Придавая точечным дефектам определенные символы, процессы их образования могут быть представлены в виде обычных химических реакций с присущими для них термодинамическими (энтальпия) и кинетическими (энергия активации) характеристиками. Поскольку, однако, компонентами реакций являются не химические элементы или соединения, а дефекты, то эти реакции получили название "квазихимические реакции" (КХР), а наука,

ими занимающаяся, — "квазихимия". Первый практический метод исследования КХР был создан в 1950-х годах голландскими физико-химиками во главе с Ф. Крегером — графический метод Крегера-Броуэра, который базируется на измерении высокотемпературной проводимости (или эффекта Холла), а также коэффициента химической диффузии в зависимости от температуры (1000–1400 К) и давления паров компонента соединения [9]. С тех пор проведены подробные исследования высокотемпературного дефектного состава и соответствующих КХР во многих полупроводниковых соединениях, см., например, [9–15]. Выяснена природа доминирующих высокотемпературных дефектов, связь их с высокотемпературной проводимостью и химической диффузией, с одной стороны, и с условиями приготовления материала, с другой стороны, в случае "чистых" или легированных одной примесью полупроводниковых кристаллов. Однако небольшой удельный объем экспериментальной информации (в расчете на один тип идентифицируемых дефектов) не позволяет методом Крегера-Броуэра получить достоверные данные о дефектной структуре сложнолегированных кристаллов (легированных двумя или более примесями). Именно такие полупроводниковые структуры представляют наибольший интерес как материалы электронной техники [16–18]. Для увеличения удельного объема экспериментальной информации квазихимического анализа были наряду с данными высокотемпературной проводимости привлечены еще данные растворимости примесей в матрице и развита методика совместной интерпретации этих данных [19–21], что позволило выяснить более детально картину преобладающих дефектов в примесных полупроводниковых кристаллах [19].

Однако с точки зрения оптоэлектронных свойств квазихимический анализ высокотемпературных дефектов нуждается в существенном пополнении. Это по двум причинам: 1) при высоких температурах оптоэлектронные свойства погашены; 2) с переходом к температурам использования материала (комнатные или ниже) высокотемпературный равновесный дефектный состав претерпевает значительные изменения. Поэтому вышеотмеченные исследования носили в основном общепознавательный характер (сбор термодинамических параметров КХР), мало способствующий решению насущных задач полупроводниковой электроники — создать высококачественные полупроводниковые элементы с заданным набором параметров.

Логический шаг в этом направлении был сделан во второй половине 1970-х годов автором с сотрудниками [6-8, 22-35], выбравшими в качестве исходной экспериментальной информации квазихимического анализа низкотемпературные структурно-чувствительные свойства — люминесценцию, фотопроводимость, темновую проводимость. Объектами исследования были использованы широкозонные соединения $A^{IV}B^{VI}$ ($ZnS, ZnSe, CdS, CdSe$), обладающие широким диапазоном изменения оптоэлектронных свойств. Проведенные за последние 30 лет физические исследования люминесценции, фотопроводимости и др. свойств полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ выявили довольно детальную физическую картину центров рекомбинации, однако дали мало информации о химической природе и процессах образования этих центров, см., например, [36]. Положение резко изменится, если разложить физические характеристики по осям химической предыстории образца — температура термообработки, давление паров компонента, концентрация введенных примесей, режим охлаждения и т.д. Одним из физических параметров была выбрана интенсивность спектральных полос свечения Φ_i (i -индекс полосы) фотолюминесценции (ФЛ), измеренной при 293, 77 и 4,2 К. Применяв математический аппарат квазихимии к процессам генерации и рекомбинации электронов и дырок, были выведены корреляционные соотношения, связывающие Φ_i с концентрациями центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, роль которых играют низкотемпературные "замороженные" точечные дефекты [22-24, 28].

Таким образом, в физической химии твердого тела (полупроводников) сложилась следующая ситуация: высокотемпературные равновесные дефекты связаны корреляционными соотношениями с условиями приготовления материала, низкотемпературные "замороженные" дефекты — с оптоэлектронными свойствами. Для замыкания цепи: препаративные условия (ПУ) — высокотемпературные дефекты (ВГД) — низкотемпературные дефекты (НГД) — оптоэлектронные свойства (ОЭС), осталось установить корреляцию между НГД и ВГД. В случае "мгновенного" охлаждения, когда общие концентрации дефектов в процессе охлаждения не изменяются (изменяется только зарядовое состояние дефектов), это описано в [21-24]. В случае же охлаждения с конечной скоростью низкотемпературный дефектный состав при данном высокотемпературном дефектном составе контролируется кине-

тикой КХР в процессе охлаждения. Для нахождения соответствующей корреляционной связи ВТД - НТД необходимо решить систему дифференциальных уравнений, содержащих в качестве параметров кинетические характеристики КХР (аналитические решения возможны только при частных, весьма упрощенных случаях, здесь ситуация во многом аналогична с уравнениями цепных реакций, см., например, [37]). Поэтому первым этапом здесь является составление банка кинетических характеристик, в частности, энергии активации, КХР. Во многих случаях лимитирующей стадией КХР является диффузия. Методами релаксации высокотемпературной проводимости [31, 32, 38-41], меченых атомов [42-44], скорости роста пленки [45, 46], отражения ядер $^4\text{He}^+$ [47, 48] и др. определены коэффициенты диффузии компонентов и некоторых примесей в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ в условиях высоких температур 1000-1300 К. Предложенные в [28] методом изохронного отжига полос свечения ФЛ определены кинетические характеристики ряда КХР в области "размораживания" процессов дефектообразования (400-700 К) в сульфиде и селениде кадмия [26, 30]. Однако собранных к настоящему времени кинетических характеристик КХР пока еще недостаточно для установления математической связи низко- и высокотемпературных дефектов в случае охлаждения с конечной скоростью.

Таким образом, впервые удалось аналитически связать оптоэлектронные свойства закаленных ("мгновенно" охлажденных) образцов с препаративными условиями [6-8, 22, 24]. Далее было показано, что при определенных условиях приготовления материала (преобладание концентрации одной из активирующих примесей) и физического эксперимента (высокая интенсивность возбуждения) графики зависимости физического параметра Φ от параметров химической предыстории образца в двойном логарифмическом масштабе могут быть легко аппроксимированы прямыми участками с определенным наклоном, см., рис. 1-4. То же относится и к низкотемпературной проводимости, см. рис. 5 и 6. Эти графики аналогичны графикам зависимости высокотемпературной проводимости (концентрации свободных электронов) от давления паров компонента и температуры, см. рис. 7 и 8. Точно так же наклоны графиков низкотемпературный физический параметр - параметр химической предыстории образца, которые мы будем называть квазихимиче-

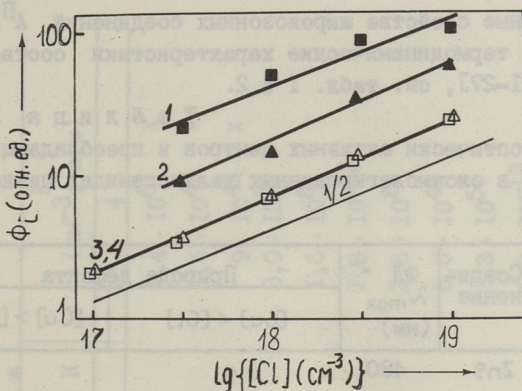


Рис. 1. Зависимость интенсивности полос ФЛ сульфида кадмия от концентрации хлора $[Cl]$: 1 и 3 - γ -полоса ФЛ ($\lambda_{\max} = 1080$ нм); 2 и 4 - κ -полоса ФЛ ($\lambda_{\max} = 780$ нм). 1 и 2 - $[Cu] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 3 и 4 - $[Cu] = 3,10^{19} \text{ см}^{-3}$ [22].

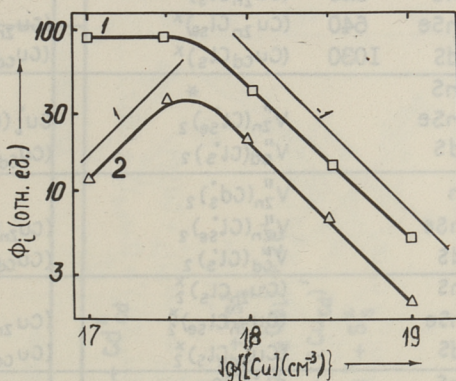


Рис. 2. Зависимость интенсивности полос ФЛ сульфида кадмия от $[Cu]$ при $[Cl] = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. 1 - γ -полоса ФЛ; 2 - κ -полоса ФЛ [22].

скими коэффициентами точечных дефектов [21], несут в себе непосредственную информацию о химической природе точечных дефектов и термодинамических характеристиках соответствующих КХР [6]. Анализом этих графиков (типа рис. 1-6), развитыми в [22-24, 34, 35], методами теории квазихимических приближений установлены природа основных центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, ответственных за

оптоэлектронные свойства широкозонных соединений $A^{IV}B^{VI}$, а также схема и термодинамические характеристики соответствующих КХР [21-27], см. табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Природа оптически активных центров и преобладающих дефектов в сложнелегированных халькогенидах цинка и кадмия

Центр (дефект)	Соединение	ФЛ λ_{max} (нм)	Природа дефекта	
			[Cu] < [Cl]	[Cu] > [Cl]
к-центр (СА-центр)	ZnS	480	*	*
	ZnSe	610	*	*
	CdS	730	$V_{Cd}'' Cl_s'$	$V_{Cd}'' Cl_s'$
к-центр	ZnS	440	$(Cu_{Zn}^i)_2$; $(Cu_{Zn}Cu_i)^x$	*
	ZnSe	540	$(Cu_{Zn}^i)_2$; $(Cu_{Zn}Cu_i)^x$	$(Cu_{Zn}^i)_2$
	CdS	780	$(Cu_{Cd}^i)_2$	$(Cu_{Cd}^i)_2$
r-центр	ZnS	520	$(Cu_{Zn}Cl_s)^x$	*
	ZnSe	640	$(Cu_{Zn}Cl_{se})^x$	$(Cu_{Zn}Cl_{se})^x$
	CdS	1030	$(Cu_{Cd}Cl_s)^x$	$(Cu_{Cd}Cl_s)^x$
S-центр	ZnS		*	*
	ZnSe		$V_{Zn}'' (Cl_{se}^i)_2$	$Cu_i^i (Cu_{Zn}Cu_i)^x_2$
	CdS		$V_{Cd}'' (Cl_s^i)_2$	$(Cu_{Cd}Cl_i^i)^x_2$
Преобладающий дефект хлора	Zn		$V_{Zn}'' (Cd_s^i)_2$	*
	ZnSe		$V_{Zn}'' (Cl_{se}^i)_2$	$(Cu_{Zn}Cl_{se})^x_2$
	CdS		$V_{Cd}'' (Cl_s^i)_2$	$(Cu_{Cd}Cl_s)^x_2$
Преобладающий дефект меди	ZnS		$(Cu_{Zn}Cl_s)^x_2$	*
	ZnSe		$(Cu_{Zn}Cl_{se})^x_2$	$(Cu_{Zn}Cu_i)^x_2$
	CdS		$(Cu_{Cd}Cl_s)^x_2$	$(Cu_{Cd}Cu_i)^x_2$
Преобладающий " + " дефект	ZnS		Cl_s^i ; Cu_i	*
	ZnSe		Cl_{se}^i	h^i
	CdS		Cl_s^i	Cl_s^i
Преобладающий " - " дефект	ZnS		Cu_{Zn}^i ; $(V_{Zn}Cl_s)'$	*
	ZnSe		e'	Cu_{Zn}^i
	CdS		e' ; $(V_{Cd}Cl_s)'$	Cu_{Cd}^i

Примечание: ФЛ - фотолуминесценция

* - природа дефекта в настоящей работе не устанавливалась

Энтальпия и предэкспоненциальные множители КХРД в сульфиде (I - 20) и селениде (21 - 24) кадмия

№ п/п	К Х Р Д	ΔH (эВ) при 1270 К		K ₀ (см ⁻³ ; атм)
		3	4	
I				
I	$Cd(\Gamma) \rightleftharpoons V_S^{\bullet\bullet} + 2e' + Cd^x_{Cd}$	2,04 ± 0,09	2,4 · 10 ⁶¹	x
2	$0 \rightleftharpoons V_S^{\bullet\bullet} + V_{Cd}^{\bullet\bullet}$	4,09 ± 0,13	1,6 · 10 ⁴⁷	x
3	$0 \rightleftharpoons e' + h^{\bullet}$	1,96 ± 0,11	9 · 10 ⁴³	x
4	$2Cu_2S \rightleftharpoons (Cu_{Cd}Cu_i)_2^x + 2S^x$	0,94 ± 0,06	3,0 · 10 ²⁴	
5	$(Cu_{Cd}Cu_i)_2^x \rightleftharpoons 2(Cu_{Cd}Cu_i)^{\bullet} + 2e'$	3,06 ± 0,21	1,6 · 10 ⁶⁵	
6	$(Cu_{Cd}Cu_i)^{\bullet} + V_{Cd}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons (2Cu_{Cd})'$	-2,45 ± 0,12	1,8 · 10 ⁻²³	
7	$Ag_2S \rightleftharpoons (Ag_{Cd}Ag_i)^x + S^x$	0,80 ± 0,07	1,6 · 10 ²³	
8	$Ag \rightleftharpoons Ag_i + e'$	1,44 ± 0,12	6,0 · 10 ⁴²	
9	$Ag'_{Cd} \rightleftharpoons Ag_i + V_{Cd}^{\bullet\bullet}$	1,50 ± 0,10	3,3 · 10 ⁵²	
10	$2(Cu_{Cd}Cl_3)^x \rightleftharpoons (Cu_{Cd}Cl_3)_2^x$	0,70 ± 0,11	5,0 · 10 ⁻¹³	
II	$V_{Cd}^{\bullet\bullet}(Cl_3)_2 + Cu'_{Cd} \rightleftharpoons Cl_3^{\bullet} + V_{Cd}^{\bullet\bullet} Cl_3^{\bullet}$	0,17 ± 0,06	1,1 · 10 ⁷	
12	$(Cu_{Cd}Cl_3)^x \rightleftharpoons Cu_i^{\bullet} + V_{Cd}^{\bullet\bullet} Cl_3^{\bullet}$	1,08 ± 0,12	3,1 · 10 ⁸	
13	$(Cu_{Cd})_2^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons 2Cu'_{Cd}$	1,03 ± 0,13	6,3 · 10 ¹²	

Продолжение табл. 2

I	2	3	4
I4	$(Cu_{cd}Cu_i)_2^x \rightleftharpoons 2(Cu_{cd}Cu_i)^x$	1,12 ± 0,14	2 · 10 ¹²
I5	$V_{cd}''(Cl_s)_2 \rightleftharpoons V_{cd}''Cl_s + Cl_s$	0,75 ± 0,08	1,5 · 10 ¹¹
I6	$Cu_{cd}'Cu_i \rightleftharpoons Cu_{cd}^x Cu_i + e'$	0,97 ± 0,10	2,8 · 10 ²⁶
I7	$Cu_{cd}' \rightleftharpoons V_{cd}'' + Cu_i$	1,5 ± 0,2	
I8	$Cu + Cd_{cd}^x \rightleftharpoons 1/2(Cu_{cd}Cu_i)^x + Cd(\Gamma)$	1,4 ± 0,2	
I9	$CdCl_2(\kappa) \rightleftharpoons V_{cd}''(Cl_s)_2 + Cd_{cd}^x$	0,32 ± 0,04	4 · 10 ²⁰
20	$(CdCl_2 + Cu_2S)(\kappa) \rightleftharpoons 2(Cu_{cd}Cl_s)^x + Cd_{cd}^x + S^x$	0,54 ± 0,06	
21	$V_{se}'' + 2e' + Cd_{cd}^x \rightleftharpoons Cd(\Gamma)$	-1,86 ± 0,13 x	
22	$(Cu_{cd}Cu_i)_2^x \rightleftharpoons 2(Cu_{cd}Cu_i)^{\cdot} + 2e'$	3,8 ± 0,4	
23	$(Cu_{cd}Cu_i)^{\cdot} + 2e' + Cd_{cd}^x \rightleftharpoons (Cu_{cd}')_2 + Cd(\Gamma)$	-1,8 ± 0,2	
24	$(Cu_{cd}Cu_i)^x + Cd_{cd}^x \rightleftharpoons (Cu_{cd}Cu_i)^{\cdot} + (Cu_{cd}')_2 + Cd(\Gamma)$	1,9 ± 0,2	

x Имеется аналог в литературе

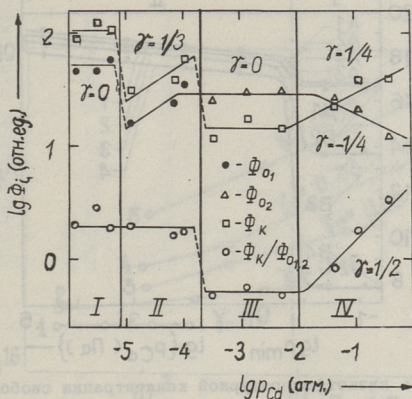


Рис. 3. Зависимость интенсивности полос ФЛ сульфида кадмия, легированного серебром, от давления паров кадмия. γ - показатель степени в зависимости Φ от p_{Cd} [49].

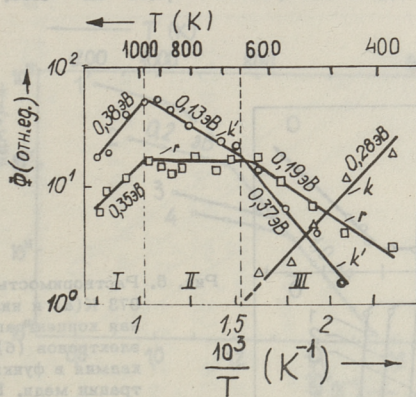


Рис. 4. Зависимость интенсивности полос ФЛ сульфида кадмия, легированного медью, $[Cu] = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, от температуры закалки. \square - r-полоса ФЛ; Δ - k-полоса ФЛ; \circ - k-полоса ФЛ ("самоактивированное" свечение с $\lambda_{max} = 730 \text{ нм}$) [26].

Эксперименты по зависимости спектров свечения ФЛ от препаративных условий проводились и раньше, см., например, [51]. Однако вследствие отсутствия соответствующих теоретических представлений и расчетных формул, результаты таких работ не выходили за рамки простой констатации факта изменения ФЛ с условиями приготовления образца.

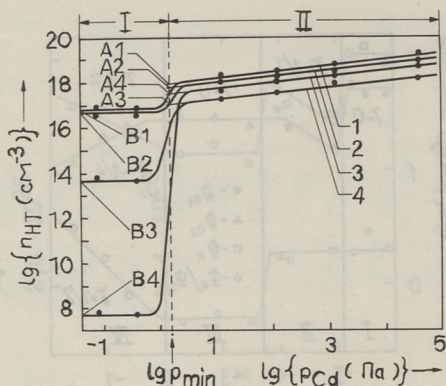


Рис. 5. Зависимость низкотемпературной концентрации свободных электронов CdS:Cl:Cu от давления паров кадмия.

- 1 - $[Cl] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $[Cu] = 2,10^{15} \text{ см}^{-3}$; 2 - $[Cl] = 4,10^{19} \text{ см}^{-3}$,
 $[Cu] = 4,10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 - $[Cl] = 4,10^{19} \text{ см}^{-3}$, $[Cu] = 7,5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3}$;
 4 - $[Cl] = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $[Cu] = 7,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [35].

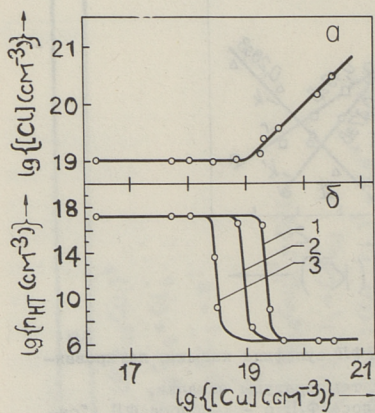


Рис. 6. Растворимость хлора при 973 К (а) и низкотемпературная концентрация свободных электронов (б) в сульфиде кадмия в функции от концентрации меди. 1 - "мгновенное" охлаждение от 973 К в вакууме; 2 - то же в атмосфере воздуха; 3 - медленное охлаждение (в течение 24 ч) от 973 К в вакууме [35].

Кинетические характеристики КХР, например, энергия активации, могут быть наиболее просто определены в случае протекания КХР практически в одном направлении. Это достигается "замораживанием" высокотемпературного дефектного состава с последующим отжигом. Разработанный в [28] методом сечения изохронных кривых отжига полос свечения ФЛ, см.

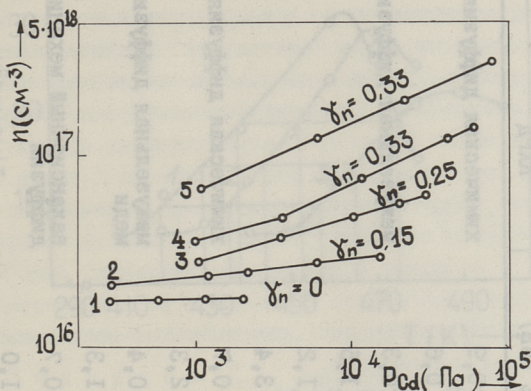


Рис. 7. Изотермическая зависимость концентрации свободных электронов нелегированного сульфида кадмия от давления паров кадмия. 1 - 733 К; 2 - 790 К; 3 - 803 К; 4 - 973 К; 5 - 1063 К [19].

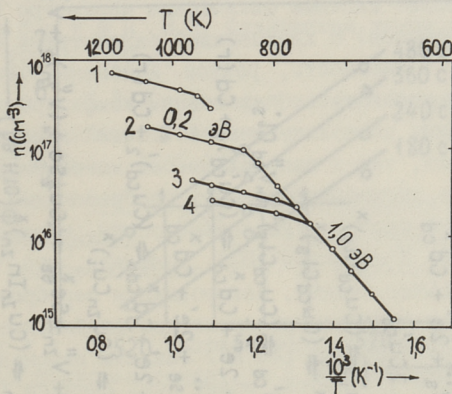


Рис. 8. Изобарическая зависимость концентрации свободных электронов CdS:Cu от обратной температуры. $[Cu] = 5,10^{18} \text{ см}^{-3}$. 1 - $1,3 \cdot 10^4$ Па; 2 - $1,3 \cdot 10^3$ Па; 3 - $1,3 \cdot 10^2$ Па; 4 - 13 Па [19].

рис. 9 и 10, были определены энергии активации "размораживающихся" при умеренных (400-700 К) температурах КХР в сульфиде кадмия и селенида цинка, см. табл. 3 [26, 30].

В отмеченных работах [22-35] непосредственно измеренный низкотемпературный физический параметр раскладывался в "спектр" по параметру химической предыстории образца. От

Энергия активации и лимитирующая стадия КХРД

№ п/п	Соединение	К Х Р Д	Энергия активации E (эВ)	Лимитирующая стадия КХРД
I	CdS	$Cd(\Gamma) \rightleftharpoons V_S^{\cdot\cdot} + 2e' + Cd_{Cd}^x$	0,9	химическая диффузия
2	CdS	$(Cu_{Cd})''_2 \rightleftharpoons 2Cu'_{Cd}$	0,6	
3	CdS	$V''_{Cd} Cl'_S + Cu_i \rightleftharpoons (Cu_{Cd} Cl_S)^x$	0,3	межузельная диффузия
4	CdS	$2(Cu_{Cd} Cl_S)^x \rightleftharpoons (Cu_{Cd} Cl_S)^x$	1,5	
5	CdS	$V''_{Cd} Cl'_S + Cu'_{Cd} \rightleftharpoons (Cu_{Cd} Cl_S)^x + V''_{Cd} Cl'_S$	1,2	
6	CdS	$(Cu_{Cd} Cu_i)^{\cdot\cdot} + 2e' + Cd_{Cd}^x \rightleftharpoons (Cu'_{Cd})'_2 + Cd(\Gamma)$	3,4	
7	CdSe	$Cd(\Gamma) \rightleftharpoons V''_{Se} + 2e' + Cd_{Cd}^x$	0,7	химическая диффузия
8	CdSe	$(Cu_{Cd} Cu_i)^{\cdot\cdot} + 2e' + Cd_{Cd}^x \rightleftharpoons (Cu_{Cd})'_2 + Cd(\Gamma)$	2,3	
9	ZnSe	$Cu'_{Zn} + Cu_i \rightleftharpoons (Cu_{Zn} Cu_i)^x$	0,4	межузельная диффузия меди
10	ZnSe	$(Cu_{Zn} Cu_i)^x + V''_{Zn} + Se^x \rightleftharpoons Cu_2Se + (V''_{Zn})_2 + V^{\cdot\cdot}_{Se}$	1,3	
11	ZnSe	$Cu'_{Zn} + In^{\cdot\cdot}_{Zn} \rightleftharpoons (Cu_{Zn} In_{Zn})^x$	0,7	вакансионный механизм диффузии
12	ZnSe	$V''_{Zn} + In^{\cdot\cdot}_{Zn} \rightleftharpoons V''_{Zn} In_{Zn}$	1,0	
13	ZnSe	$V''_{Zn} + Li_i \rightleftharpoons Li'_{Zn}$	0,5	

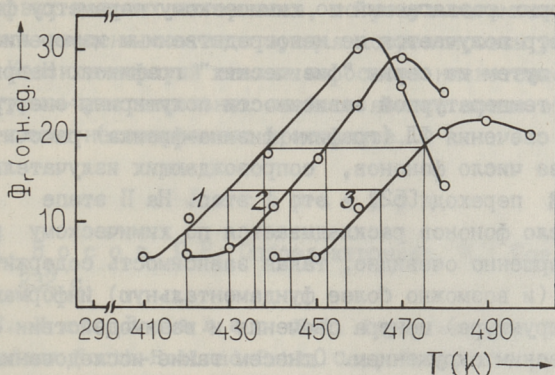


Рис. 9. Изохронный отжиг π -полосы ФЛ CdS:Cl:Cu. $[Cl] = 8.10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[Cu] = 6.10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T_{\text{зак}} = 1073 \text{ K}$. 1 - $t_{\text{отж}} = 1 \text{ мин.}$; 2 - 0,75 мин.; 3 - 0,5 мин [29].

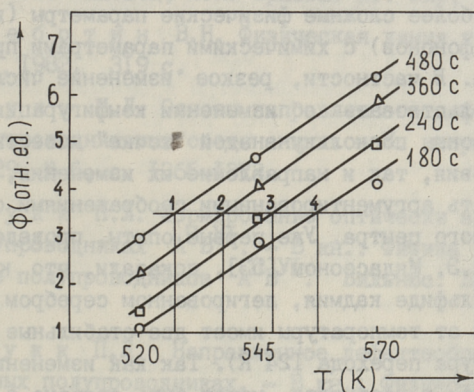


Рис. 10. Isochronous annealing π -band of PL ($\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$), ZnSe:Cu. $[Cu] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [30].

высокотемпературных графиков типа рис. 7 и 8 они отличаются по двум моментам: 1) измеряются физические параметры (интенсивность ФЛ-свечения, темновая проводимость), обуславливающие техническую применимость материала; 2) ситуационно измеряемый физический параметр связывается с "историческим" химическим параметром, т.е. физический и химический параметры разделены во времени. Отнесем такие исследования к классу физика-химия.

Следующим шагом в этом направлении являются исследования, в которых разлагаемый по химическому параметру физический параметр получается не непосредственным измерением, а расчетным путем из серии "физических" графиков. Например, из графика температурной зависимости полуширины спектральной полосы свечения ФЛ (график: физика-физика) рассчитывается среднее число фононов, сопровождающих излучательный электронный переход [52] - это I этап. На II этапе это среднее число фононов раскладывается по химическому параметру. Совершенно очевидно, такая зависимость содержит в себе новую (и возможно более фундаментальную) информацию о природе (структуре) центра свечения и взаимодействии его с кристаллическим окружением. Отнесем такие исследования к классу физика-физика-химия.

Чтобы извлечь из этих графиков содержащуюся в них информацию и переложить ее на квазихимический язык дефектов и процессов их образования, необходимо вывести формулы, связывающие эти более сложные физические параметры (в данном случае число фононов) с химическими параметрами приготовления материала. В частности, резкое изменение числа фононов может свидетельствовать об изменении конфигурации центра. С другой стороны, поскольку в этой "точке" известны как химические условия, так и направление их изменения, то мы будем располагать аргументированными соображениями о природе рассматриваемого центра. Уже первые опыты, проведенные Ю.И. Крустоком и Я.Э. Мядассоном [53], показали, что к-центр свечения ФЛ в сульфиде кадмия, легированном серебром и хлором, в зависимости от температуры имеет две стабильные конфигурации (температура перехода 124 К). Так как изменение конфигурации центра, в частности, может быть связано с отрывом или присоединением одного или нескольких атомов (это по существу уже КХР на атомном уровне), то этот факт должен быть учтен при соответствующем квазихимическом анализе.

В эксперименте физика-физика-химия кроме числа фононов, могут быть использованы физические параметры, получаемые из графиков j - и t -смещений [53-55], зависимости энергии максимума полосы свечения ФЛ от температуры [52], а также смещение Франка-Кондона [56] и т.д.

Таким образом, люминесценция может быть использована как чрезвычайно чувствительный метод неразрушающего конт-

роля дефектного состава на отдельных этапах синтеза полупроводниковых целевых материалов, по результатам которого может быть введена соответствующая корректировка условий синтеза. Квазихимический анализ на основе низкотемпературных структурно-чувствительных свойств явится новым этапом в развитии химии несовершенных кристаллов.

Л и т е р а т у р а

1. Н о с о в Ю.Р. Оптоэлектроника. М.: Сов. радио, 1977. 232 с.
2. V a n B u e r e n H.G. Imperfections in crystals. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1961. 676 p.
3. М е д в е д е в С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1970. 503 с.
4. Точечные дефекты в твердых телах / Под ред. Б.И. Болтакса, Т.В. Машовец, А.Н. Орлова. М.: Мир, 1979. 384 с.
5. Ч е б о т и н В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 319 с.
6. К у к к П.Л. Основы направленного дефектообразования в полупроводниковых соединениях. - Ж. неорганической химии, 1984, т. 29, № 6, с. 1365-1373.
7. К у к к П.Л. Формирование оптически активных центров в полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$. - В кн.: Физика и техническое применение полупроводников $A^{IV}B^{VI}$. Вильнюс: ВГУ, 1983, т. I, с. 74-75.
8. К у к к П.Л. Направленное дефектообразование в широкозонных полупроводниках. - В кн.: Физико-химические основы методов получения и исследования материалов электронной техники. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1984, с. 45-47.
9. К р е г е р Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
10. C a l l i s t e r W.D., V a r o t t o C.F., S t e v e n s o n D.A. The high temperature defect equilibrium of CdSe. - J. Sol. State Chem., 1972, v. 5, p. 369-381.
11. H e r s h m a n G.H., K r ö g e r F.A. Self-dif-

fusion and the defect structure of cadmium sulfide. - J. Sol. State Chem., 1971, v. 3, p. 387-400.

12. V y d y a n a t h H.R., K r ö g e r F.A. The defect structure of silver doped CdS. - J. Phys. Chem. Solids, 1975, v. 36, p. 509-520.

13. R a y A.K., K r ö g e r F.A. The defect structure of pure and doped ZnSe. - J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, 1978, v. 125, p. 1348-1355.

14. Н и р к Т.Б., Э п и к А.И. Равновесная структура дефектов в CdSe:Al. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 587, с. 3-9.

15. Ö p i k A.I., V a r v a s J.A. Defect structure of Cu-doped cadmium selenide. - Phys. Status Solidi (a), 1982, v. 74, N 2, p. 467-473.

16. С в е ч н и к о в С.В., С м о в ж А.К., К а г а н о в и ч Э.Б. Фотопотенциометры и функциональные фоторезисторы. М.: Сов. радио, 1978. 184 с.

17. H i i e J., I l j i n a N., K u k k P., M e l l i k o v E., V a r e m a T. Cadmium sulphide monograin layers as detectors of visible and X-rays. - In: Photon-Detectors. Budapest, ИМЕКО, 1980, p. 172-174.

18. A l t o s a a r M., K u k k P., M e l l i k o v E., V a l d n a V. CdS and CdSe microphotoresistors for optoelectronics. - In: Photon-Detectors. Budapest, ИМЕКО, 1980, p. 175-179.

19. K u k k P.L., A a r n a H.A., V o o g n e M.P. High-temperature point defects in CdS:Cu. - Phys. Status Solidi (a), 1981, v. 63, N 2, p. 389-399.

20. K u k k P.L., A a r n a H.A. Solubility of Ag in CdS single crystals. - Phys. Status Solidi (a), 1982, v. 69, N 2, p. K109-K112.

21. К у к к П., А а р н а Х., А л т о с а а р М., М я д а с с о н Я., М е л л и к о в Э. Определение квази-химических параметров точечных дефектов в полупроводниковых соединениях. - Изв. АН ЭССР. Сер. хим. 1985, с. 65-70.

22. К у к к Р.Л., Е р м А.А. The structure of radiative and nonradiative recombination centres in activated CdS phosphors. - Phys. Status Solidi (a), 1981, v. 67, p. 395-406.
23. К у к к П.Л., Э р м А.А. Структура дефектов в примесном сульфиде кадмия. - Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, № 9, с. 2310-2313.
24. К у к к П.Л. Люминесцентный анализ точечных дефектов в легированном сульфиде кадмия. - Укр. физ. ж. 1982, т. 27, № 5, с. 754-761.
25. К у к к Р.Л., П а л м р е Ы.В., М е л л и к о в Е.А. The structure of recombination centres in activated ZnSe phosphors. Phys. Status Solidi (a), 1982, v. 70, N 1, p. 35-42.
26. К у к к Р.Л. Е р м А.А. Luminescent centres formation processes in activated CdS phosphors. - Phys. Status Solidi (a), 1983, v. 73, N 1, p. 91-100.
27. К у к к П.Л., К р у с т о к Ю.И., Э р м А.А., М я д а с с о н Я.Э., М о и н М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка. - Ж. неорган. химии, 1984, т. 29, № 1, с. 46-50.
28. К у к к П.Л. Комплексный метод определения схемы и энергии активации образования дефектов в полупроводниках. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, № 9, с. 1509-1513.
29. К у к к Р.Л., Е р м А.А. Isochronal annealing of quenched CdS phosphors. - Phys. Status Solidi (a), 1983, v. 75, N 2, p. 393-399.
30. К у к к П.Л., П а л м р е Н.В. Центры свечения в легированном ZnSe и энергии активации их образования. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1980, т. 16, № 11, с. 1916-1920.
31. К у к к Р.Л., В а р е м а Т.Р. High-temperature conductivity relaxation in undoped CdS and CdSe single crystals. - J. Sol. State Chem., 1982, v. 43, N 3, p. 20-26.
32. К у к к П.Л., В а р е м а Т.Р., Э р м А.А. Застыжная релаксация высокотемпературной проводимости в суль-

фиде и селениде кадмия. - Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, № 9, с. 2587-2589.

33. Алтосаар М.Э., Кукк П.Л. Распределение Cu между твердой фазой CdS и расплавом CdCl₂-CdS. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1982, т. 18, № 9, с. 1475-1478.

34. Алтосаар М.Э., Кукк П.Л., Хийе Я.В. Растворимость хлора в CdS и структура точечных дефектов CdS:Cl. - Ж. неорганической химии, 1983, т. 28, № 1, с. 69-75.

35. Кукк P.L., Алтосаар M.E. Defect structure of Cl- and Cu-doped CdS heat treated in Cd and S₂ vapor. - J. Sol. State Chem., 1983, v. 43, N 1, p. 1-10.

36. Сб. тезисов докладов V Всесоюзного совещания "Физика и техническое применение полупроводников А^{III}В^{VI}" Вильнюс: ВГУ, 1983, т. I, 2, 3.

37. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978. 368 с.

38. Кумар V., Крöger F.A. Chemical diffusion in CdS. - J. Sol. State Chem., 1971, v. 3, p. 406-410.

39. Рудь Ю.В., Санин К.В. Исследования электропроводности монокристаллов CdSe в области высоких температур. - Укр. физ. ж. 1973, т. 18, № 8, с. 1377-1383.

40. Zanió K. Chemical diffusion in cadmium telluride. - J. Appl. Phys., 1980, v. 41, N 5, p. 1935-1940.

41. Chern S.S., Kröger F.A. Chemical self-diffusion in CdTe. - J. Sol. State Chem., 1975, v. 14, p. 299-306.

42. Sessó E.A. Diffusion in zinc sulfide. - Can. J. Chem., 1964, v. 42, p. 1396-1401.

43. Jones E.D. Measurement of the self-diffusion of cadmium into cadmium sulfide using radiotracer technique. - J. Phys. Chem. Solids, 1972, v. 33, p. 2063-2069.

44. Woodbury H.H., Hall R.B. The self-diffusion in CdSe and the defect structure of the II-VI compounds. - Phys. Rev. Letters, 1966, v. 17, N 21, p. 1093-1095.

45. S e s s o E.A., Y e o R.S.C. Diffusion in ZnTe. - Can. J. Chem., 1971, v. 49, p. 1953-1959.

46. R e y n o l d s R.A., S t e v e n s o n D.A. Self-diffusion in ZnTe. - J. Phys. Chem. Solids, 1969, v. 30, p. 139-148.

47. M a n n H., L i n k e r G., M a y e r O. Impurity diffusion in II-VI compound semiconductors. - Sol. State Commun., 1972, v. 11, p. 457-461.

48. H a g e - A l i M., M i t c h e l l I.V., G r o b J.J., S i f f e r t P. Heavy element diffusion in cadmium telluride. - Thin Solid Films, 1973, v. 19, N 2, p. 409-418.

49. М я д а с с о н Я.Э., К р у с т о к Ю.И., А л - т о с а а р М.Э. Дефектный состав порошкового сульфида кадмия с примесью серебра и хлора. - В кн.: Материалы IV Всесоюзного совещания по химии твердого тела. Свердловск; ИХ УНЦ АН СССР, 1985.

50. К у к к П.Л., А а р н а Х.А. Направленное дефектообразование в твердых телах и методы изложения его в высшей школе. - Таллин, ТПИ, 1985, 26 с. (Депониров. в ВИНТИ № 23-Д85.

51. V a n G o o l W. Fluorescence and photoconductivity of silver activated cadmium sulphide. - Philips Res. Repts. 1958, v. 13, N 157, p. 289-298.

52. M e y e r H.I.G. Halbleiterprobleme, v. 3. Vieweg, Braunschweig, 1956. 230 p.

53. W i l l i a m s F.E. Theory of the energy levels of donor-acceptor pairs. - J. Phys. Chem. Sol. 1960, v. 12, p. 265-275.

54. H o o g e n s t r a a t e n W. Electron traps in zinc-sulphide phosphors. - Philips Res. Repts., 1958, v. 13, p. 515-693.

55. Z a c k s E., H a l p e r i n A. Radiative capture processes in CdS. - Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 3072-3075.

56. G o e d e O., G u t s c h e E. Edge emission in CdS as internal radiative transition in donor-acceptor associate. - Proc. Inter. Conf. Luminescence. Budapest: Akademia Kiado, 1966, p. 1131-1136.

P. Kukk

Physico-Chemical Analysis of Imperfect
Semiconducting Crystals

Abstract

The general situation of physico-chemical analysis of imperfect crystals, particularly $A^{II}B^{VI}$ semiconducting compounds is discussed. New methods of quasi-chemical analysis based on optoelectronic qualities dependence on sample preparing conditions are proposed and the results obtained are discussed. It is shown that luminescence may be used as a very sensitive method to control the defect structure of semiconducting materials.

Ю.И. Крусток, Я.Э. Мядассон,
М.Э. Алтосаар

ПРИРОДА КРАСНОЙ ПОЛОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В $\text{CdS}:\text{Ag}:\text{Cl}$

Сульфид кадмия, легированный серебром, обладает при комнатной температуре ярко выраженной фотолюминесценцией (ФЛ) в красной области спектра с положением максимума при 750 нм (к-полоса ФЛ). Многие работы указывают на неэлементарность к-полосы. Так, в [1] показано, что $\text{CdS}:\text{Ag}$ и $\text{CdS}:\text{Cl}$ обладают несколько отличающимися к-полосами, которые имеют разную энергию активации температурного тушения. В работе [2] показано, что сульфид кадмия в к-области имеет несколько подполос с разными параметрами и разным характером электрон-фононного взаимодействия. Это подтверждается и другими работами [3-5], где в качестве разных моделей к-центров предложены $(V_{\text{Cd}}V_{\text{S}})^*$, $(\text{Ag}_{\text{Cd}}V_{\text{S}})^*$, $(\text{Ag}_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{S}})^*$ и др. По данным Гурвича [6] в красной области ФЛ расположено и излучение "самоактивированного" (СА) центра $-(V_{\text{Cd}}\text{Cl}_{\text{S}})'$. Это согласуется с данными работ [7-9].

В некоторых работах делается попытка объяснить особенности поведения ФЛ в красной области со сложной структурой к-центра, который взаимодействует с соседними центрами донорного (D) и акцепторного (A) происхождения, образуя комплекс в виде тримера D - A - K, см., например, [10].

Относительно большое число предложенных моделей к-центра, а также различия в параметрах к-полосы ФЛ у разных авторов указывают на необходимость дальнейшего исследования в этом направлении.

В настоящей работе исследуется ФЛ $\text{CdS}:\text{Ag}:\text{Cl}$ в красной полосе в зависимости от условий приготовления материала и температуры измерения.

Исходным материалом служил порошок CdS (БКО 028014 ТУ), прошедший вакуумную сублимацию при 1073 К в течение 3 часов. К полученному материалу добавляли водный раствор AgNO_3 . Диффузию Ag в кристаллиты CdS проводили при 1073 К в течение 24 часов в потоке $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ для удаления кислорода и хлора. Легирование хлором проводили из фазы CdCl_2 . Легированные материалы подвергались термообработке при 1000–1200 К, либо в двухзонных ампулах под разными давлениями паров компонентов, см. [6], либо в однозонных ампулах под собственным давлением паров материала с последующим "мгновенным" охлаждением. Из полученных таким образом материалов готовили образцы в виде наклеенных силикатным клеем на медные диски порошковых слоев строго одинаковых размеров. Образцы помещали в криостат, позволяющий изменять и поддерживать температуру от 80 до 400 К с точностью ± 1 К. ФЛ возбуждали линией 365 нм ртутной лампы ДРШ-250 и измеряли с помощью монохроматора СРМ-2 и ФЭУ-83. Методом притупленных наименьших квадратов [11] из спектров ФЛ выделяли к-полосу и определяли ее интенсивность, полуширину и положение максимума.

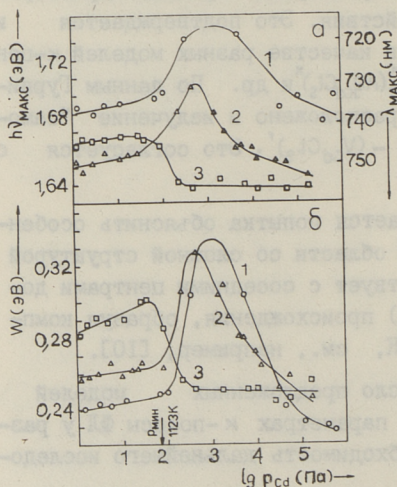


Рис. 1.

Зависимость положения максимума (а) и полуширины (б) к-полосы ФЛ $\text{CdS}:\text{Ag}:\text{Cl}$ от давления паров кадмия при 80 К 1 - $[\text{Ag}] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 2 - $[\text{Ag}] = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 3 - $[\text{Ag}] = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[\text{Cl}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Проведенные исследования показали, что параметры к-полосы в значительной мере зависят от давления паров кадмия. Это хорошо видно из рис. 1, где приведены зависимости положения максимума и полуширины к-полосы при 80 К от давления

паров кадмия для образцов, легированных разными концентрациями серебра и хлора и прокаленных при температуре 1123 К. У всех образцов наблюдаются резкие изменения в параметрах κ -полосы. Такие изменения можно объяснить как переходы от одной κ -полосы к другой с резким изменением положения максимума и полуширины. Для каждого образца можно выделить длинноволновую (κ_1) и коротковолновую (κ_2) κ -полосы, причем полуширина полосы (κ_2) намного превосходит полуширину полосы κ_1 . Нами было проделано несколько серий опытов для выяснения зависимостей параметров κ -полос от концентрации серебра и хлора. При повышении концентрации хлора положение максимумов κ_1 и κ_2 -полос смещается в сторону меньших энергий и полуширины их уменьшаются. Некоторые изменения в параметрах κ -полос наблюдаются и при повышении концентрации серебра, однако они намного меньше, чем изменения, вызванные хлором. Поэтому можно предположить, что наблюдаемые различия в параметрах κ_1 - и κ_2 -полос разных образцов связаны с различной концентрацией хлора.

Из рис. 1 видно, что если концентрация серебра больше концентрации хлора, то κ_2 -полоса выделяется только при малых давлениях паров кадмия. В противоположном случае κ_2 -полосу можно обнаружить при давлениях паров кадмия $P_{Cd} < P_{мин}$, соответствующих избыточному давлению паров серы. Такое поведение указывает на различную химическую природу центров свечения, ответственных за κ_1 - и κ_2 -полосы ФЛ.

Наличие κ -центров различной природы подтверждается и измерениями температурной зависимости параметров κ -полосы, которые приведены на рис. 2, 3. На рис. 3 можно выделить участки, где зависимость полуширины κ -полосы от температуры описывается в рамках модели конфигурационных координат формулой

$$W = W(0) [\coth(\hbar\omega / 2kT)]^{1/2},$$

где $W(0) = 2(2 \ln 2)^{1/2} S^{1/2} \hbar\omega$ — значение полуширины при $T=0$ К;

S — среднее число фононов, сопровождающих излучательный электронный переход;

$\hbar\omega$ — энергия "эффективного" фонона возбужденного состояния.

Вычисленные значения $S, \hbar\omega$ для κ -центров приведены в таблице. Характер зависимости параметров κ -полосы от темпера-

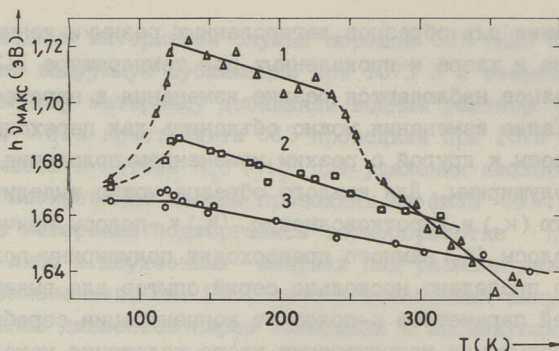


Рис. 2. Зависимость положения максимума к-полосы ФЛ CdS:Ag:Cl от температуры 1 - $[Ag] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $P_{S_2} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$, 2 - $[Ag] = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $P_{Cd} = 4,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$, 3 - $[Ag] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $[Cl] = 4,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $P_{Cd} = P_{\text{мин}}$.

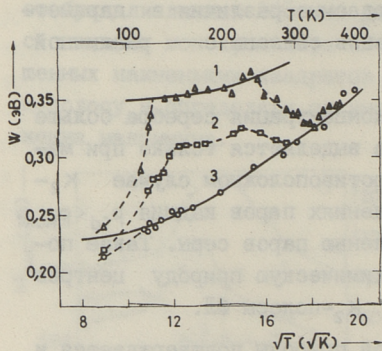


Рис. 3. Зависимость полуширины к-полосы ФЛ CdS:Ag:Cl от температуры. (Обозначение образцов см. рис.2).

Т а б л и ц а
Параметры к-полос ФЛ CdS:Ag:Cl при $T = 150 \text{ К}$

Полоса	$h\nu_{\text{max}}$ эВ	W эВ	$W(0)$ эВ	$\hbar\omega$ эВ	S
K_1	1,662	0,253	0,228	0,0305	10,1
K_2	1,717	0,354	0,350	0,0612	5,9

туры у образца I (рис. 2, 3) при 80-124 К и 230-330 К свидетельствует о переходе от одной к-полосы к другой с перераспределением интенсивности, поскольку в суммарной интенсивности к-полосы не наблюдается изменений в этих областях температур. Это дает возможность вычислить энергии

активации для этих переходов. Для переходов $K_1 \rightarrow K_2$ и $K_2 \rightarrow K_1$ получаются энергии активации 0,06 эВ и 0,64 эВ соответственно. Такие переходы можно представить как туннелирование носителей заряда между центрами с преодолением определенного барьера. Очевидно, что такие туннельные переходы носителей между центрами возможны только при относительно близком расположении этих центров, что указывает на сложную комплексную природу κ -центра, в состав которого могут входить атомы разных элементов.

Как видно из рис. 2, 3, K_2 -полоса проявляется наиболее отчетливо в материалах, легированных при условии $N_{Ag} \gg N_{Cd}$ под избыточным давлением паров серы. С повышением давления паров кадмия относительная доля K_2 -полосы уменьшается. Характерно, что при легировании в условиях $N_{Cd} \geq N_{Ag}$ под собственным давлением паров компонентов наблюдается только полоса K_1 (см. рис. 2, 3).

Полученные энергии "эффективных" фононов для K_1 - и K_2 -центров позволяют сделать некоторые выводы относительно отношения масс этих центров. Так как в простейшей модели колебаний частота колеблющейся системы ω выражается

$$\omega = \sqrt{k/m},$$

где k - упругая постоянная;

m - масса системы,

то при постоянстве упругой постоянной отношение квадратов "эффективных" частот колебаний центров должно равняться отношению масс этих центров. По данным таблицы получается $m_{K_1}/m_{K_2} = 4,03$.

На основе полученных результатов можно предположить, что K_1 -центром является нейтральный комплекс $(Ag_{Cd} Cl_S)^x$ и K_2 -центром - комплекс $(V_{Cd} Cl_S)'$, т.е. это SA-центр в сульфиде кадмия. Действительно в таком случае $m_{K_1}/m_{K_2} = (M_{Ag} + M_{Cd})/M_{Cl} = 4,04$, что хорошо согласуется с полученным выше результатом. Доминирование SA-полосы при малых давлениях паров кадмия при условии $N_{Cd} \geq N_{Ag}$ согласуется с данными работ [12, 9]. Подтверждается выдвинутое в [13] предположение о неидентичной природе κ -центров в сульфиде кадмия, легированном серебром или медью, так как комплекс типа $(Cu_{Cd} Cl_S)^x$ в $CdS:Cu:Cl$ является центром, ответственным за излучение в инфракрасной области спектра [14]. Аналогичный K_1 -центру

комплекс типа $(\text{Cu}_{2n}\text{Cl}_S)^x$ является G-Cu-центром в $\text{ZnS}:\text{Cu}:\text{Cl}$ [15].

Л и т е р а т у р а

1. Келле Х.Й., Кирс Я.Я., Тулва Л.Т. О происхождении оранжевой и красной люминесценции сульфида кадмия. - Труды ИФА АН ЭССР, 1972, т. 41, с. 129-145.

2. Ермолович И.В., Матвиевская Г.И., Шейнкман М.К. Electron-phonon interactions of radiative carrier capture on deep centers in CdS single crystals. - J. Luminescence, 1975, v. 10, p. 58-68.

3. Ермолович И.В., Матвиевская Г.И., Пекарь Г.С., Шейнкман М.К. Люминесценция монокристаллов CdS, легированных различными донорами и акцепторами. - УФЖ, 1973, т. 18, с. 732-741.

4. Шейнкман М.К., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Г.В. Механизмы излучательных и безызлучательных переходов в соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и природа центров свечения. - Изв. АН СССР, сер. физ., 1976, т. 40, № II, с. 2290-2297.

5. Solow K., Yuen K. Radiative recombination in cadmium sulfide. - Can. J. Physics, 1972, v. 50, N 13, p. 1518-1538.

6. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1982. 376 с.

7. Shiraki Y., Shimada T., Komatsubara K.F. Optical studies of deep-center luminescence in CdS. - J. Appl. Phys., 1974, v. 45, N 8, p. 3554-3561.

8. Susa N., Watanabe H., Wada M. Self-activated emission in CdS. - Japan J. Appl. Phys., 1976, v. 15, N 12, p. 2463-2464.

9. Susa N., Watanabe H., Wada M. Effects of annealing in Cd or S vapor on photoelectric properties of CdS single crystals. - Japan J. Appl. Phys., 1976, v. 15, N 12, p. 2365-2370.

10. Богданюк Н.С., Галушка А.П., Ос-

тапенко С.С., Шейнкман М.К. Механизм вспышки "красной" люминесценции в облученных электронами монокристаллах CdS. - ФП, 1984, т. 18, № 2, с. 305-311.

11. Ра роу ѡ е к Д., П л и в а J. Mathematical resolution of overlapping spectrum lines by the method of damped least squares. - Collection Czech. Chem. Commun., 1965, v. 30, N 9, p. 3007-3015.

12. Алтосаар М.Э., Кукк П.Л., Хийе Я.В. Растворимость хлора в CdS и структура точечных дефектов в CdS:Cl. - Ж. неорганич. химии, 1983, т. 28, № 1, с. 69-75.

13. Мядассон Я.Э., Крусток Ю.И., Алтосаар М.Э. Дефектный состав порошкового сульфида кадмия с примесью серебра и хлора. - В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по химии твердого тела. Часть III, Свердловск, 1985, с. 132.

14. Кукк Р., Эрм А. The structure of radiative and non-radiative recombination centres in activated CdS phosphors. - Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 67, p. 395-406.

15. Кукк П.Л., Крусток Ю.И., Эрм А.Я., Мядассон Я.Э., Моин М.Д. Структура точечных дефектов в примесном сульфиде цинка. - Ж. неорганич. химии, 1984, т. 29, № 1, с. 46-50.

J. Krustok, J. Mädasson, M. Altosaar

The Nature of Red-Band Photoluminescence in CdS:Ag:Cl

Abstract

The behaviour of red-band photoluminescence in dependence on doping level (Ag and Cl concentrations) and preparing conditions (annealing in Cd and S vapour) and also the measuring temperature have been studied in CdS:Ag:Cl. It was possible to separate a long wavelength (K_1) and a short wavelength (K_2) sub-bands for every material the behaviour of which indicates to the different nature of recombination centres. The fact is confirmed by the temperature dependence on the red-band parameters. The transition barriers for $k_1 \rightarrow k_2$ (0.06 eV) and for $k_2 \rightarrow k_1$ (0.64 eV) are calculated. These transitions may be treated as the tunneling of electrons between closely neighbouring centres indicating to the complex nature of the red-band photoluminescence centre. The k_1 -centre may be identified with the neutral defect of the CdS lattice as $(Ag_{Cd}Cl_S)^x$ and the k_2 -center as $V_{Cd}^{''} Cl_S^{\bullet}$.

ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОКРАШИВАНИЯ СОДАЛИТОВ

Наилучшими материалами для экранов запоминающихся электронно-лучевых трубок (скиатронов) являются в настоящее время нелегированные галогенсодалиты [1, 2]. Их алюмосиликатный каркас формирует кубооктаэдрические пустоты (β -ячейки), внутри которых содержится тетраэдр $(\text{Na}_4\text{X})^{3+}$, где X-галоген (Cl, Br, I или их смесь) [3].

Стехиометрические содалиты обладают плохими катодохромными свойствами. Способность к окрашиванию резко усиливается при очувствлении содалита [2, 4-6], т.е. при проклке его при 1100-1300 К в течение нескольких часов. При такой обработке из содалита уходят ионы галогена и щелочного металла (десятки процентов от стехиометрического состава) и возникают дорадиационные дефекты: моно- (V_a^+ и V_c^-) и бивакансии ($V_a^+ V_c^-$) ионов X^- и Na^+ с общей концентрацией 10^{20} см⁻³ и выше [2, 4]. Поэтому химическую формулу катодохромных нестехиометрических содалитов следует записывать в виде $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{NaX})_{2n}$, где n - показывает, какая доля из всех β -полостей содержит ион X^- (точнее, тетраэдр Na_4X). При $n = 1$ мы имеем стехиометрический содалит. При $n = 0$ объект вообще не содержит галоген и содалит переходит в цеолит NaЖ состава $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ [7]. Отметим, что цеолит Ж является единственным из большого семейства цеолитов, обладающим структурой каркаса, изоморфной структуре каркаса содалитов.

Очувствление сильно влияет и на спектры излучения содалитов. Например, если в спектрах рентгено- и катодолюминесценции неочувствленных содалитов почти не появляются УФ полосы излучения, то в спектрах очувствленных содалитов они даже доминируют.

В работах [6, 8] было предположено, что видимое излучение содалитов (в основном это синее свечение из области 2,5-3,0 эВ) связано с собственными дефектами алмосиликатного каркаса содалитов. Центром УФИ свечения (при 3,7; 3,6 и 3,1 эВ для Br-, I- и Cl-содалита, соответственно) является ион галогена около вакансии Na^+ иона, т.е. $\text{X}^- \text{V}_\text{C}$ -центр. УФ2 полоса (при 4,5; 4,2 и 3,4 эВ для Br-, I- и Cl-содалита, соответственно) обусловлена излучательным переходом в возбужденном регулярном ионе X^- . Результаты данной работы подтверждают правильность этих предположений.

Мы исследовали ряд синтезированных на базе цеолита NaЖ содалитов, содержание компонента NaX в полостях которых варьировалось: в случае Br-содалитов в пределах 0-82%, для Cl-содалитов - 0-92%. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры рентгенолюминесценции для некоторых из исследованных Br-содалитов (кривые 3-6). Там же приведены спектры рентгенолюминесценции базового цеолита NaЖ (кривая 1) и цеолита с введенным галогеном (2).

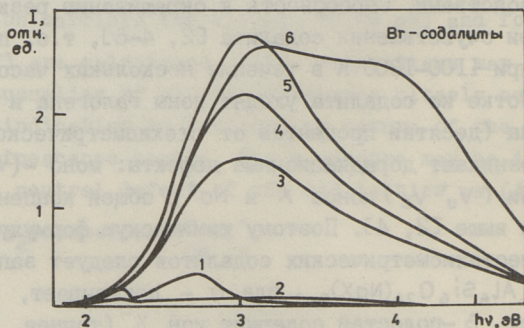


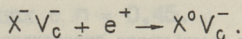
Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции цеолита NaЖ (1), цеолита NaЖ-Br (18%) (2) и Br-содалитов (3-6) при 300 К. Содержание Br-ионов: (3) - 42; (4) - 48; (5) - 60 и (6) - 82% от стехиометрического состава.

Из рис. 1 следует, что в согласии с результатами работ [6, 8] заполнение "пустого" каркаса цеолита NaЖ щелочногалогенидным компонентом NaX приводит к появлению центров, излучающих в основном в УФ области спектра. Происходящее при этом увеличение интенсивности свечения и в видимой области спектра логично связать, так как видимое све-

чение содалитов и цеолита NaЖ хорошо возбуждается УФ радиацией из области 3,8–4,5 эВ [5, 6], с передачей энергии от галогенных центров свечения к каркасным центрам либо за счет реабсорбции, либо резонансным путем.

Прямое доказательство правильности нашей модели центра УФИ свечения содалитов ($X^-V_c^-$ -центр) дал следующий эксперимент. В базовый цеолит NaЖ вводился не щелочной галоген, как это происходило при синтезе содалитов, а только галоген. При таком заполнении полостей каркаса цеолита NaЖ в нем должны создаваться ячейки, являющиеся по нашей модели центрами УФИ люминесценции в содалитах. Действительно, в полном соответствии с ожидаемым, в спектрах излучения цеолитов NaЖ с введенным галогеном (кривая 2 на рис. 1) появляется УФИ полоса свечения, причем интенсивность этого излучения зависит от концентрации галогена в цеолите. Существенно при этом и то, что цеолиты с введенными галогенами не окрашиваются даже при многочасовых рентгенизациях. Это и понятно, поскольку окраску содалитов обуславливают F-центры, т.е. β -ячейки с четырьмя ионами Na^+ , захватившие при возбуждении электрон [9]. В полостях цеолита NaЖ содержится в основном только по три иона Na^+ и поэтому F-центры в них в заметном количестве образоваться не могут. Ситуация не изменится и при введении в цеолит галогена. Но если вводить в цеолит NaЖ щелочной галоген (например, NaBr), тогда наряду с регулярными содалитовыми ячейками создаются и ячейки с четырьмя ионами Na^+ и образец приобретает способность к окрашиванию.

Таким образом, центром УФИ свечения катодохромных галогенсодалитов является ион галогена около вакансии Na^+ -иона ($X^-V_c^-$ -центр). Структура этого центра такова, что он должен в процессе межзонного возбуждения содалитов захватывать дырку:



Экспериментальный материал работ [5, 6, 8] позволил заключить, что это действительно так. Еще больше, именно $X^0V_c^-$ -центры являются основными дырочными центрами, комплементарными к F-центрам фотостираемой стадии окрашивания нелегированных галогенсодалитов.

На базе предлагаемых нами моделей основных собственных центров свечения и захвата в нестехиометрических галогенсодалитах получает естественное объяснение и следующий факт.

При исследовании рентгенолюминесценции содалитов выяснилось, что интенсивность излучения образцов не достигает стационарного состояния, а непрерывно уменьшается (прослежено в течение нескольких часов рентгенизации). Но после полного обесцвечивания объекта интенсивность его рентгенолюминесценции полностью восстанавливается. При этом оказалось, что убывание интенсивности рентгенолюминесценции (сначала относительно быстро, затем медленное) наблюдается во всех галогеносодалитах, но его скорость для разных полос излучения различна и заметно зависит от величины нестехиометрии образца. В качестве примера на рис. 2 показаны для семейства Вг-содалитов зависимости падения интенсивности (отношения I/I_1 , где I_1 - интенсивность рентгенолюминесценции образца через 2 минуты после начала рентгенизации, а I - интенсивность свечения 10 минут позже) УФ1 (кривая 1), "синей" (кривая 2) и УФ2 (кривая 3) полос излучения от n , т.е. степени заполнения полостей каркаса щелочногалогидным компонентом NaBr.

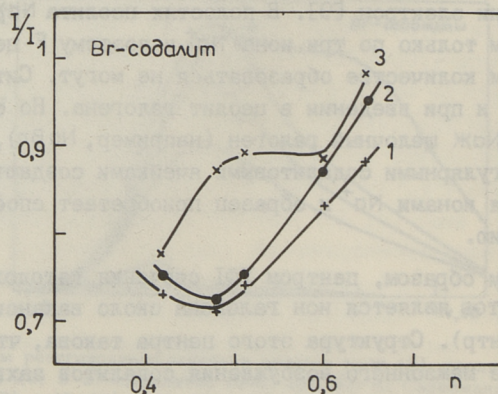


Рис. 2. Относительное уменьшение интенсивности рентгенолюминесценции (за 10 минут облучения при 300 К) Вг-содалитов с разной степенью n заполнения полостей каркаса компонентом NaBr. Энергии регистрируемых фотонов: 1 - 3,65 эВ (УФ1); 2 - 2,80 эВ (синяя); 3 - 4,50 эВ (УФ2).

Из рис. 2 следует, что изменения (уменьшения) интенсивностей синего и УФ1 свечения очень близки, а интенсивность УФ2 излучения остается примерно постоянной в определенном

диапазоне n . Если учесть, что первые два свечения, в отличие от УФ2, проявляются в галогенсодалитах и во время различных рекомбинационных процессов (в фото- и термостимулированной люминесценции, например), то в процессе возбуждения содалита эти центры должны захватить носители заряда (УФ1, например, дырки). Следовательно, падение интенсивностей синего и УФ1 свечений объясняется тем, что захват данными центрами носителя заряда сразу же приводит к невозможности возбуждения этого центра при экситонном, резонансном и реабсорбционном механизмах миграции энергии (уменьшается эффективная концентрация рассматриваемых центров свечения). Данное явление автоматически увеличивает передачу энергии центрами УФ2 свечения, что и выражается на рис. 2 в сохранении интенсивности УФ2 люминесценции.

В рамках развиваемых нами представлений о процессах в катодохромных содалитах выглядит естественной и следующая корреляция между эффективностью окрашивания содалитов и падением интенсивности рентгенолюминесценции УФ1 центров: с наибольшей эффективностью окрашиваются содалиты, в которых скорость падения интенсивности рентгенолюминесценции в УФ1 полосе наибольшая. По данным рис. 2 наивысшая эффективность окрашивания для Вг-содалитов достигается на образцах с $n = 0,48$. Это хорошо согласуется с выводами работы [10], в которой за эффективностью окрашивания Вг-содалитов следили прямым абсорбционным методом.

В случае Сl-содалитов полосы синего, УФ1 и УФ2 свечения сильно перекрываются. Это затрудняет точное определение изменения интенсивности рентгенолюминесценции для отдельных полос излучения. Но так как изменения интенсивностей синего и УФ1 свечения очень близки, то можно сказать, что наивысшая эффективность окрашивания для Сl-содалитов достигается на образцах с $n = 0,45$.

Таким образом, коррелированное концентрацией дорадиационных дефектов (определяется в обычных условиях степенью заполнения полостей каркаса содалита щелочногалогидным компонентом NaX [10]) уменьшение интенсивности рентгенолюминесценции нестехиометрических галогенсодалитов в УФ1 полосе свечения позволяет простым методом оценить способность какого-то конкретного образца к окрашиванию.

В заключение автор выражает глубокую благодарность В.П. Денксу за обсуждение основных результатов работы, а также Р.В. Милениной за приготовление и химический анализ образцов исследования.

Л и т е р а т у р а

1. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. - М.: Химия. 1977. - 280 с.

2. Faughnan B.W., Neuman P.M., Gorog I., Shidlovsky I. Cathodochromics: their properties and uses in display systems. - Advances in Image Pickup and Display, 1981, v. 4, p. 87-155.

3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976. - 781 с.

4. Phillips W. Properties of cathodochromic sodalite. - J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, N 1, p. 1557-1561.

5. Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Лушик Ч.Б., Руус Т.В., Сощин Н.П., Трофимова Т.И. Рекомбинационная люминесценция и центры окраски катодохромных содалитов. - ЖПС, 1976, т. 24, вып. 1, с. 37-43.

6. Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Миленина Р.В., Руус Т.В. Люминесценция и окрашивание галогенсодержащих содалитов и цеолита Ж. - Труды ИФ АН ЭССР, 1977, т. 47, с. 142-167.

7. Жданов С.П., Бунтарь Н.Н. Новые синтетические натриевые цеолиты и их адсорбционные свойства. - Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1118-1121.

8. Денисов Р.А., Денкс В.П., Дудельзак А.Э., Осминин В.С., Руус Т.В. Оптически стираемое окрашивание и люминесценция содалитов. - ЖПС, 1977, т. 27, вып. 1, с. 149-154.

9. Hodgson W.G., Brinen J.S., Williams E.F. Electron spin resonance investigation of photochromic sodalites. - J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 10, p. 3719-3723.

Ю. Денисов Р.А.. Равновесная термодинамическая концентрация пар изолированных вакансий натрия и галогена в нестехиометрических щелочногалогидных содалитах. - Труды ИФ АН ЭССР, 1981, т. 52, с. 155-161.

T. Ruus

Change of X-ray Luminescence Intensity in
Coloration Process of Sodalites

Abstract

The intensity of the X-ray luminescence of the halogen-containing sodalites strongly depends on the non-stoichiometry of crystals. It is assumed that the correlation of the coloration efficiency of the sodalites with the decreasing X-ray luminescence intensity shows that the main hole trapping centres at the photo-erasable stage of the coloration of sodalites are the halogen ions in the neighbourhood of the alkali metal ions.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В ПОЛЕ ВНЕШНИХ СИЛ

При вынужденной диффузии перемещение диффундирующего вещества осуществляется совместным действием градиента концентрации и внешнего силового поля. В одномерном случае данный процесс описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - v \frac{\partial N}{\partial x}, \quad (1)$$

где N — концентрация диффундирующего вещества;

D — коэффициент диффузии;

v — скорость движения вещества под действием внешнего поля.

Рассматривается тело конечных размеров, исходное распределение диффундирующего вещества в котором равномерное, имеющее непроницаемые для вещества границы. Соответствующие данным физическим предположениям начальные и граничные условия к дифференциальному уравнению (1) имеют вид:

$$N|_{t=0} = \text{const} = N_0 \quad (2)$$

$$j|_{x=0,l} = D \frac{\partial N}{\partial x} |_{x=0,l} - v N|_{x=0,l} = 0. \quad (3)$$

Дополнительное условие, требующее сохранения массы вещества в теле, выражается:

$$M = \int_0^l N dx = \text{const}. \quad (4)$$

С помощью подстановки [1]

$$\psi = N e^{\frac{v^2 t}{4D} - \frac{vx}{2D}} \quad (5)$$

дифференциальное уравнение (1) сводится к уравнению свободной диффузии

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (6)$$

с граничными условиями

$$D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0, l} - \frac{\nu}{2} \psi \Big|_{x=0, l} = 0 \quad (7)$$

$$\psi \Big|_{t=0} = N_0 e^{-\frac{\nu x}{2D}}. \quad (8)$$

С применением метода разделения переменных найден набор дискретных решений уравнения (6), удовлетворяющий граничному условию (7). С учетом (5) решение уравнения (1) запишется в виде:

$$N_n^* = C_n e^{-\left(\frac{\nu^2}{4D} + \frac{n^2 \pi^2 D}{l^2}\right)t} \cdot e^{\frac{\nu x}{2D}} \cdot \left\{ \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) + \frac{2n\pi D}{\nu l} \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \right\}. \quad (9)$$

Однако оказывается, что решение вида (9) не удовлетворяет дополнительному условию (4), так как при $t \geq 0$

$$M_n = \int_0^l N_n^* dx = 0. \quad (10)$$

Следовательно, соответствующая "масса" M_n равняется нулю при любой суперпозиции решений (9). Поэтому решение уравнения (1) представляется в виде:

$$N = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n N_n^* + B(x), \quad (11)$$

где $B(x)$ — не зависящее от времени решение уравнения (1), удовлетворяющее граничному условию (3).

Таким образом, вид функции $B(x)$ определяется уравнением:

$$D \frac{d^2 B}{dx^2} - \nu \frac{dB}{dx} = 0, \quad (12)$$

откуда с учетом условия (3)

$$B(x) = A e^{\frac{\nu x}{D}}. \quad (13)$$

Так как условие сохранения массы вещества записывается

$$M = \int_0^l A e^{\frac{\nu x}{D}} dx = A \frac{D}{\nu} (e^{\frac{\nu l}{D}} - 1) = N_0 l, \quad (14)$$

то

$$A = \frac{N_0 l \nu}{D(e^{\frac{\nu l}{D}} - 1)} \quad (15)$$

и

$$B(x) = \frac{N_0 \ell v}{D \left(e^{\frac{vx}{D}} - 1 \right)} \cdot e^{\frac{vx}{D}}. \quad (I6)$$

Учитывая начальное условие (2), коэффициенты C_n в решении (II) определяются с помощью разложения в ряд по ортогональным функциям:

$$X_n(y) = \sin(ny) + \frac{2n\pi D}{v\ell} \cos(ny), \quad (I7)$$

где $y = \frac{\pi x}{\ell}$.

Искомое решение (II) представляется в окончательном виде:

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{16 N_0 \pi n D^2 v^2 \ell^2}{(4\pi^2 n^2 D^2 + v^2 \ell^2)^2} \cdot e^{-\left(\frac{v^2}{4D} + \frac{n^2 \pi^2 D}{\ell^2}\right)t} \cdot e^{\frac{vx}{2D}} \cdot \left\{ 1 - (-1)^n e^{-\frac{v\ell}{2D}} \right\} \cdot \left\{ \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right) + \frac{2n\pi D}{v\ell} \cos\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right) \right\} + \frac{N_0 \ell v}{D \left(e^{\frac{vx}{D}} - 1 \right)} \cdot e^{\frac{vx}{D}}. \quad (I8)$$

Из общего решения (I8) выводится стационарное распределение концентрации вещества, описываемое экспоненциальной функцией (I6).

Полученные результаты могут быть использованы при изучении процессов вынужденной диффузии примесей в полупроводниках.

Л и т е р а т у р а

И. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз, 1961.

H. Aarna, R. Mankin, E. Reiter

Redistribution of Matter in the Field of External Forces

Abstract

A differential equation for the dopant diffusion induced by external forces in the case of even initial distribution of the dopant is solved. The solution may be used to determine the diffusion parameters included in the solution.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ПРИМЕСИ МЕДИ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Полупроводниковые детекторы и преобразователи излучения в широком интервале длины волны на основе соединений A_2B_6 , в том числе и сульфида кадмия, нашли применение во многих отраслях науки и техники. Несмотря на многие достоинства по сравнению с другими материалами их применение ограничено нестабильностью фотоэлектрических свойств. Можно выделить две группы причин, приводящих к деградации параметров:

- 1) поверхностные явления, состоящие во взаимодействии окружающей газовой среды с поверхностью кристалла;
- 2) процессы в объеме кристалла, вызывающие изменение концентрации и перераспределение дефектов кристаллической решетки.

Причины первой группы подробно исследованы в многочисленных работах (см. напр., [1-3]). Их влияние можно в значительной мере уменьшить, поместив кристалл в высокий вакуум или атмосферу инертного газа.

Ко второй группе относятся различные явления, вызывающие деградацию параметров фотоприемников и фотопреобразователей под действием температуры, поглощаемого света и градиента концентрации дефектов. Подробный анализ элементарных механизмов деградации гетеропреобразователей типа Cu_2S-CdS изложен в [4]. В качестве основных процессов деградации параметров приведены фотохимические реакции, являющиеся причиной нестабильности и фоторезисторов на основе CdS [5, 6], химические реакции (окисление в результате взаимодействия с кислородом воздуха) и диффузия как собственных, так и примесных дефектов кристаллической ре-

шетки. В случае гетеропереходов необходимо учитывать миграцию заряженных дефектов под действием внутреннего электрического поля значительной напряженности (порядка 10^6 В/м), а также под действием внешнего электрического поля в случае фоторезисторов.

При измерениях высокотемпературной равновесной проводимости монокристаллов CdS:Cu [7] в области низких температур (до 800 К) нами наблюдалась нестабильность проводимости. Длительное нахождение кристалла (порядка недели) во внешнем электрическом поле привело к скоплению примеси меди около катода (сильное потемнение кристалла) и к "очистке" кристалла около анода. Равномерное распределение меди восстанавливалось после выключения внешнего электрического поля.

Наблюдаемое перераспределение примеси вдоль кристалла можно объяснить протеканием диффузии меди под действием внешнего электрического поля. Для более подробного изучения процесса и определения диффузионных параметров была разработана математическая модель, приведенная в [8], и проведены соответствующие измерения. В качестве измеряемой величины была выбрана электропроводность кристалла. Выбор такой доступной и удобной для измерений величины оправдан обстоятельством, что в указанном интервале температур (до 800 К) свободные носители заряда (электроны) компенсированы положительно заряженными дефектами меди по условию электронейтральности [7]:

$$n = [(Cu_i Cu_{cd})']. \quad (I)$$

Таким образом, изменение концентрации данного примесного дефекта непосредственно отражается в изменении концентрации свободных электронов. Пользуясь известными из [9] значениями подвижности свободных электронов, можно связать электропроводность кристалла с концентрацией примеси меди в виде дефектов (I).

Измерения электропроводности проводились на монокристаллах, легированных медью до концентрации 10^{24} м⁻³, используя метод четырех зондов [10]. Кристаллы размерами 30x8x1 мм³ поместили в кварцевую ампулу и откачали до высокого вакуума (10^{-4} Па) для устранения явлений, связанных с влиянием окружающей газовой среды (рис. 1). Кристалл

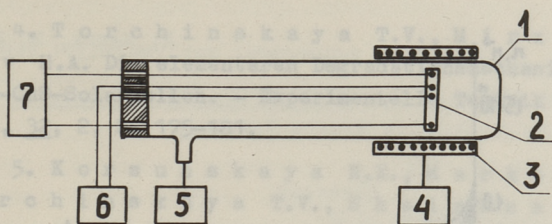


Рис. 1. Схема измерительной установки:
 1 - кварцевая ампула; 2 - кристалл; 3 - нагреватель; 4 - термо-
 регулятор; 5 - высоковакуумная система; 6 - электрометр; 7 - ис-
 точник тока.

нагревали при помощи нагревательного элемента. Температуру кристалла поддерживали с точностью ± 1 К. Внешнее электрическое поле создавали стабилизированным источником тока и приложили к крайним зондам (зонды тока). Разность потенциалов между внутренними зондами измеряли электрометром В7-30 с входным сопротивлением $> 10^{15}$ Ом и записывали с помощью двухкоординатного самописца. Перемещением внутренних зондов вдоль кристалла определили электропроводность в узкой области кристалла между зондами, которую приписывали к средней точке между этими зондами.

На рис. 2 представлены типичные временные зависимости концентрации свободных электронов n после включения внешнего электрического поля ($t = 0$) при различных напряженностях поля. Полученные зависимости подвергались обработке на ЭВМ для сопоставления с выражением (18) из [8]. Используя метод наименьших квадратов, получены значения коэффициента диффузии D и подвижности μ_{Cu} примеси меди в виде положительного заряженного дефекта (I) во внешнем электрическом поле при температуре 620 К:

$$D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1} \quad (2)$$

$$\mu_{Cu} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

Полученное значение D на несколько порядков превосходит значение, полученное в [11] для этой же области температур, определенной по суммарной концентрации диффундирующей меди. Большое значение D объясняется чрезвычайно бы-

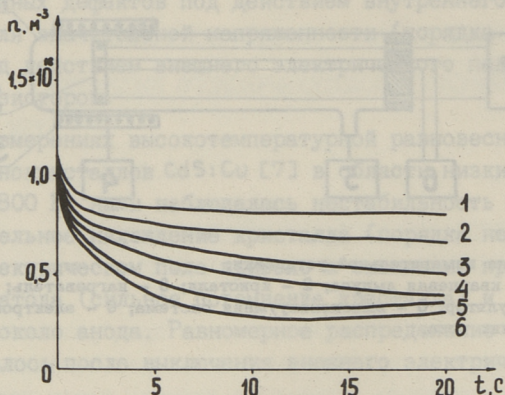


Рис. 2. Зависимости концентрации свободных электронов от времени после включения внешнего электрического поля при различных напряжениях: 1 - 2×10^3 В/м; 2 - 4×10^3 В/м; 3 - 6×10^3 В/м; 4 - 8×10^3 В/м; 5 - 10^4 В/м; 6 - $1,2 \times 10^4$ В/м.

строй диффузией межузельной меди Cu_i с предварительной диссоциацией комплекса $(\text{Cu}_i \text{Cu}_{\text{Cd}})$. Наблюдаемое скопление примеси меди около катода в течение длительного времени объясняется кинетикой протекания более медленной квазихимической реакции перехода меди из электронейтральной формы в виде дефекта $(\text{Cu}_i \text{Cu}_{\text{Cd}})_2^x$ в заряженную [7]. Значение μ_{Cu} получено впервые и может служить для объяснения деградации гетеропереходов $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$ под действием внутреннего электрического поля.

Л и т е р а т у р а

1. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. - М.: Мир, 1969.

2. А арна Х.А., Кукк П.Л., Ныгес М.Т. Хемосорбция кислорода на сульфиде кадмия в зависимости от температуры. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1969, № 279, с. 67.

3. А арна Х.А., Кукк П.Л., Ныгес М.Т., Х и й е Я.В. Хемосорбция кислорода на сульфиде кадмия в зависимости от стехиометрии. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, серия А, 1969, № 279, с. 77.

4. Torchinskaya T.V., Mirzazhanov M.A. Die elementaren Degradationsmechanismen in $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ -Solarzellen. - Experimentelle Technik der Physik, 1984, 32, 2, S. 175-181.

5. Korsunskaya N.E., Markenich I.V., Torchinskaya T.V., Sheinkman M.K. Photosensitivity degradation mechanism in CdS:Cu single crystals. - Phys. Stat. Sol., A, 1980, 60, 4, p. 565-572.

6. Есипбергенов Б., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В. Фотостимулированное разрушение центров безызлучательной рекомбинации в "чистых" и легированных Cu кристаллах CdS .

7. Kukk P.L., Aarna H.A., Voogne M.P. High-temperature point defects in CdS:Cu . - Phys. Stat. Sol., A, 1981, 63, p. 389.

8. Аарна Х.А., Манкин Р.Й., Рейтер Э.К. Перераспределение вещества в поле внешних сил. См. наст. сб., с. 39.

9. Bube R.H. Large-signal photoconductivity in semiconductors. - Solid State Electronics, 1984, 27, 5, p. 467-475.

10. Ковтонюк А.Ф., Концевой Ю.А. Измерения параметров полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1970.

11. Szeto W., Somorjai G.A. Optical study of copper diffusion in cadmium sulfide single crystals. - J. Chem. Phys., 1966, 44, 9, p. 3490-3495.

The Study of Copper Impurity Migration in
Cadmium Sulfide Single Crystals

Abstract

The present paper deals with the copper impurity diffusion induced by the external electric field in cadmium sulfide single crystals. The diffusion coefficient and mobility of copper in the form of certain defects of the crystal lattice are determined. Possible diffusion mechanisms are discussed.

УДК 546.22.48; 537.311

М.И. Крункс, Э.Я. Мелликов,
М.И. СейлентхалЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
БАРЬЕРОВ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ,
ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПУЛЬВЕРИЗАЦИИ

Введение

Широкое распространение гетеропереходных солнечных элементов в настоящее время ограничено ввиду высокой стоимости монокристаллических полупроводниковых материалов. Поликристаллические полупроводниковые слои отличаются дешевизной и простотой изготовления, но в то же время многие параметры этих слоев сильно зависят от методики и способа их изготовления. В настоящей работе проведены электрические и фотоэлектрические измерения пленок сульфида кадмия, полученного методом химической пульверизации водных растворов хлоридов кадмия и цинка и тиомочевины на нагретую подложку в атмосфере воздуха по методике, описанной нами ранее [1].

Экспериментальная часть

Пленки CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$ толщиной 1–2 мкм были изготовлены на стеклянных подложках с проводящим покрытием из SnO_2 при температурах 625–725 К. Концентрацию носителей в пленках измеряли емкостным методом на барьере Шоттки, образованном между ртутью и CdS [2]. Ртутный зонд высокого давления ЗМР-2 обеспечивал хороший барьер Шоттки на пленках CdS с площадью 0,64 мм². Вольтфарадные зависимости барьера определяли на частоте тестирующего сигнала 30 кГц. Точность определения емкости была не хуже 0,1 % от полной емкости структуры.

Спектральную зависимость фотонапряжения определяли на структурах $Cd_{1-x}Zn_xS - Cu$, полученных напылением в вакууме меди на исходную пленку $Cd_{1-x}Zn_xS$ с последующим отжигом на воздухе при $T = 525$ К. Световой поток монохроматора SPM-2, модулированный с частотой 22 Гц, создавал на образце переменное фотонапряжение, которое усиливали и синхронно детектировали усилителем-преобразователем УПИ-1 и записывали ленточным самописцем Г1В1, который одновременно механически сканировал монохроматор. Точность определения энергий возбуждающих световых квантов во всем использованном диапазоне света (0,4 – 1,4 мкм) была не хуже 0,01 эВ. Все измерения проводили при температуре $T = 293$ К.

Результаты и их обсуждение

Концентрацию и распределение мелких примесей в глубине пленки определяли из зависимости обратной емкости структуры от приложенного напряжения. Экспериментальные результаты указывают на равномерное распределение донорных дефектов по глубине (до 0,3 мкм поверхности) в пульверизованных пленках $CdS, Cd_{1-x}Zn_xS$. В то же время концентрация свободных носителей уменьшается с ростом концентрации цинка в пленках $Cd_{1-x}Zn_xS$. В пленках CdS концентрация электронов около $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1, кривые 1, 2, 3), в пленках $Cd_{0,95}Zn_{0,05}S$ концентрация носителей уменьшается до $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1, кривая 4). Отклонение концентрации от среднего не превышает 10%. Равномерность легирования по площади структуры ($25 \times 25 \text{ мм}^2$) определяли измерением концентрации носителей в разных точках пленки (рис. 2). Результаты, представленные на рис. 1 и 2, подтверждают, что метод химической пульверизации ведет к пленкам CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$ с однородным распределением носителей по объему.

Спектры фотонапряжения полученных образцов в основном можно разделить на два класса (рис. 3) в зависимости от наличия в спектре фотонапряжения пика при 0,7 мкм, вызванного переходом электрона с глубокого уровня в запрещенной зоне. В спектрах всех образцов кроме пика при 0,5 мкм, соответствующего переходу зона – зона $Cd_{1-x}Zn_xS$ при $E_g = 2,4 - 2,6$ эВ наблюдается пик при 0,94 мкм.

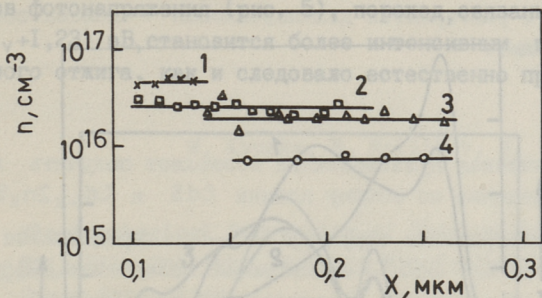


Рис. 1. Зависимость концентрации свободных электронов по глубине образца пленок CdS (1,2,3) и $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{S}$ (4).

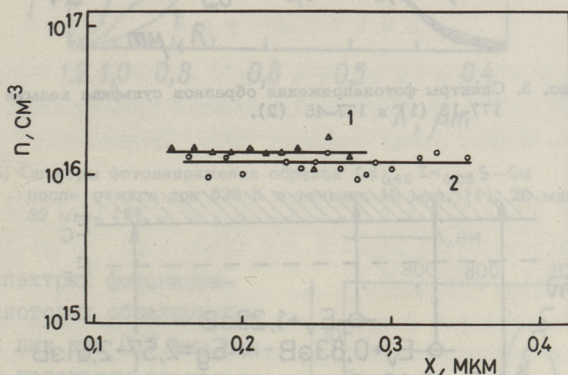


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных электронов по глубине пленок CdS в различных точках образца.

Полученный спектр фотонапряжения можно объяснить только исходя из предположения, что при отжиге структур $\text{CdS}-\text{Cu}$ в течение 10 минут вследствие диффузии атомов Cu вместо классического барьера Шоттки $\text{CdS}-\text{Cu}$ образуется гетеропереход $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{CdS}$. При этом наблюдаемые в спектрах фотонапряжения пики нельзя связывать с электронными переходами в вырожденном слое Cu_{2-x}S , как это было сделано в [3], так как этот слой не принимает участия в образовании фотонапряжения. Поэтому считаем, что все наблюдаемые максимумы в спектрах связаны с фотовозбуждением электронов с глубоких уровней в запрещенной зоне CdS в зону проводимости по схеме, приведенной на рис. 4.

Методом спектроскопии глубоких уровней установлено наличие в легированном медью сульфиде кадмия двух глубоких

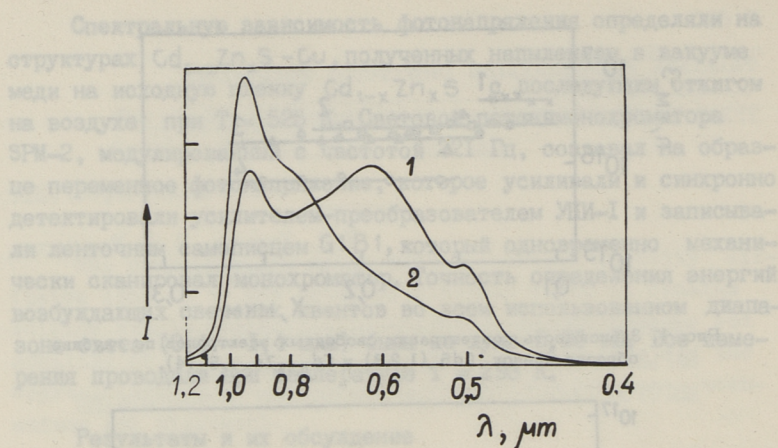


Рис. 3. Спектры фотонапряжения образцов сульфида кадмия 177-13 (1) и 177-45 (2).

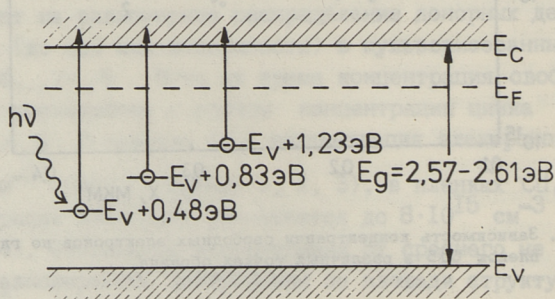


Рис. 4. Диаграмма электронных переходов в сульфиде кадмия.

уровней [4]. Детальная структура этих уровней была недавно изучена в работе [5], где показано, что эти глубокие примесные уровни являются основным ($E_V + 0,34$) эВ и возбужденным ($E_V + 1,1$) эВ состоянием медного центра в сульфиде кадмия. Некоторое различие в положениях уровней в наших структурах ($E_V + 0,48 \pm 0,02$) эВ и ($E_V + 1,23 \pm 0,04$) эВ по сравнению с литературными результатами можно объяснить более широкой запрещенной зоной пленок $Cd_{0,95}Zn_{0,05}S$ ($E_g = 2,61$ эВ) по сравнению с CdS . Для подтверждения этого предположения нами было проведено изучение влияния дополнительных отжигов на спектры фотонапряжения. Как видно из

спектров фотонапряжения (рис. 5), переход, связанный с уровнем ($E_v+1,23$) эВ, становится более интенсивным после дополнительного отжига, как и следовало естественно предполагать.

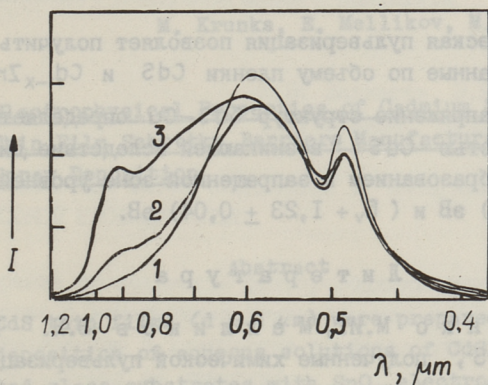


Рис. 5. Спектры фотонапряжения образца $Cd_{0,95}Zn_{0,05}S-Cu$ после отжига при 523 К в течение 10 мин. (1), 20 мин. (2), 32 мин. (3).

В спектрах фотонапряжения некоторых образцов появляется пик при 0,7 мкм, связанный с переходом электрона от глубокого уровня ($E_v+0,83 \pm 0,03$) эВ. На основе литературы ответственный за этот уровень дефект можно идентифицировать как $(V_{Cd}Cl_S)'$ [6]. Данный дефект является причиной появления SA-полосы в спектрах фотолюминесценции пленок CdS (рис. 6). Интенсивность данной полосы в спектре ФЛ определяется температурой получения пленок CdS, причем при повышении температуры подложки выше 673 К интенсивность этой полосы фотолюминесценции

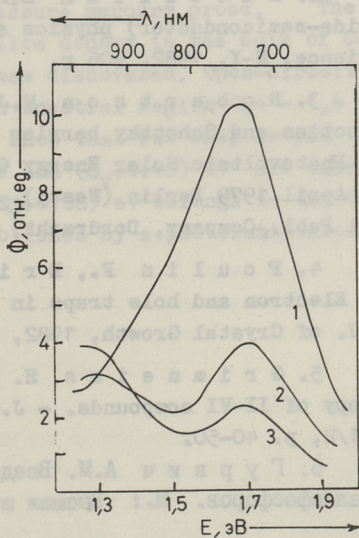


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции pulverизованных пленок CdS, полученных при разных температурах роста. T , К: 1 - 863, 2 - 708, 3 - 773.

уменьшается и разгорается длинноволновая γ -полоса свечения (около 1,0 мкм).

Выводы

1. Химическая пульверизация позволяет получить однородно легированные по объему пленки CdS и $Cd_{1-x}Zn_xS$.
2. Фотонапряжение структур CdS-Cu определяется фоточувствительностью CdS, возникающей вследствие диффузии меди в CdS образованием в запрещенной зоне уровней ($E_V + 0,48 \pm 0,02$) эВ и ($E_V + 1,23 \pm 0,04$) эВ.

Л и т е р а т у р а

1. К р у н к с М.И., М е л л и к о в Э.Я. Пленки CdS и CdZnS, полученные химической пульверизацией растворов. - В кн.: Химия твердого тела. Свердловск, 1982, с. 20-25.
2. N i c o l l i a n Е.Н., B r e w s Y.R. MOS (metal-oxide-semiconductor) physics and technology. Wiley-Interscience, N-Y, 1982. 906 p.
3. R o b e r t s o n M.J., W o o d s J. CdS heterojunction and Schottky barrier photovoltaic devices. - 2nd EC Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings (23-26 April 1979 Berlin (West)). Ed. R. van Overstraten, Reidel Publ. Company, Dordrecht, 1979, p. 909-916.
4. P o u l i n F., B r i n k m a n A.W., W o o d s J. Electron and hole traps in the Cu_xS -CdS heterojunctions. - J. of Crystal Growth, 1982, v. 59, N 1/2, p. 240-245.
5. G r i m m e i s s H. Deep level junction spectroscopy of II-VI compounds. - J. of Crystal Growth, 1982, v.59, N 1/2, p. 40-50.
6. Г у р в и ч А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971. 336 с.

M. Krunka, E. Mellikov, M. Seilenthal

Electrophysical Properties of Cadmium Sulphide
Thin Film Schottky Barriers Manufactured by Chemical
Spray Deposition

Abstract

CdS thin films ($d \approx 1 \mu\text{m}$) were prepared by chemical spray deposition of aqueous solutions of CdCl_2 and thiourea on heated glass substrates with SnO_2 electrodes at 350–450 °C.

Capacitance-voltage measurements of films at 30 kHz were performed with high-pressure mercury probe. The uniform distribution of shallow donors in the bulk of CdS and throughout the surface was discovered. Open-circuit photovoltage measurements in spectral region 0,4 – 1,4 μm Cu-CdS on Schottky barriers show that two deep levels in the CdS bandgap ($E_V+1.23$) eV and ($E_V+0.48$) eV are caused by the Cu atom. The level ($E_V+0.68$) eV belongs to the CdS native defect that was established by a photoluminescence measurement.

Х.Э. Валласте, Э.Я. Мелликов,
Т.А. Тувике, Ы.В. Палмре

ИЗМЕРЕНИЕ СВЧ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В МАТЕРИАЛАХ С ВЫСОКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Измерение проводимости фотопроводящих кристаллофосфоров совместно с измерениями люминесценции позволяют глубже понимать физические и химические свойства этих материалов, широко используемых на практике.

Если известна холловская подвижность носителей заряда, то по измерению проводимости можно определить концентрацию последних по формуле

$$\sigma = e\mu n, \quad (I)$$

где σ — проводимость;

e — заряд электрона;

μ — подвижность;

n — концентрация носителей заряда.

Температурные, спектральные и релаксационные характеристики изменения концентрации n , в свою очередь, дают информацию, необходимую для выяснения связи между технологическими параметрами, с одной стороны, и люминесцентными и фотопроводящими свойствами, с другой стороны.

Известные методы измерения фотопроводимости можно разделить на три класса — измерения на постоянном или низкочастотном переменном токе [1], измерения комплексной диэлектрической проницаемости на радиочастотах [2] и измерения в области сверхвысоких частот [3-5]. Первые два метода характеризуются относительно плохой воспроизводимостью и трудностью трактовки результатов, так как здесь играют существенную роль контактные, поляризационные и довершинные эффекты. СВЧ методы свободны от этих недостатков.

Образцы для измерения СВЧ проводимости представляют собой, как правило, тонкие моно- или поликристаллические пластинки или слои порошкообразного материала, нанесенные на диэлектрическую подложку. В большинстве работ измерения проводились в т.н. продольном режиме, где образец расположен вдоль оси волновода параллельно его узкой стороне и работает как аттенуатор. Для освещения образца в узкой стороне волновода имелись щели. При анализе результатов предполагалось, что исследуемый фотопроводник обладает достаточно низкой концентрацией свободных носителей заряда, так что присутствие образца в волноводе не влияет на фазовую постоянную распространения СВЧ поля. Другими словами, принималось, что можно пренебрегать искажением картины поля в волноводе, вызванным образцом. В таком случае оправдано использование вариационного исчисления для решения уравнений Максвелла [6], что дает линейную зависимость проводимости от затухания поля в децибелах. В опубликованных до сих пор работах [3-5] действительно исследовались материалы с низкой проводимостью (Si , Ge , чистые CdS , ZnS и др.), что обеспечивало хорошее совпадение теории с экспериментом. Многие из используемых на практике кристаллофосфоров обладают значительно большей (на 3-4 порядка) проводимостью, и вышеприведенные предположения сильно нарушаются. Построение точной теории с учетом искажений поля в волноводе, однако, является весьма сложной задачей.

При больших концентрациях носителей заряда (порядка $10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) удобнее использовать для измерений проводимости СВЧ резонатор [7]. Последний представляет собой короткозамкнутый отрезок волновода, в котором образец помещается перпендикулярно оси волновода в пучности электрического поля (т.е. на расстоянии $(1+2n) \lambda/4$ от короткого замыкания, где n - целое число).

Рассмотрим задачу о результирующем коэффициенте отражения СВЧ поля в системе, состоящей из четырех последовательных слоев с разными показателями преломления [7] (см. рис.1).

Среда 1 представляет собой воздух с постоянной распространения Γ_1 и волновым сопротивлением Z_{01} . Среда 2 - слой кристаллофосфора (влиянием диэлектрической подложки здесь можно пренебречь) с постоянной распространения γ и импедансом Z_{02} . Среда 3 в общем случае может быть любой диэлектрик, но в данном случае это также воздух.

Для падающего на поверхность $X = 0$ СВЧ излучения можно записать следующее выражение для коэффициента отражения:

$$\frac{E_R}{E_{in}} = \frac{Z_{(x=0)} - Z_{01}}{Z_{(x=0)} + Z_{01}}, \quad (2)$$

где E_R и E_{in} - соответственно напряженности отраженного и падающего полей.

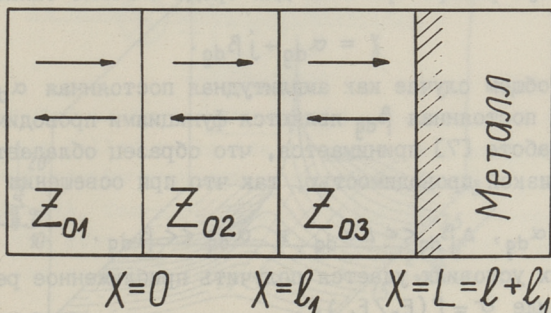


Рис. 1. Схема резонатора.

После ряда преобразований импедансов начиная с металлической поверхности выражение для коэффициента отражения принимает вид:

$$\frac{E_R}{E_{in}} = \left[\frac{-Z_{03}}{Z_{01}} \tanh \Gamma_3 l \left(\frac{Z_{01}}{Z_{02}} \tanh \gamma l_1 - 1 \right) + \frac{Z_{02}}{Z_{01}} \tanh \gamma l_1 - 1 \right] \times \left[\frac{Z_{03}}{Z_{01}} \tanh \Gamma_3 l \left(\frac{Z_{01}}{Z_{02}} \tanh \gamma l_1 + 1 \right) + \frac{Z_{02}}{Z_{01}} \tanh \gamma l_1 + 1 \right]^{-1}, \quad (3)$$

где $Z_{01} = j\omega\mu_0/\Gamma_1$; $Z_{02} = j\omega\mu_0/\gamma$ и $Z_{03} = j\omega\mu_0/\Gamma_3$;
 $\omega = 2\pi f$ - круговая частота СВЧ поля;
 μ_0 - магнитная постоянная.

Для постоянных распространения в данном случае (среда I и среда 3 - воздух) можем написать:

$$\text{среда I:} \quad \Gamma_1 = j\beta = (-\omega\mu_0\varepsilon_0)^{1/2}; \quad (4)$$

$$\text{среда 2:} \quad \gamma = (-\omega^2\mu_0\varepsilon_r\varepsilon_0 + j\omega\mu_0\sigma)^{1/2}; \quad (5)$$

$$\text{среда 3:} \quad \Gamma_3 = j\beta = (-\omega\mu_0\varepsilon_0)^{1/2}. \quad (6)$$

Здесь σ - проводимость фотополупроводника. Окончательное выражение для коэффициента отражения будет:

$$\frac{E_R}{E_{in}} = \left[-j\beta \tan \beta l \left(\frac{\gamma}{j\beta} \tanh \gamma l_1 - 1 \right) + \frac{j\beta}{\gamma} \tanh \gamma l_1 - 1 \right] \times \\ \times \left[j \tan \beta l \left(\frac{\gamma}{j\beta} \tanh \gamma l_1 + 1 \right) + \frac{j\beta}{\gamma} \tanh \gamma l_1 + 1 \right]^{-1}. \quad (7)$$

Постоянную распространения для среды 2 можно записать в виде

$$\gamma = \alpha_{dg} + j\beta_{dg}.$$

В общем случае как амплитудная постоянная α_{dg} , так и фазовая постоянная β_{dg} являются функциями проводимости среды. В работе [7] принимается, что образец обладает достаточно низкой проводимостью, так что при освещении можно принимать

$$\alpha_{dg}, \Delta \beta_{dg} \ll \Delta \alpha_{dg} \quad \text{и} \quad \alpha_{dg} \ll \beta_{dg}.$$

При этих условиях удастся получить приближенное решение ур. (7) в виде $\sigma = f(E_R/E_{in})$.

Итак, имеющиеся в литературе теоретические подходы к измерению проводимости фотополупроводников пригодны исключительно к высокоомным материалам. Ниже предлагается способ интерпретации экспериментальных данных для материалов с высокой проводимостью (концентрация свободных носителей заряда порядка $10^{14} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Рассмотрим среду 2 (рис. 1) как электронно-дырочную плазму, для которой амплитудная и фазовая постоянные имеют вид:

$$\alpha_{dg} = \sqrt{\frac{\omega^2 \mu_0 \epsilon_0}{2} \left[-\left(\epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) + \sqrt{\left(\epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) + \left(\frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right)^2} \right]}; \quad (8)$$

$$\beta_{dg} = \sqrt{\frac{\omega^2 \mu_0 \epsilon_0}{2} \left[\left(\epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) + \sqrt{\left(\epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) + \left(\frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right)^2} \right]}; \quad (9)$$

где ϵ_r - относительная диэлектрическая проницаемость;

$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$ - плазменная частота;

γ - частота соударений;

n - концентрация носителей заряда;

m - их эффективная масса.

После подстановки (8) и (9) в (7) с учетом (1) и (4-6)

получаем окончательное выражение для зависимости коэффициента отражения от концентрации свободных носителей. Ввиду громоздкости это выражение здесь не приводится, а на рис. 2 приведены результаты его численного решения для порошкообразного образца CdS:Cu:Cl толщиной 0,1 мм. Частота поля возбуждения 37,5 ГГц, подвижность электронов $300 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\epsilon_r = 10$, $\nu = 3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

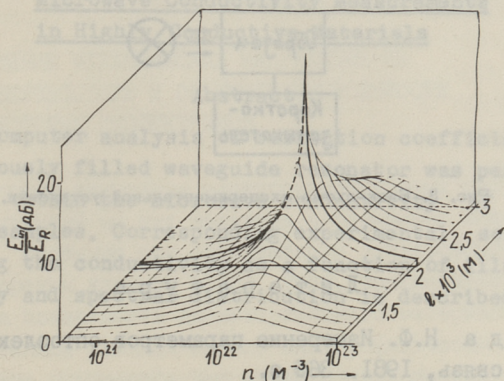


Рис. 2. Теоретическая зависимость.

Используемая нами экспериментальная установка построена по схеме СВЧ моста.

В качестве СВЧ генератора используется генератор Г4-И5 на частоте 37,5 ГГц. Стабильность по частоте составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$, выходная мощность 5 мВт. Все узлы установки стандартные, кроме резонатора. Последний представляет собой микрометрический короткозамыкатель, поршень которого изготовлен из стеклянной пластинки, покрытой пленкой SnO_2 . Такой прозрачный для видимой части спектра поршень позволяет осуществлять равномерное освещение образца, помещенного в волновод за поршнем. Равномерность освещения в таком резонаторе по сравнению с вариантами, примененными другими авторами [7], позволяет значительно повысить точность измерений.

Блок-схема установки приведена на рис. 3.

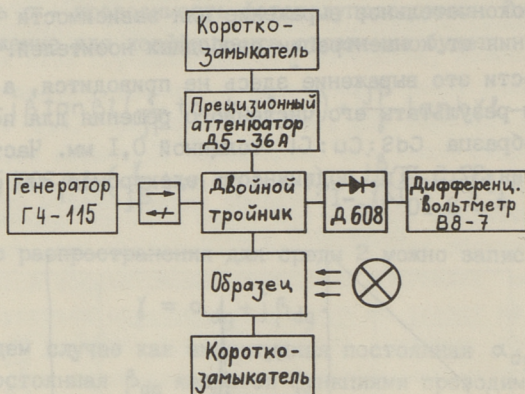


Рис. 3. Блок-схема экспериментальной установки.

Л и т е р а т у р а

1. Г е д а Н.Ф. Измерение параметров оптоэлектроники. - М.: Радио и связь, 1981. 369 с.

2. D i n g L., S h i h I., P a v l a s e k T.J.F., C h a m p n e s s C.H. Measurement of the photo-induced complex permittivity of Si, Ge and Te at 9 GHz. - IEE Trans. Microwave Theory Techn., 1984, MTT-32, 2, p. 151-157.

3. D z i e s i a t y J. Photoleitfähigkeitsuntersuchungen an CdS- und CdSe-Einkristallen mit einer kontaktfreien Mikrowellen-methode. - Phys. Stat. Sol., 1964, 6, p. 913-924.

4. S h e p p a r d A.P. Microwave attenuation with photoconductive materials. - IEEE Trans. Instr. Meas., 1966, IM-15, p. 44-47.

5. K r a m e r B., G e l f m a n S., K a l i k s t e i n K. Microwave photoconductivity and luminescence of ZnS and CdS phosphors. - Phys. Rev., B., 1972, 6, 2, p. 556-564.

6. B e r k A.D. Variational Principles for electromagnetic resonators and waveguides. - IRE Trans. Antennas Propagation, 1956, AP-4, p. 104-111.

7. D i x o n S., G i o r d a n o R.F., J a c o b s H.

Semiconductor conductivity measurements using a high-sensitivity technique. - J. Appl. Phys., 1974, 45, 6, p. 2570-2577.

H. Vallaste, E. Mellikov, T. Tuvike, Ö. Palmre

Microwave Conductivity Measurements
in Highly Conductive Materials

Abstract

A computer analysis of reflection coefficient for inhomogeneously filled waveguide resonator was performed in order to obtain the microwave conductivity of photoconductive samples. Corresponding experimental set-up for measuring the conductivity as a function of illumination intensity and spectral distribution is described.

ст существенное влияние на его электрофизические свойства. Прежде всего ухудшаются его электроизоляционные свойства вследствие поверхностного загрязнения его относительно низкоомная слой конденсированной влаги и проникновения влаги внутрь материала. Последнее снижает электрическую прочность, а также может привести к растворению компонентов диэлектрического материала и изменению его химического состава.

В процессе эксплуатации диэлектрические материалы могут подвергаться механическим напряжениям. Последние могут вызвать появление микротрещин, в которых может скапливаться влага. Таким образом, механические напряжения могут вызвать более интенсивное поглощение влаги, что обуславливает более сильное снижение объемного и поверхностного сопротивления диэлектриков. Насыщенные влагой участки диэлектриков обладают большей диэлектрической проницаемостью, вследствие чего в менее увлажненных участках диэлектриков резко возрастает напряженность электрического поля. Следовательно, наличие влаги обуславливает перераспределение электрического поля внутри диэлектриков, снижает их электрическую прочность. Наличие же механических напряжений в диэлектрике может вызвать более интенсивным образом ухудшение электроизоляционных свойств его при эксплуатации во влажной среде.

В.П. Бендер, В.А. Веймер, А.Л. Мере,
А.Д. Ронинсон, А.Э. Силас

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА
ПОВЕРХНОСТНУЮ И ОБЪЕМНУЮ ПРОВОДИМОСТИ
НЕКОТОРЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Вопросы улучшения электроизоляционных свойств диэлектриков и изделий из них являются чрезвычайно важными и актуальными, особенно при эксплуатации электрооборудования во влажном морском климате [1-3]. Вода, конденсированная из воздуха на поверхность диэлектрического материала, оказывает существенное влияние на его электрофизические свойства. Прежде всего ухудшаются его электроизоляционные свойства вследствие поверхностного шунтирования его стносительно низкообъемным слоем конденсированной влаги и проникновения влаги внутрь материала. Последнее снижает электрическую прочность, а также может привести к растворению компонентов диэлектрического материала и изменению его химического состава.

В процессе эксплуатации диэлектрические материалы могут подвергаться механическим напряжениям. Последние могут вызвать появление микротрещин, в которых может скапливаться влага. Таким образом, механические напряжения могут вызвать более интенсивное поглощение влаги, что обусловит более сильное снижение объемного и поверхностного сопротивлений диэлектриков. Насыщенные влагой участки диэлектриков обладают большей диэлектрической проницаемостью, вследствие чего в менее увлажненных участках диэлектриков резко возрастает напряженность электрического поля. Следовательно, наличие влаги обуславливает перераспределение электрического поля внутри диэлектриков, снижает их электрическую прочность. Наличие же механических напряжений в диэлектрике может сделать более интенсивным процесс ухудшения электроизоляционных свойств его при эксплуатации во влажной среде.

В связи с этим нами выполнялись экспериментальные исследования для определения количественных характеристик влияния механических напряжений на электроизоляционные свойства различных диэлектрических материалов при эксплуатации их во влажной среде. Исследования проводились на образцах из текстолита марки ПТК, стеклотекстолита марки СТЭТ-1 и резин марок ИРП-1074, ИРП-1075 и МБ.

Механические напряжения в образцах из текстолита и стеклотекстолита создавались с помощью деформации изгиба. При этом сначала для каждого образца определяли механические напряжения $\sigma_{раз}$, при которых образец разрушался. Затем для каждого диэлектрического материала испытания проводили на двух одинаковых образцах, из которых один не подвергался, а второй подвергался механическим напряжениям σ , при этом величина σ составляла от 0 до $0,6 \sigma_{раз}$. Испытания проводились в климатической камере при относительной влажности воздуха от 30 до 100 % и температуре 295 К.

Механические напряжения в образцах из резины создавались с помощью одностороннего и всестороннего растяжений. При этом величина одностороннего растяжения составляла до 20 %, а всестороннего растяжения до 10 %. Испытания проводились при относительной влажности воздуха от 30 до 98 % и при температуре 295 К.

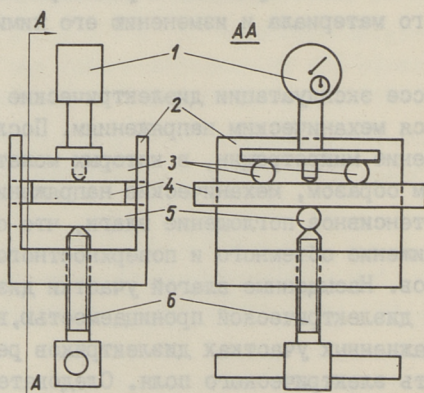


Рис. 1. Установка для создания механических напряжений в диэлектриках: 1 - индикатор линейных перемещений типа КИ, 2 - корпус, 3 - неподвижные валики, 4 - образец, 5 - подвижный валик, 6 - прижимной винт.

На рис. 1 приведена схема установки для создания деформации изгиба. Величину деформации характеризует стрелка прогиба, которая измеряется с помощью индикатора линейных перемещений типа ИИ. Исследуемый образец из текстолита или стеклотекстолита был прямоугольной формы размером 50x25 мм и толщиной 2-5 мм.

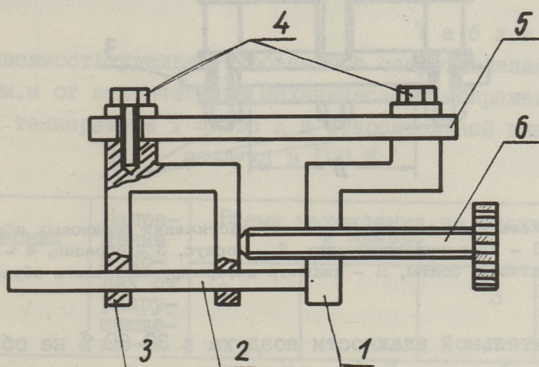


Рис. 2. Установка для одностороннего растяжения резиновых образцов: 1 - корпус, 2 - направляющие салазки, 3 - каретка, 4 - крепежные болты, 5 - образец, 6 - растягивающий винт.

На рис. 2 приведена схема установки для создания одностороннего растяжения образцов из резины. Исследуемый образец прямоугольной формы закрепляется с двух сторон крепежными болтами. Величина деформации характеризуется относительным удлинением под действием растягивающего винта. Схема установки для создания всестороннего растяжения образцов из резины приведена на рис. 3. Образец в форме круга закрепляется по периметру крепежными болтами. Всестороннее растяжение создается растягивающим винтом, который упирается в центр образца. Величину деформации характеризует относительное увеличение диаметра деформируемого образца, которое вычисляется через стрелку прогиба. Например, относительной деформации 10 % всестороннего растяжения соответствует стрелка прогиба $0,23 D$, где D - диаметр образца.

Для каждой марки резин испытания проводились на двух образцах, из которых один подвергался, а другой не подвергался растяжению. В результате испытаний установлено, что

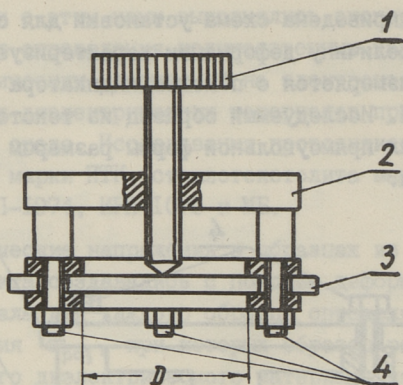


Рис. 3. Установка для всестороннего растяжения резиновых образцов: 1 - растягивающий винт, 2 - корпус, 3 - образец, 4 - крепежные болты, D - диаметр деформируемой части образца.

при относительной влажности воздуха в 30-60 % не обнаруживается влияние механических напряжений на величину удельного сопротивления образцов из текстолита и стеклотекстолита. Это влияние обнаруживается только при относительной влажности воздуха более 70 %, о чем свидетельствуют данные экспериментов, приведенные в таблицах I и 2.

Для образцов из резин при одностороннем растяжении до 20 % в течение до 10 суток ни в сухой, ни во влажной атмосфере (относительная влажность более 70 %) не обнаружено влияния механических напряжений на величину удельного сопротивления. Только при всестороннем растяжении и при относительной влажности воздуха более 70 % обнаруживается ухудшение электроизоляционных свойств резин, о чем свидетельствуют данные экспериментов, приведенные в таблице 3.

Образцы из резин после завершения экспериментов со всесторонним растяжением во влажной атмосфере оставляли в ненапряженном состоянии в среде с влажностью воздуха в 35-40 %. Через несколько суток пребывания в такой среде происходило высыхание образцов, в результате чего удельное объемное и поверхностное сопротивления восстанавливали свои исходные значения. При введении этих же образцов вновь во влажную среду без приложения механических напряжений поверхностное удельное сопротивление у них становилось ниже,

чем у образцов, не подвергавшихся до этого всестороннему растяжению. В значениях же удельного объемного сопротивления различия не обнаружено. Это свидетельствует о том, что под действием всестороннего растяжения на поверхности резин возникают механические нарушения, обуславливающие дополнительную адсорбцию воды.

Т а б л и ц а I

Зависимость удельного объемного сопротивления ρ_v в Ом.м от статического механического напряжения при температуре $T = 295$ К и относительной влажности воздуха в 100 %

№ п/п	Материал	Напряжение в долях от разрушающего	Время нахождения во влажной среде в сутках			
			0	I	3	7
I	Текстолит марки ПТК	0	$4,8 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^5$
		0,6	$4,8 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^7$	$0,8 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^5$
2	Стекло-	0	$8 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$	$5,2 \cdot 10^9$
	текстолит	0,1	$8 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$0,56 \cdot 10^9$
	марки	0,6	$8 \cdot 10^{12}$	$0,8 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{10}$	$0,21 \cdot 10^9$
	СТЭТ-I					

Т а б л и ц а 2

Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_s в Ом от статического механического напряжения при комнатной температуре и относительной влажности в 100 %

№ п/п	Материал	Напряжение в долях от разрушающего	Время нахождения во влажной среде в сутках			
			0	I	3	7
I	Текстолит марки ПТК	0	$1,5 \cdot 10^{13}$	$6,0 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^8$
		0,6	$1,5 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^8$	$0,5 \cdot 10^8$
2	стекло-	0	$1,1 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$
	текстолит	0,1	$1,1 \cdot 10^{15}$	$0,2 \cdot 10^{12}$	$0,62 \cdot 10^{10}$	$0,44 \cdot 10^{10}$
	марки	0,6	$1,1 \cdot 10^{15}$	$0,12 \cdot 10^{11}$	$0,18 \cdot 10^{10}$	$0,35 \cdot 10^{10}$
	СТЭТ-I					

Т а б л и ц а 3

Снижение удельного объемного ρ_v и поверхностного ρ_s сопротивлений резиновых диэлектриков под действием всестороннего растяжения в 10 % в течение 7 суток при относительной влажности воздуха в 98 %

№ п/п	Материал	Толщина образцов в мм	Относительное снижение	
			ρ_v	ρ_s
1	ИРП-1074	2,0	1,2	30
2	ИРП-1075	1,9	1,1	10
3	ИРП-1075	3,5	1,1	10
4	МБ	2,2	1,3	30

Примечание: приведенные в таблице 3 данные характеризуют уменьшение значений ρ_v и ρ_s по сравнению со значениями тех же величин у таких же образцов резиновых диэлектриков, не подвергавшихся механическим деформациям

На основании выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. При относительной влажности воздуха менее 70 % (при малой влажности воздуха) механические напряжения практически не влияют на электроизоляционные свойства текстолита, стеклотекстолита и резин.

Это влияние становится существенным при влажном воздухе (влажность более 70 %) и зависит как от величины механических напряжений, так и от длительности пребывания во влажной среде.

2. Наиболее чувствителен к воздействию механических напряжений стеклотекстолит. Например, при механических напряжениях $\sigma = 0,6 \sigma_{раз}$ и при влажности воздуха в 100 % за 7 суток удельное поверхностное сопротивление ρ_s стеклотекстолита марки СТЭТ-1 снизилось в 40 раз больше, а удельное объемное сопротивление ρ_v - в 25 раз больше, чем у такого же образца, не подвергавшегося механическим напряжениям. У текстолита марки ПТК влияние механических напряжений проявляется слабее. При тех же условиях опыта величина ρ_s снизилась в

10 раз и величина ρ_v - в 2,5 раза больше, чем у такого же образца, не подвергавшегося механическим напряжениям (таблицы 1 и 2).

3. Хотя удельное сопротивление стеклотекстолита под воздействием механических напряжений снижается в большей степени, чем у текстолита, абсолютное значение его остается существенно больше, чем у текстолита (таблицы 1 и 2).

4. Одностороннее растяжение резин не влияет на величину удельного сопротивления их. Это связано с тем, что при такой деформации существующие на поверхности поры по площади не увеличиваются: вдоль линии растяжения они растягиваются, а в поперечном направлении сжимаются.

5. При всестороннем растяжении резин существенно уменьшается поверхностное удельное сопротивление ρ_s , а удельное объемное сопротивление ρ_v снижается незначительно (таблица 3). Наилучшие показатели у резины марки ИРП-1075. Следует при этом учесть, что согласно [4] при отсутствии механических напряжений и при нахождении во влажной среде (относительная влажность воздуха 98 %) в течение 1, 2, 3, 7 и 64 суток абсолютные значения величин ρ_v и ρ_s у резины марки ИРП-1075 не ниже, чем у стеклотекстолита СТЭТ-1 и выше, чем у текстолита ПТК.

Из этого следует, что при нахождении во влажной среде и под воздействием механических напряжений абсолютное значение величины ρ_s будет не ниже, чем у стеклотекстолита и выше, чем у текстолита, а значение величины ρ_v будет выше, чем у текстолита и стеклотекстолита. Последнее связано с тем, что проникновение воды в глубину резин происходит гораздо медленнее и в меньшей степени, чем в материалы с волокнистой структурой (текстолит и стеклотекстолит).

Таким образом, при эксплуатации во влажной среде и при наличии механических напряжений электроизоляционные свойства резины марки ИРП-1075 будут выше, чем у текстолита и стеклотекстолита.

Л и т е р а т у р а

И. Новиков М.И., Ф е д о р о в А.М. Влагостойкость радиоэлектронной аппаратуры. М., Радио и связь, 1981. 80 с.

2. Бендер В.П., Ронинсон А.Д., Силас А.Э. Влияние влажности на поверхностную и объемную проводимость некоторых диэлектриков. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 545, с. 79-88.

3. Веймер В.А., Ронинсон А.Д. Влияние адсорбционных процессов на электрофизические свойства поверхностных слоев диэлектрических материалов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 545, с. 57-67.

4. Отчет по НИР "Исследование проводящих и полупроводниковых свойств пленок, образующихся на поверхности диэлектрических материалов в условиях длительной эксплуатации во влажной среде", ТПИ, 1985, с. 62, госрегистрация № 81003/132.

V. Bender, V. Veimer, A. Mere, A. Roninson, A. Silas

Influence of Mechanical Stress on the Surface and Bulk Resistivity of Some Dielectrics

Abstract

The surface and bulk resistivity of textolite, glass-textolite and rubber specimens was measured as a function of mechanical stress and air humidity.

А.А. Гаврилов

УСТАНОВКА ДЛЯ МНОГОКРАТНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В ряде случаев при исследовании физических свойств полупроводниковых слоев необходимо последовательное удаление тонких (толщиной в сотни ангстрем) слоев определенной площади. Для этой цели наиболее точным является метод анодного окисления с последующим удалением окисла [1]. Этот метод часто используется, например, при исследовании распределения концентрации основных носителей тока и их подвижности по глубине в тонких ионнолегированных или диффузионных слоях. Однако об устройствах, предназначенных для многократного анодного окисления определенной площади полупроводникового образца, в литературе имеются лишь отдельные сведения [2]. В настоящей работе приводится полное описание конструкции, удобной для проведения таких операций.

Установка состоит из сосуда для окисления, схематическое устройство которого показано на рис. 1, и источника стабилизированного тока, принципиальная схема которого приведена на рис. 2. Применение в данной установке гальваностатического режима окисления продиктовано его некоторыми преимуществами перед вольтстатическим режимом [3].

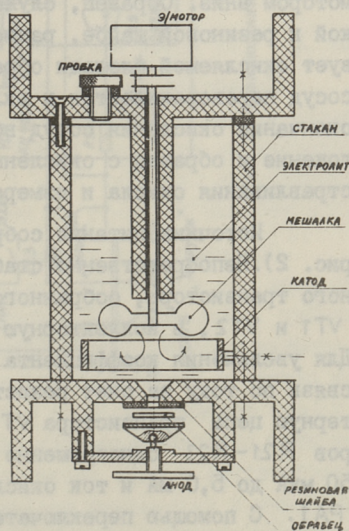


Рис. 1.

Устройство сосуда для окисления.

Сосуд для окисления изготовлен из органического стекла. Верхняя и нижняя крышки его снабжены опорными стойками (см. рис. 1). В центре нижней крышки расположено отверстие, к которому через резиновую шайбу металлической трубочкой прижимается окисляемый образец. Для точной его установки около отверстия нанесены центровочные риски. К верхней крышке сосуда прикреплен малогабаритный электромотор с редуктором, снижающим обороты до 60 об/мин. На вал редуктора, проходящий через длинную втулку во внутренней части сосуда, насажена мешалка. На верхней крышке сосуда находятся также закрытое пробкой сливное отверстие для электролита и разъем для подключения напряжений, питающих электромотор и окислительную систему. Нижнюю часть сосуда изнутри опоясывает погруженный в электролит кольцевой электрод из никеля, служащий катодом.

Как видно из рис. 1, сосуд изготовлен по принципу "непроливайки". Благодаря наличию во внутренней его части длинной втулки, он может быть повернут без слива электролита электромотором вниз (при установке или съеме образца) или вверх (при окислении). Приступая к окислению образца, сосуд с предварительно залитым электролитом ставят электромотором вниз. Образец, служащий анодом, прижимают трубочкой к резиновой шайбе, размер отверстия в которой соответствует окисляемой площади образца. После закрепления образца сосуд переворачивается и включаются питающие напряжения. По окончании окисления сосуд возвращается в первоначальное положение и образец с окисленной частью снимается. После сравливания окисла и измерений процесс повторяется.

Источник питания собран на транзисторах VT1-VT6 (см. рис. 2). Непосредственно стабилизатор тока состоит из составного транзистора, собранного на высоковольтных транзисторах VT1 и VT2, в коллекторную цепь которых включена нагрузка. Для увеличения коэффициента стабилизации применена обратная связь по току за счет резисторов R20-R23, включенных в эмиттерную цепь транзистора VT2. С помощью переменных резисторов R21-R23 одновременно устанавливается в пределах от 50 мкА до 5,0 мА и ток окисления, контролируемый прибором PA1. С помощью переключателя SA1 могут быть установлены два предела измерения прибора - 0,5 мА и 5,0 мА.

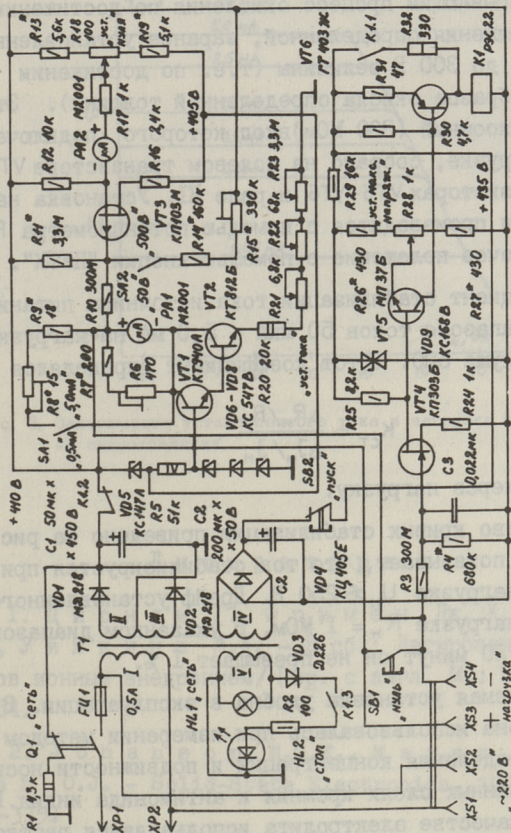


Рис. 2. Принципиальная схема источника питания.

Напряжение на нагрузке, увеличивающееся по мере роста анодного окисла, контролируется с помощью вольтметра с входным сопротивлением 300 МОм. Вольтметр собран по дифференциальной схеме на полевом транзисторе VT3 и имеет пределы измерения 50 и 500 В, устанавливаемые с помощью переключателя SA2.

Для удобства эксплуатации при многократных однородных окислениях источник питания снабжен устройством, автоматически прерывающим процесс окисления по достижении на нагрузке напряжения определенной, заранее установленной в пределах от 5 до 300 В величины (т.е. по достижении для конкретного образца окисла определенной толщины). Это устройство, высокоомный (300 МОм) вход которого подключен параллельно нагрузке, собрано на полевом транзисторе VT4, биполярных транзисторах VT5-VT6 и реле К1. Установка напряжения отключения производится с помощью потенциометра R28, а возврат в рабочее положение с помощью кнопки "ПУСК".

Коэффициент стабилизации тока источника питания, измеренный в диапазоне токов 50 мкА - 5,0 мА на нагрузке $R_n = 10$ кОм, не хуже 500. Этот коэффициент определялся по формуле

$$K_{ст} = \frac{\Delta R_n / R_n}{\Delta J_n / J_n},$$

где J_n - ток через нагрузку.

Семейство кривых стабилизации приведено на рис. 3. Анализ кривых показывает, что ток стабилизируется при напряжениях на нагрузке $U_n \lesssim 250$ В. Дрейф установленного тока измерялся на нагрузке $R_n = 1$ МОм. В указанном диапазоне токов в течение 20 минут он не превышает 1 %.

Описываемая установка удобна в эксплуатации. В течение ряда лет она использовалась при измерении методом Ван-дер-Пау распределения концентрации и подвижности носителей в ионнолегированных слоях кремния и антимонида индия. В первом случае в качестве электролита использовался раствор KNO_3 в этиленгликоле, а во втором - водный раствор КОН. При этом предварительно на образце химически вытравливалась мезаструктура в виде клеверного листа [4]. Периодическому окислению в дальнейшем подвергалась только средняя часть структуры площадью ~ 5 мм². В определенных пределах этот

размер мог быть изменен выбором различных резиновых шайб перед образцом. Для большего диапазона окисляемых площадей в установке можно применить сменные, с отверстиями различного диаметра, вставки на дне сосуда. В заключение отметим, что при соответствующем выборе электролита установка может быть, естественно, использована и при исследовании других полупроводниковых материалов.

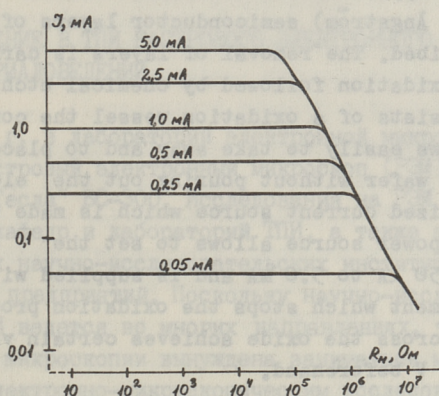


Рис. 3. Зависимости установленного тока в нагрузке от величины ее сопротивления.

Л и т е р а т у р а

1. Дирнли Г., Фримен Дж. Х., Гард Дж. А., Уилкинс М.А. - В сб.: Легирование полупроводников ионным внедрением / Пер. с англ. М.: Мир, 1971, с. 52-64.

2. Johanson N.G.E., Mauger J.W., Marsh O.J. - Solid-State Electronics, 1970, 13, N 3, p. 317-335.

3. Мюллер К., Эйзен Ф., Мейер Дж. - Экспресс-информация "Электроника" / Пер. с англ. М., ВИНТИ, 1975, вып. 42, с. 8-15.

4. Мейер Дж.У., Марш О. Дж., Шифрин Г.А., Берон Р. - В сб.: Легирование полупроводников ионным внедрением / Пер. с англ. М.: Мир, 1971, с. 306-312.

Apparatus for Reiterative Anodic Oxidation
of Semiconductors

Abstract

A handy apparatus for successive removal of thin (some hundred Ångström) semiconductor layers of certain area is described. The removal of layers is carried out with anodic oxidation followed by chemical etching. The apparatus consists of a oxidation vessel the construction of which allows easily to take away and to place the semiconductor wafer without pouring out the electrolyte, and of stabilized current source which is made on transistors. The power source allows to set the oxidation current from 50 μ A to 5.0 mA and is supplied with automatic arrangement which stops the oxidation process when the voltage across the oxide achieves certain value chozen from 5 to 300 V beforehand.

ПРИМЕНЕНИЕ В ТПИ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

С 1980 г. в лаборатории электронной микроскопии ТПИ работает растровый электронный микроскоп (РЭМ) чехословацкой фирмы "Тесла" ВС-300. Исследования на РЭМ проводятся по заказам кафедр и лабораторий ТПИ, а также академических и отраслевых научно-исследовательских институтов и производственных предприятий. Поскольку научно-исследовательская работа в ТПИ ведется во многих направлениях, то лаборатория электронной микроскопии вынуждена заниматься многими проблемами. К электронно-микроскопическим исследованиям проявляли интерес 22 кафедры и лаборатории ТПИ, из них постоянными заказчиками являются примерно три четверти. Исследования на РЭМ необходимы при проведении большинства основных НИР ТПИ, в том числе по комплексным программам ГКНТ СССР, задачам планов экономического и социального развития СССР и ЭССР и координационных планов АН СССР и АН ЭССР.

В электронно-микроскопических исследованиях особенно заинтересованы кафедры и лаборатории, занимающиеся разработкой новых материалов, техники и технологических процессов. Это и понятно, поскольку РЭМ является мощным инструментом в материаловедении [1]. До сих пор многие проблемы часто решаются методом проб и ошибок. Использование РЭМ позволит резко повысить эффективность фундаментальных исследований, уменьшить расходы на разработку новой техники, ускорить внедрение ее в производство.

Приведем основные материаловедческие проблемы, связанные с НИР и ОКР ТПИ, для решения которых применяется РЭМ:

- создание безвольфрамовых твердых сплавов для износостойких деталей (лаборатория порошковой металлургии, кафедра технологии металлов);

- изучение загрязнения, коррозии и очистки поверхностей нагрева мощных парогенераторов и МГД-генераторов (лаборатория промышленной теплоэнергетики и кафедра теплоэнергетики);

- переработка природных фосфатов в минеральные удобрения и кормовые фосфаты, утилизация отходов производства минеральных удобрений (лаборатория минеральных удобрений и кормов и кафедра неорганической химии);

- создание высококачественных сортов золоторландцемента и других стройматериалов (лаборатория строительных материалов и кафедра строительных материалов);

- разработка носителей для иммобилизации биоактивных веществ (исследовательская группа инженерной энзимологии и кафедра органической химии и биохимии);

- разработка долговечных изделий из модифицированной древесины (лаборатория сланцехимии и синтеза и кафедра технологии обработки древесины);

- исследование роста кристаллов полупроводниковых материалов и их структуры (исследовательская группа полупроводников при кафедре физики и кафедра физической химии);

- анализ структурных и технологических дефектов в структурах для полупроводниковых приборов (лаборатория электронной микроскопии при кафедре физики);

- износ металлов и деталей машин, в частности, миниатюрных опор (кафедры точной механики и элементов машин);

- создание новой технологии измельчения материалов методом дезинтеграции (кафедра теоретической механики);

- исследование структуры горных пород месторождения горючих сланцев Эстонии (общетехническая кафедра).

Практически нет области естествознания и техники, где бы РЭМ не использовался в той или иной степени.

Ниже рассмотрим сжато некоторые результаты электронно-микроскопических исследований в ТПИ. Подробнее с этими вопросами можно ознакомиться по специальной литературе.

РЭМ особенно эффективен при исследовании металлических порошков и фрактограмм порошковых материалов. При изучении кинетики и механизма размола твердосплавных смесей установ-

лено [2, 3], что пластичный связующий компонент смеси препятствует измельчению хрупкой и твердой фаз. Часть карбидных зерен вдавливаются в связующую фазу, которая демпфирует удары размольных тел. Неразрушенные карбидные частицы растут особенно интенсивно при последующем жидкофазном спекании, что уменьшает прочность твердого сплава.

При изнашивании порошковых твердых сплавов в струе абразивных частиц (кварцевого песка), в первую очередь, удаляется связующая фаза [4]. Даже при скорости соударения 5 м/с частицы кварцевого песка разрушаются. Образующаяся абразивная пыль с величиной частиц до 1 мкм вдавливается в связующую фазу, вызывая ее удаление по механизму микрореза.

При изучении механизма изнашивания матрицы твердо-сплавного штампа определен износ боковой поверхности матрицы и режущей кромки штампа [5, 6].

Исследовались микроструктура и механизм образования отложений ионизирующейся присадки на конвективных поверхностях нагрева котла экспериментальной МГД установки при сжигании природного газа с добавлением, в качестве ионизирующей присадки, водного раствора поташа [7]. Изучались пробы уноса и золо-присадочных отложений, взятых из газового тракта и с поверхностей нагрева и специальных зондов котлоутилизаторов. В начале осаждения (время экспонирования зонда 10 с) оседают частицы с размерами от 0,1 до 3 мкм, но сразу же начинается спекание частиц. Исследовались также золо-присадочные отложения с поверхностей нагрева опытно-промышленной установки при сжигании мазута с добавлением поташа [8, 9]. Отмечено, что нижние слои, прилегающие к металлу, имеют пористую структуру с размерами кристаллов доли микрометра, а в последующих слоях, по мере удаления от поверхности зонда, т.е. по мере увеличения температуры слоя, происходит постепенное увеличение содержания спекшихся образований.

На основе исследований на РЭМ установлено, что летучая зола, образующаяся как при обычном пылевидном сжигании сланцев, так и при сжигании в кипящем слое, по морфологическим свойствам идентична.

Новые возможности открывает РЭМ при изучении состава и свойств летучих зол разных твердых топлив (сланец, бурый и каменный угли), при наблюдении процессов гидратации и образования структуры цементов на основе этих зол, при исследовании влияния различных добавок на твердение цементов разного состава.

Имеющиеся в летучей золе сланца частицы разной величины и формы можно разделить на 2 группы: 1) остеклованные, со сплавленной поверхностью шаровидные частицы, часто образованные из более мелких частичек (70-80 % из всех частиц), 2) частицы с неправильной формой.

Хорошо наблюдаемы процессы на поверхности частиц зол при гидратации золоцементов. Летучая зола сланца участвует в процессах гидратации в течение всего процесса твердения, частицы золы покрываются новообразованиями уже через 1 сутки, а через 7 суток срастаются с цементным камнем. При использовании добавок зол бурого и каменного углей частицы зол с гладкой поверхностью наблюдаемы до 14-28 суток, а в дальнейшем покрываются новообразованиями и соединяются с цементным камнем.

При окаменении сланцезольного напрягающего цемента в ограниченном объеме образуется плотная структура без повреждений, а при расширении цементного камня в свободном пространстве характерны неплотные области с многими трещинами.

Влияние суперпластификатора С-3 на твердение пасты портландцемента и сланцезольного портландцемента объясняется поведением возникающих кристаллов гидроксида кальция.

С помощью РЭМ исследовались макропористые кремнеземные носители (силохромы, силикагели, пористые стекла) для иммобилизации глюкозооксидазы, а также влияние модифицирования их реакционноспособными полимерами [10]. Выявлялись принципиальные различия во внешней форме и микроструктуре таких носителей.

Для проведения всех названных работ пришлось исследовать большое количество образцов. Это потребовало повышения эксплуатационной надежности РЭМ "Тесла" БС 300. Для этого были перенастроены вакуумная система и основные блоки электроники и усовершенствован ряд систем.

В организационном плане, в условиях политехнического института, оправдало себя сосредоточение всех электронно-микроскопических исследований в специализированной лаборатории.

Все перечисленные выше результаты получены на РЭМ старой модели без приставок. Для проведения электронно-микроскопических исследований на современном научно-техническом уровне нужен современный РЭМ, укомплектованный разными приставками, в частности, рентгеновскими микроанализаторами.

Л и т е р а т у р а

1. Гоулдстейн Дж. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М.: Мир, 1984. Кн. 1 - 303 с., кн. 2. - 348 с.

2. Аренсбургер Д.С., Пирсо Ю.Ю. Кинетика и механизм измельчения карбидохромоникелевой смеси при размоле. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 531, с.37-46.

3. Кюбарсепп Я.П., Пирсо Ю.Ю., Аренсбургер Д.С. Технология и свойства сплавов TiC-сталь, изготовленных из карбида титана, полученного СВС-методом. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1984, № 566, с. 3-8.

4. Пирсо Ю.Ю., Каллас А.К. Влияние твердости абразива на механизм абразивной эрозии спеченных твердых сплавов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1981, № 516, с. 91-102.

5. Витсут Э.А., Пирсо Ю.Ю., Каллас П.К. Механизм изнашивания боковой поверхности матриц вырубных твердосплавных штампов. - Сб. тезисов докладов науч.-техн. семинара. Таллин, 1983.

6. Пирсо Ю.Ю., Витсут Э.А., Каллас П.К., Тоомингас Х.А. Изнашивание твердого сплава в матрицах вырубного штампа. - Электротехническая промышленность, 1984, вып. 7, с. 9-10.

7. Микк И.Р., Тийкма Т.Б., Прикк А.В., Левцов И.А. Исследование некоторых параметров лущистого теплообмена и физико-химических свойств отложений

ионизирующей присадки в парогенераторе МГД-установки У-25.
- В сб.: "Восьмая международная конференция по МГД-преобразованию энергии. М., 12-18 сент. 1983 г.", том 2, 2.1.-2.4.

8. П р и к к А.В., К е л ь м а н Л.Я., А р р о Х.Х.
О составе золо-присадочных отложений, образующихся на поверхностях нагрева при сжигании мазута с добавкой поташа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1985, № 599, с. 13-24.

9. П р и к к А.В., А р р о Х.Х. О коррозионном воздействии продуктов сгорания мазута в присутствии поташа. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1985, № 599, с. 35-49.

10. К и в и с и л л а К.А., Ю х а с о о М.А., П а а т А.А. Электронно-микроскопическая характеристика макропористых кремнеземных носителей и применение их для иммобилизации глюкозооксидазы. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1983, № 552, с. 57-65.

A. Paat

Application of the Scanning Electron Microscope
to the Materials Science in Tallinn Technical
University

Abstract

The work of the electron microscopy laboratory of Tallinn Technical University is analysed. Examples of the application of the scanning electron microscope to examine semiconductors, dielectrics and metals are given.

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ ПРИ
АНАЛИЗЕ В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Увеличение степени сложности и интеграции интегральных схем (ИС) вынуждает все чаще и шире использовать для измерений их элементов, контроля функционирования и анализа отказов растровую электронную микроскопию (РЭМ) [1]. При этом обычно принимается, что сам процесс анализа в РЭМ не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на параметры измеряемой ИС. Вместе с тем хорошо известно, что, по крайней мере, на один класс полупроводниковых приборов — МДП-структуры — облучение в РЭМ оказывает существенное воздействие, изменяя плотность поверхностных состояний на границе раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$, которое может носить стойкий характер [2-4]. Для уменьшения радиационных нагрузок в этом случае рекомендуется значительно снижать ускоряющее напряжение и использовать стробоскопический режим [5].

При анализе р-п-переходов аналоговых ИС чаще всего используется метод наведенного тока, при котором уменьшение ускоряющего напряжения и тока зонда принципиально ограничены, т.е. радиационная нагрузка на ИС получается достаточно высокой, однако, насколько нам известно, изменениям параметров биполярных схем внимания почти не уделялось. В работах, посвященных радиационной стойкости полупроводниковых приборов [6, 7], рассматриваются, в основном, воздействие нейтронного облучения и воздействие высокоэнергетических электронов (порядка мегаэлектронвольт).

Целью настоящей работы было выявление влияния облучения низкоэнергетическими электронами в РЭМ на параметры планарных биполярных ИС.

Методика эксперимента

В качестве модельного объекта были исследованы матрицы п-р-п-транзисторов в интегральном исполнении. Кристалл, содержащий 5 одинаковых транзисторов размером $160 \times 140 \text{ мкм}^2$, изготавливали по планарной технологии на структурах с диэлектрической изоляцией. Выходы р-п-переходов были защищены термическим окислом. Поверх металлизации наносился еще слой защитного окисла. Кристалл монтировался в корпус, который устанавливался в специальный держатель, позволяющий как наблюдать переходы всех транзисторов в режиме наведенного тока, так и заземлять все выводы независимо.

Облучение проводилось в растровом электронном микроскопе РЭМ-I с безмасляной системой откачки. Ускоряющее напряжение варьировалось от 5 до 30 кВ, ток зонда - от $2 \cdot 10^{-11}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ А, время облучения - от 5 до 20 минут. При этом увеличение и время развертки поддерживались постоянными. Поглощенная доза подсчитывалась по формуле:

$$D = Jt/S \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ электрон/см}^2,$$

где J - поглощенный ток, А;

t - время облучения, секунд;

S - площадь сканирования зонда, ($S = 1,2 \text{ мм}^2$).

Параметры облучения выбирались соответствующими реальным условиям наблюдения р-п-переходов в режиме наведенного тока, причем в наиболее "мягких" условиях изображение переходов отсутствовало. При облучении все выводы, во избежание пробоев за счет накопления зарядов, заземлялись.

Перед облучением на всех транзисторах измерялись статический коэффициент передачи тока базы h_{213} в системе с общим эмиттером и ток утечки перехода коллектор - база

$J_{КБ0}$. Эти измерения повторялись непосредственно сразу после облучения и через определенные промежутки времени выдержки при комнатных условиях. Кроме того, часть образцов подвергалась изотермическому отжигу при температурах от 100 до 200 °С в течение от 5 минут до 24 часов, а другая часть - изохронному отжигу в течение 24 часов при температурах от 80 до 240 °С.

Результаты измерений по всем 5 транзисторам на одном кристалле отличались незначительно; за значение параметра для данного кристалла принималось среднее арифметическое значений его на отдельных транзисторах.

Результаты экспериментов

При облучении транзисторных матриц электронами с энергией выше 10 кэВ наступает резкая деградация характеристик транзисторов, проявляющаяся в значительном падении коэффициента передачи тока $h_{21э}$. При этом величина тока утечки $J_{кв0}$ не меняется по сравнению с исходной. При ускоряющем напряжении $U \leq 10$ кВ изменение параметров почти не наблюдается. При $U > 10$ кВ и токе зонда $2 \cdot 10^{-10}$ А значение $h_{21э}$ падает примерно на 60 % почти независимо от U . Увеличение поглощенной дозы вызывает уменьшение значения $h_{21э}$.

При оценке радиационной стойкости полупроводниковых приборов обычно используют величину [7]:

$$\Delta(h_{21э}^{-1}) = h_{21э,1}^{-1} - h_{21э,0}^{-1},$$

где $h_{21э,0}$ — значение коэффициента передачи тока до облучения;

$h_{21э,1}$ — значение коэффициента сразу после облучения.

Зависимость $\Delta(h_{21э}^{-1})$ сразу после облучения от величины поглощенной дозы приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что

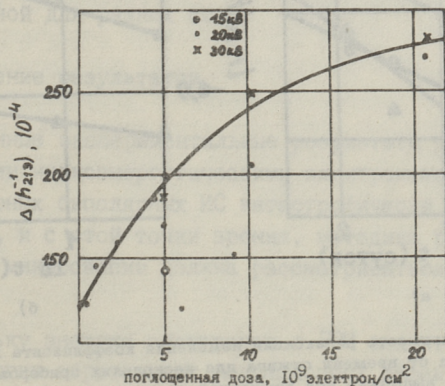


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента передачи тока $h_{21э}$ от поглощенной дозы.

зависимость стремится к насыщению при дозах выше $(2-3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а остаточная величина h_{213} составляет около 30 % от исходной. Кроме того, часть исследованных схем оказалась более радиационно стойкой – для них точки на рис. 1 находятся ниже кривой, но и для них, видимо, тенденция роста $\Delta(h_{213}^{-1})$ с ростом дозы облучения сохраняется.

При выдержке схем после облучения при комнатных условиях, и, особенно, при повышенных температурах, происходит частичная релаксация изменений, однако, при разумных временах выдержки при температурах вплоть до 240°C значения h_{213} полностью не восстанавливаются. На рис. 2а приведены кривые релаксации $\Delta(h_{213}^{-1})$ при комнатной температуре, а на рис. 2б – при $T = 150^\circ\text{C}$ в зависимости от времени изотермической выдержки для нескольких схем. Как оказалось, зависимости лучше всего спрямляются в двойных логарифмических координатах $\ln[\Delta(h_{213}^{-1})] = f(\ln t)$, т.е. восстановление h_{213} описывается степенной зависимостью:

$$\Delta(h_{213}^{-1}) = at^b.$$

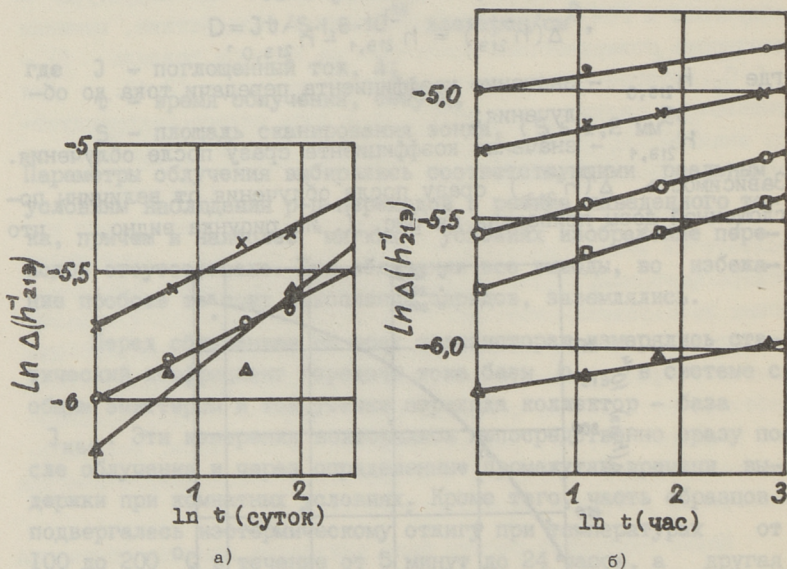


Рис. 2. Зависимость релаксации изменения коэффициента передачи тока от времени отжига для нескольких приборов, а – выдержка при комнатной температуре, б – отжиг при $T = 150^\circ\text{C}$.

Значения a и b меняются от образца к образцу в пределах $a = (2-7) \cdot 10^{-3}$, $b = 0,05-0,2$.

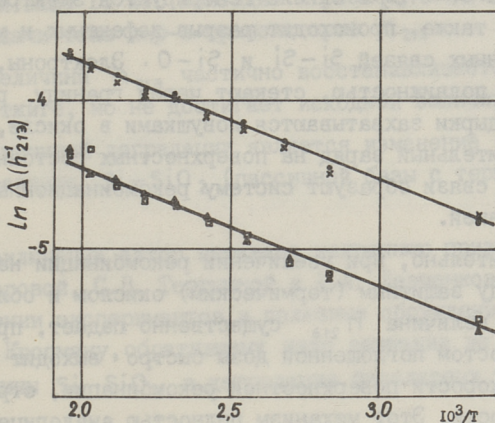


Рис. 3. Зависимость восстановления коэффициента передачи тока от температуры отжига. Время отжига - 24 часа.

Зависимость восстановления коэффициента передачи тока от температуры изохронного отжига приведена на рис. 3. Она хорошо спрямляется в Аррениусовых координатах $\ln[\Delta(h_{21}^{-1})] - 1/T$, т.е. температурная зависимость релаксации имеет экспоненциальный вид. Определенная из графика энергия активации отжига имеет одинаковую и очень маленькую величину - 0,07 эВ, а величина предэкспоненциального множителя оказалась различной для разных схем.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты показывают, что при облучении низкоэнергетическими электронами в РЭМ параметры планарных биполярных ИС катастрофически и необратимо деградируют, и с этой точки зрения, методика растровой электронной микроскопии должна рассматриваться как разрушающая.

Поскольку энергия электронов в РЭМ значительно ниже пороговой энергии образования радиационных дефектов в Si [6], то наиболее вероятной причиной деградации является воздействие электронов на границу раздела Si-SiO₂, приводящее к

изменению ее зарядового состояния и увеличению рекомбинационной активности. Процессы, происходящие при этом, достаточно хорошо известны [4, 6, 7]. При облучении электронами границы раздела Si-SiO₂ в окисле генерируются электронно-дырочные пары, а также происходит разрыв дефектных и механически напряженных связей Si-Si и Si-O. Электроны, обладающие высокой подвижностью, стекают через границу раздела в кремний, а дырки захватываются ловушками в окисле, увеличивая положительный заряд на поверхностных состояниях Q_{ss}. Разорванные связи образуют систему рекомбинационных поверхностных уровней.

Действительно, при увеличении рекомбинации на границе раздела между защитным (термическим) окислом и областью пассивной базы величина $h_{21э}$ существенно падает, причем этот процесс с ростом поглощенной дозы быстро выходит на насыщение при скорости поверхностной рекомбинации, стремящейся к бесконечности. Этот механизм полностью аналогичен наблюдающемуся при облучении высокоэнергетическими электронами [6, 7]. Если при этом не происходит возникновения инверсного канала или значительного радиационного повреждения приповерхностной области кремния, то ток утечки $J_{кв0}$ увеличиваться не будет. При энергиях электронов меньше 10 кэВ большая часть их не доходит до границы раздела Si-SiO₂, поглощаясь в окисном слое вдали от границы раздела и не оказывая на нее существенного влияния.

При старении и термообработке радиационные дефекты на границе раздела релаксируют за счет смыкания и переориентации разорванных связей, компенсации их диффундирующими примесями и т.д. Все эти процессы носят активационный характер, чем и объясняется температурная зависимость релаксации $h_{21э}$. Суммарным действием этих процессов, видимо, объясняется и временная зависимость процесса релаксации, однако они нуждаются в дальнейшем изучении.

Поскольку свойства границы раздела Si-SiO₂ зависят от напряженности связей Si-Si и Si-O, зависящих, в свою очередь, от совершенства технологии, то, облучая ИС в РЭМ можно получить весьма существенную информацию о радиационной стойкости ИС и совершенстве их технологии.

Выводы

1. Облучение планарных биполярных ИС в РЭМ электронами с энергией выше 10 кэВ приводит к резкому падению коэффициента передачи тока $p-p-p$ -транзисторов $h_{21э}$.

2. Величина $h_{21э}$ частично восстанавливается при хранении и отжиге, но не достигает исходной величины.

3. Причиной деградации является изменение параметров границы раздела $Si-SiO_2$ (пассивной базы с термическим окислом).

В заключение автор выражает искреннюю признательность Г.К. Федоровой, С.В. Тертышной и А.А. Левченковой за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения и, особенно, Д.И. Кропману, обратившему наше внимание на существенную роль границы $Si-SiO_2$ в деградации биполярных транзисторов.

Л и т е р а т у р а

1. В а л и е в К.А., Р а к о в А.В. Проблемы измерения физических и химических параметров твердотельных структур с субмикронными элементами. - В сб.: Материалы электронной техники, т. 2, Новосибирск: Наука, 1983.

2. B e r t r a n d P.A., F l e i s c h a u e r P.D., S o n g Y. X-ray photo-electron spectroscopy study of radiation damaged $Si-SiO_2$ interface. - J. Appl. Phys., 1983, v. 54, N 2, p. 1100-1103.

3. К о з л о в С.Н., Ч у к и ч е в М.В., Щ е б л ы к и н Ю.В. Генерация глубоких ловушек в SiO_2 низкоэнергетическими электронами. - Микроэлектроника, 1983, т. 12, № 3, 273-275.

4. L e a m y H.J. Charge collection scanning electron microscopy. - J. Appl. Phys., 1982, v. 53, N 6, R51-R80.

5. С п и в а к Г.В., К о м о л о в а Л.Ф., С а п а р и н Г.В. О наблюдении наведенного тока в полупроводниках при помощи стробоскопического РЭМ. - Радиотехника и электроника, 1976, т. 21, № 2, 414-416.

6. Вавилов В.С., Ухин Н.А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат, 1969.

7. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники / Под ред. Е.А. Ладыгина, М.: Советское радио, 1980.

8. Барышников Д.А., Жукова Г.А., Мордкович В.Н. Радиационные эффекты в механически напряженной системе Si-SiO₂. Электронная техника, сер. 2, Полупроводниковые приборы, 1981, № 5, 19-23.

B. Meiler

The Degradation of Integrated Circuits Parameters during the Analysis in the Scanning Electron Microscope

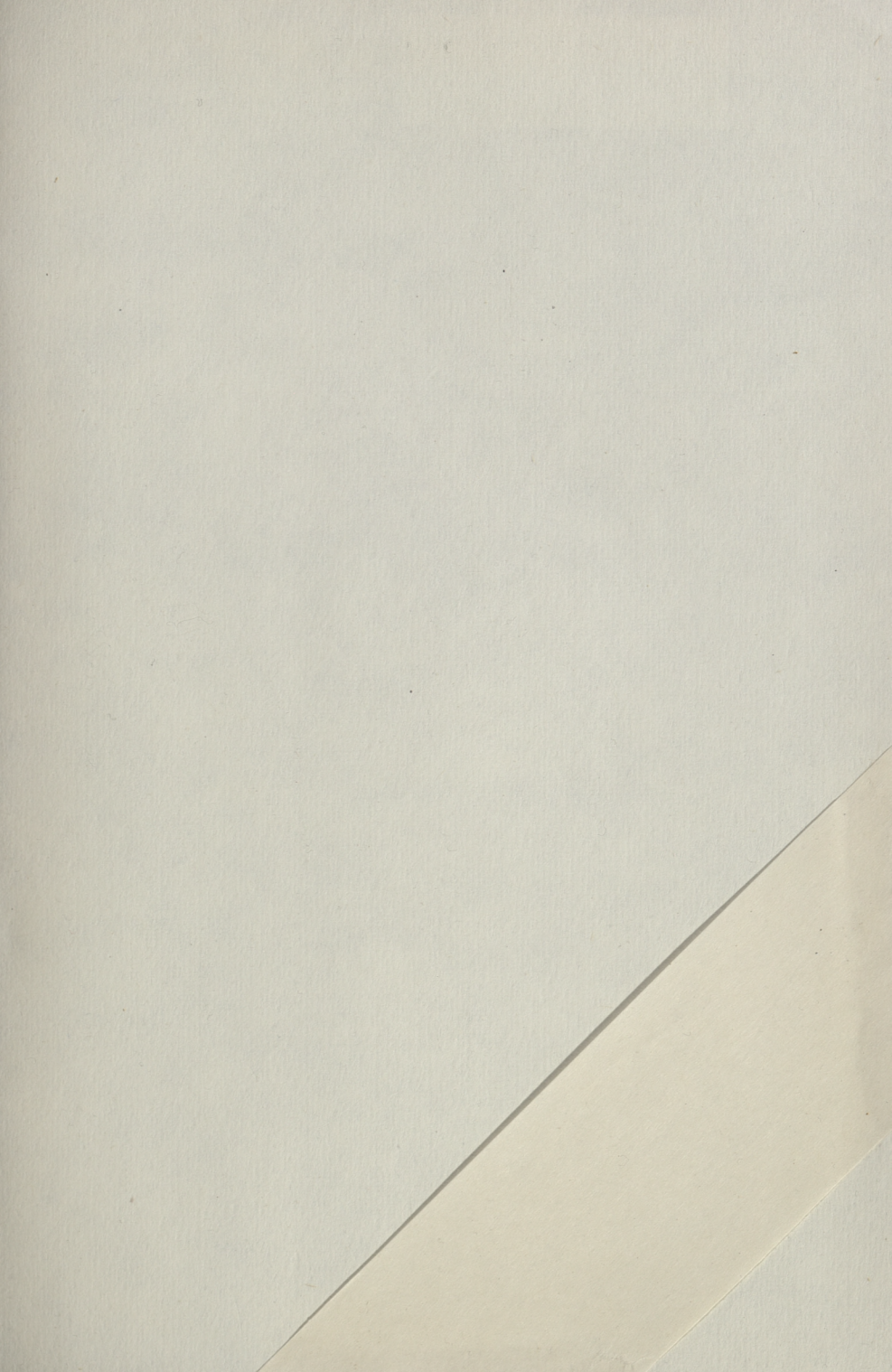
Abstract

The experimental observations of parameters degradation of analysing planar bipolar IC after irradiation with low energy electrons in the scanning electron microscope are presented.

It is shown that irradiation with electrons accelerated with the voltage higher than 10 kV leads to drastic degradation of the parameter h_{21e} in NPN transistors.

The restoration of h_{21e} during the heat treatment at room and higher temperatures are investigated, but full relaxation to initial h_{21e} values is never obtained, i.e. SEM is a degrading method for the IC investigation.

The IC parameters degradation is connected with radiation effects present in Si-SiO₂ interface during irradiation.



EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00089553 6

Цена 75 коп.