

**ЭЛЕКТРОНИКА ДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

Первая в мировой литературе монография, специально посвященная влиянию различных отклонений от периодической структуры кристаллов (дислокации, границ зерен и т. д.) на неравновесные электронные процессы в полупроводниках. Эта проблема приобрела в последние годы особую актуальность в связи с использованием в полупроводниковой технике тонких пленок, сложных структур и интегральных схем. В основу книги легли лекции, читавшиеся автором в ведущих технических университетах США; текст содержит большое количество иллюстративного, в частности графического, материала, что делает книгу полезной для практических целей.

Книга представляет интерес для специалистов в области физики твердого тела, физической электроники и электронной техники, а также для аспирантов и студентов университетов, физико-технических и радиоэлектронных вузов.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	7
Глава 1. Введение	11
Глава 2. Классификация дефектов в кристаллах	15
§ 1. Вакансии	17
§ 2. Стехиометрические дефекты	22
Задачи	28
Литература	28
Глава 3. Дислокации как нарушения одномерной и двумерной решетки	29
§ 1. Краевые дислокации	31
§ 2. Линеаризованные и малоугловые границы	36
§ 3. Винтовые дислокации	39
§ 4. Двойникование	42
§ 5. Дислокационные плоскости	46
Задачи	49
Литература	50
Глава 4. Континуальная теория дислокации	51
Литература	55
Глава 5. Радиационные нарушения и дислокации	56
Задачи	72
Литература	72
Глава 6. Основные механические свойства дислокационных плоскостей	74
§ 1. Поле напряжений и энергия деформации	74
§ 2. Энергия границы зерен и устойчивость	81
Задачи	89
Литература	89
Глава 7. Основные электрические свойства дислокации в полупроводниках	90

§ 1. Электронные свойства двойниковых границ	93
§ 2. Винтовые дислокации	100
§ 3. Краевые дислокации	102
§ 4. Малоугловые линейаризованные границы и границы зерен	108
§ 5. Зависимость дислокационной структуры от типа основной решетки	113
Задачи	116
Литература	117
Глава 8. Анизотропия переноса носителей заряда	118
§ 1. Краевая дислокационная трубка	118
§ 2. Рассеяние на дислокациях (статистическое распределение)	128
§ 3. Краевая дислокация и создаваемый ею пространственный заряд	139
§ 4. Заполнение дислокационных центров электронами	157
Приложение. Перенос электронов через дислокационные кулоновские цилиндры	164
§ 5. Дислокация и безызлучательная рекомбинация	167
§ 6. Дислокации и излучательная рекомбинация	179
§ 7. Электронные шумы и дислокации	187
Задачи	194
Литература	195
Глава 9. Электронные свойства дислокационных границ	197
§ 1. Линейаризованные границы	197
Литература	205
Глава 10. Малоугловые и среднеугловые границы зерен	206
§ 1. Проводимость слоя	206
Литература	226
§ 2. Барьеры границ зерен	227
Литература	250
§ 3. Данные эффекта Холла	251
Литература	256
§ 4. Исследование магнетосопротивления	256
Литература	269
§ 5. Анизотропия переноса	269
Литература	282
§ 6. Эффект поля	282
Литература	290
§ 7. Фотоэлектрические эффекты	290
Литература	304
Глава 11. Контролируемый рост дислокации	305
§ 1. Пластическая деформация	305
Литература	307
§ 2. Выращивание бикристаллов методом двойной затравки	307
Литература	321

§ 3. Рост и совершенство бикристаллов	321
Литература	331
§ 4. Диффузия по границам зерен и распределение примесей	331
Литература	343
Глава 12. Приборы на основе дислокационных структур	344
§ 1. Фотоэлектрические (микрометрические) применения	344
Литература	351
§ 2. Фотоэлектрические преобразователи частоты	351
Литература	362
§ 3. Полевой дислокационный транзистор	362
Литература	370
§ 4. Датчики упругих напряжений и деформаций	370
Литература	377
Глава 13. Дислокации и электронные свойства полупроводниковых приборов	378
§ 1. Дислокации в приборах с электронно-дырочными переходами	379
Литература	396
§ 2. Дислокации и деградация полупроводникового лазера	397
Литература	400
§ 3. Дислокации в объемных приборах	400
Литература	407
§ 4. Образование дислокации при гомоэпигтаксии и гетероэпитаксии	407
Литература	446
Глава 14. Заключение	448
Литература	449
Обозначения	450
Ответы и решения задач	457

За последнее десятилетие полупроводниковая электроника претерпела поистине грандиозные количественные и качественные изменения, определившие развитие ряда новейших «системных» отраслей техники, таких, как радиоэлектроника, автоматика, вычислительная и измерительная техника. Все эти достижения были обусловлены главным образом разработкой новых принципов конструирования приборов и устройств и соответствующих технологических методов их производства. Однако дальнейшее повышение плотности интеграции твердотельных микросхем, их надежности, экономичности и массовости производства, освоение оптоэлектроникой оптического диапазона длин волн, применение полупроводников в энергетике и многое другое, по-видимому, уже не может быть осуществлено только совершенствованием технологии производства приборов и устройств, так как во всех случаях процент выхода и предельные параметры ограничиваются микронеоднородностью физических и физико-химических свойств используемых полупроводниковых материалов.

Одной из причин микронеоднородности монокристаллических материалов, обуславливающих не только локальные изменения физических свойств исходных материалов, но и невоспроизводимость результатов многих технологических процессов, являются одномерные и двумерные нарушения кристаллической решетки, а именно дислокации, дислокационные ряды и межзеренные границы.

Среди довольно немногочисленных исследователей, посвятивших многие годы изучению электронных свойств этих дефектов, особое место занимает автор данной монографии Г. Матаре, научные интересы которого в основном сосредоточены на возможностях практического использования протяженных дефектов. Цель и задачи монографии автор довольно точно охарактеризовал в своем предисловии, а потому мы ограничимся несколькими общими замечаниями.

Отметим, во-первых, что наиболее убедительные экспериментальные результаты были получены на специально выращенных бикристаллах и характеризуют электронные свойства межзерен-

ных границ. Полученные в этих оригинальных исследованиях данные представляют несомненный познавательный и практический интерес. Более «академичный» характер носят экспериментальные и теоретические исследования роли дислокаций в процессах излучательной рекомбинации носителей или влияния дислокаций на рабочие характеристики МДП-структур и приборов на  $p-n$ -переходах.

Автор отлично понимает, что практическое применение этих результатов по необходимости связано с разработкой материалов соответствующего структурного совершенства и исключительной однородности, а потому посвящает целую главу некоторым вопросам эпитаксиальной технологии и качеству эпитаксиальных пленок. Именно стремление автора объединить и связать в одной монографии самые различные аспекты физики полупроводников, физики дефектов, физики приборов и технологии материалов делает эту книгу интересной для широкого круга читателей и в первую очередь для технологов по производству полупроводниковых приборов и материалов, т.е. для специалистов, отвечающих за дальнейшее развитие полупроводниковой электроники. Это, конечно, не означает, что все в книге бесспорно и правильно, но бесспорным является то, что исследование влияния дислокаций на процент выхода и надежность интегральных схем является одной из наиболее актуальных задач микроэлектроники и материаловедения полупроводников.

В переводе опущена глава, содержащая общие сведения о полупроводниках, и глава, посвященная аморфным полупроводникам, а также приложение, в котором описывались некоторые методы измерений с полупроводниковыми кристаллами. Американское издание книги содержало большое количество опечаток и неточностей, как в тексте, так и в формулах. При переводе найденные опечатки были исправлены. Считаю своим долгом выразить благодарность Ю. А. Башкирову, принимавшему участие в проверке формул.

*С. А. Медведев*

Книга посвящена описанию электронных свойств дефектов в кристаллах, главным образом дефектов дислокационного типа.

Успехи электроники, обусловленные микроминиатюризацией твердотельных приборов, не могли бы быть достигнуты без значительного прогресса в технологии выращивания кристаллов. Бездислокационные кристаллы являются сегодня основным материалом для производства приборов.

Однако по мере того, как становятся более сложными конструкция приборов и монокристаллическая технология, появляются новые трудности, связанные с самой проблемой структурного совершенства кристаллов. Это происходит потому, что в новых технологических процессах, используемых при изготовлении приборов, таких, как диффузия, вводятся дефекты, и материалы, первоначально свободные от дефектов, становятся несовершенными; кроме того, полупроводниковые кристаллы, изготовленные в виде тонких пленок, которые являются необходимым исходным материалом во многих современных технологиях, не обладают достаточно высоким структурным совершенством. Хотя уменьшение размеров отдельных приборов позволяет лучше использовать хороший материал, расположенный между дислокациями, наблюдается постоянное стремление увеличить плотность расположения приборов и повысить выход. Даже для приборов с активной площадью всего  $100 \text{ мкм}^2$  кристаллический материал с плотностью дислокаций  $10^6 \text{ см}^{-2}$  имеет в среднем одну дислокацию на площадь каждого электронно-дырочного перехода.

В этих условиях, очевидно, важно точно знать, какое влияние оказывают на работу приборов дефекты, особенно дислокации. Если области, имеющие дефекты, находятся в окружении сильнолегированного или металлизированного материала, то ввиду отсутствия поля можно пренебречь их влиянием. Однако работа приборов, их эксплуатационные характеристики, срок службы и т. п. существенно зависят от наличия дефектов, находящихся под воздействием внутреннего или внешнего электрического поля.

Следовательно, для того чтобы понять действительное влияние дефектов на параметры приборов, необходимо знать характеристики дефектов при любых конфигурациях поля и в различных условиях переноса носителей. Если совершенное состояние материала не может быть достигнуто, то по крайней мере законченные представления о влиянии дефектов помогут получить из экспериментальных данных полезную информацию и дать соответствующие рекомендации. Это особенно важно в случае радиационных дефектов в твердотельных приборах и для приборов, создаваемых ионным внедрением.

В большинстве случаев любой анализ проблем твердотельной электроники и физики приборов исходит из идеализированных представлений, таких, как совершенно упорядоченная кристаллическая структура. Монокристаллические твердые тела являются всегда весьма сложными системами даже без учета дефектов, так как они могут характеризоваться различными типами регулярных периодических решеток, различными зонными структурами и различными условиями взаимодействия носителей с примесями. В тех же случаях, когда необходимо учитывать и другие свойства, такие, как биполярные эффекты и наличие электрических областей, подобных электронно-дырочным переходам, граничные условия должны быть упрощены, чтобы задача стала доступной для анализа. Именно поэтому специфические электронные эффекты дефектов обычно рассматриваются как незначительные.

Однако в течение последних лет электроника дефектов, главным образом дислокаций, приобрела настолько большое значение, что стало желательным уточнение классических методов рассмотрения явлений переноса носителей в приборах. Поскольку многие приборы основаны на применении несовершенного твердого тела в форме тонких пленок и так как используются такие методы создания приборов, при которых неизбежно образуются дефекты, ответственные за деградацию приборов, совершенно необходимо располагать подробными сведениями обо всех электронных явлениях, вызываемых дефектами.

Данная книга написана для того, чтобы восполнить пробел, существующий между методами, разработанными для изучения идеальных и дефектных структур. Рассматриваемые здесь данные взяты из обширной литературы, относящейся к различным специальным областям — химической физике, металлургии, электронике твердого тела, физике, химии и технологии выращивания кристаллов и физике приборов (инфракрасной технике и квантовой электронике).

Основанная на материалах, опубликованных в течение более чем десяти лет, на собственных работах, а также на лекциях, прочитанных автором студентам инженерного факультета Ка-

лифорнийского университета в Лос-Анджелесе в 1966 и 1967 гг., эта книга предназначена для исследователей, занимающихся дефектами в твердом теле. Автор надеется, что она облегчит поиски сведений об основных фактах и известных результатах в области электронных эффектов, создаваемых дефектами, главным образом дислокациями. Книга может быть использована также в качестве учебника для студентов старших курсов, специализирующихся в области электроники твердого тела, и как пособие для инженеров, работающих в области технологии получения полупроводников, при решении трудных задач определения электронных параметров материалов и влияния последних на работу приборов.

Начиная с введения, посвященного изложению основ теории явлений переноса носителей, обсуждаются аспекты теории дислокаций и дислокационных рядов с учетом несовершенной или сильно разупорядоченной периодической структуры. Здесь же описываются дислокации, их свойства и способы их намеренного введения в кристалл, а также их возможное использование в приборах. В действительности наиболее существенные свойства дислокаций были обнаружены при изучении дислокационных рядов или границ зерен.

Совершенно очевидно, что электронные свойства дислокаций сильно зависят от типа полупроводника: например, они различны у соединений  $A^{III}B^V$  и у гомополярных решеток типа германия и кремния; тем не менее наиболее важные эффекты в различных материалах рассматриваются с общих позиций, так как все они обусловлены главным образом нарушением периодичности решетки.

Электронные свойства дислокаций оказываются весьма существенными для понимания поведения тонких пленок в приборах и при более общем рассмотрении электронных свойств аморфных материалов.

В случае структуры металл — окисел — полупроводник в приборах, основанных на полевом эффекте, обнаружен ряд удивительных эффектов, таких, как возрастание подвижности с увеличением поля затвора, которое можно свести к роли поверхностных состояний и зернистой структуры пленки, а также к изменению потенциальных барьеров на границах зерен под действием внешнего поля.

На выбор материала и характер изложения сильное влияние оказали вопросы и критические замечания, сделанные во время лекций, прочитанных автором на промышленных предприятиях и в университетах.

Книга доступна студентам старших курсов, имеющим основные представления о физике и электронике твердого тела. Мы надеемся, что своевременное появление описания электронных



свойств дефектов поможет сделать эту книгу, где собраны во-едино разрозненные сведения, полезным пособием для дальней-ших исследований в этой области, а также для изучения инте-ресного раздела электроники дефектов, который является лишь одним из многих новых разделов электроники твердого тела; такие исследования остаются весьма перспективными.

После того как началось интенсивное изучение полупроводниковых кристаллов с целью использования их в электронных приборах, были достигнуты большие успехи в развитии наших представлений о дислокациях в кристаллах. На основе механической модели дислокаций и их влияния на решетку кристалла были объяснены заметные изменения явлений переноса электронов. Это относится главным образом к полупроводниковым кристаллам. Аналогичное рассмотрение было проведено и для металлов, но очевидно, что полупроводник, в котором известна энергия запрещенной зоны и детально исследованы явления переноса носителей, представляет особый интерес с точки зрения изучения всего круга относящихся сюда вопросов.

В то время как механическая теория дислокаций в основном развивалась как раздел металловедения, электрические и электронные свойства дислокаций изучались как новая область электроники твердого тела.

При рассмотрении механических свойств дислокаций возникает вопрос об их адекватном описании. Континуальная теория дислокаций, будучи макроскопической теорией, не может дать достаточно подробных сведений об электронных свойствах кристалла, так как последние зависят скорее от более локализованных состояний и их влияния на перенос носителей, чем от общего изменения механического состояния кристалла. Кроме того, континуальная теория упругости кристалла предполагает, что деформированное тело, подвергаемое действию поверхностных и объемных сил, находится в условиях равновесия. Соотношение между напряжением и упругой деформацией считается линейным (закон Гука). Поэтому теория основана на обратимой природе малых изменений, тогда как дислокации являются остаточными изменениями. Однако континуальная теория может быть с успехом использована, если измененное состояние кристалла, обусловленное имеющимися в нем дислокациями, принимается за исходное состояние, в котором имеют место малые упругие изменения, подчиняющиеся закону Гука и позволяющие дать описание влияния дефектов на кристалл в рамках теории упругости. Этим путем может быть получена ценная информа-

ция. Но при этом не учитывается влияние пластичности и остаточных напряжений в кристалле, что весьма существенно для вычисления изменений состояния, обусловленных необратимой деформацией. Такая упруго-пластическая теория является необходимой не только с точки зрения свойств материалов, но главным образом для определения макроскопических механических изменений. В таких задачах механики деформируемого тела, как механическое упрочнение (наклеп) и холодная обработка металлов, существенной величиной является сумма структурных изменений. Между монокристаллом и поликристаллом нет принципиальных различий до тех пор, пока не учитывается ориентация решеток.

Влияние точечных дефектов и разупорядочения на свойства кристаллов привлекло внимание недавно в связи с развитием динамики кристаллической решетки. Изучение динамических свойств примесей стало доступным благодаря использованию эффекта Мессбауэра, посредством которого стало возможным непосредственное исследование резонансных свойств упругих колебаний примесей либо путем измерения доли энергии, отдаваемой свободными атомами, либо путем определения доплеровского сдвига второго порядка. Марадудин<sup>1)</sup> дал хорошее описание этих работ.

Однако концентрация примесей, необходимая для применения такой методики ( $10^{18}$  см<sup>-3</sup> и выше), слишком высока, чтобы ее можно было использовать для исследования дефектов, подобных дислокациям. Методы динамики решетки дают главным образом оценки энергии колебаний решетки и потенциальной энергии кристалла в целом, поэтому полученные на их основе результаты соответствуют данным континуальной теории.

При исследовании электронных свойств полупроводников оказывается необходимым рассмотрение микроскопических слоев кристалла. Слои толщиной около 20 постоянных решетки имеют важное значение для физики и технологии тонких пленок и для микроминиатюризации. Поликристаллы в этом приближении не рассматриваются хотя бы из-за необходимости обеспечивать воспроизводимость свойств определенных кристаллических участков. Поэтому, применяя континуальную теорию, мы используем установленные правила вычисления механических величин только для стационарного случая образования дислокаций.

Главная задача исследования электронных свойств дислокаций состоит в выводе этих свойств из анализа экспериментальных данных о видах дислокаций и об их действии на решетку кристалла. Поэтому первоначальной задачей является субма-

---

<sup>1)</sup> См., например, *Solid State Physics*, eds. F. Seitz, D. Turnbull, vol. 18, p. 273.

микроскопическое описание образования дислокаций с тем, чтобы впоследствии сделать микроскопические уточнения.

В гл. 2 дается подробная картина различных видов дефектов, которые могут присутствовать в кристаллах, и их взаимодействий.

В гл. 3 более детально описываются отдельные виды дислокаций, которые можно рассматривать как линейные или плоские, образующие границы между гранями кристалла и имеющие определенное влияние на процессы переноса носителей. Континуальная теория и целесообразность ее применения при исследовании некоторых макроскопических следствий микроскопических смещений или рядов смещений рассматриваются кратко в гл. 4.

В гл. 5 дано краткое рассмотрение дислокаций, возникающих при радиационных нарушениях. Более подробное описание механических свойств дислокаций является предметом гл. 6.

В гл. 7 описываются электрические свойства, которые выводятся из ранее приведенных моделей. Более детальный анализ электронных свойств основных видов дислокаций проводится в гл. 8. В гл. 9 рассматриваются ярко выраженные дислокационные плоскости в форме линейризованных границ, которые составляют дислокационную структуру, разделяющую кристалл на три различные зоны: две монокристаллические области и расположенную между ними дислокационную плоскость.

В гл. 10 исследуются более стабильные мало- и среднеугловые дислокационные плоскости. Такие границы сильно влияют на перенос носителей и при определенных условиях могут быть легко обнаружены. Подробно рассматривается влияние границ зерен на проводимость, подвижность, время жизни и другие важные константы материалов.

Управляемый (неслучайный) рост дислокаций и дислокационных плоскостей описан в гл. 11. На основе управляемого роста дислокационных плоскостей был создан ряд новых приборных структур, описание которых приведено в гл. 12.

Наконец, в гл. 13 оценивается влияние дислокаций на электронные свойства приборов. Особое внимание уделяется гомоэпитаксиальным и гетероэпитаксиальным слоям, исследование которых в последнее время приобретает все возрастающее значение.

В проводимом здесь рассмотрении выделяются свободные связи и ряды ненасыщенных связей, как наиболее существенные нарушения решетки. Несомненно, исследования примесной атмосферы Коттрела или взаимодействия между ненасыщенными связями и примесным окружением представляют собой сложные задачи, решение которых зависит от вида кристалла. Мы пыта-

лись получить приближенные решения на основе имеющихся экспериментальных данных.

Исходя из данных, опубликованных до настоящего времени, можно указать следующие основные направления дальнейших исследований:

1. Оценка влияния диффузии на свойства границ зерен при выращивании бикристаллов кремния и соединений  $A^{III}B^V$  с очень сильным различием в примесном легировании.

2. Измерение диффузионных профилей внутри бикристалла, где возникновение микротрещин играет незначительную роль.

3. Изучение ориентационной зависимости электронных свойств рядов ненасыщенных связей.

4. Магнитосопротивление плоскостей границ зерен при низких температурах.

5. Низкотемпературные шумы полевых приборов, основанных на бикристаллах.

6. Фотоэлектрическое смешивание на границах зерен.

7. Рекомбинационное излучение и лазерное действие плоских дислокационных электронно-дырочных переходов.

8. Изучение зонной структуры внутри области пространственного заряда дислокации посредством циклотронного резонанса в бикристаллах  $InSb$ .

Само собой разумеется, что, кроме этих направлений, имеется много других важных направлений исследований, связанных с термоэлектрическими и квантовыми электронными эффектами.

Мы ограничиваемся рассмотрением линейных и плоских дефектов, так как они наиболее сильно влияют на электронные свойства в объеме кристалла. Точечные дефекты упоминаются лишь для полноты описания и в связи с некоторыми соображениями в последующих главах.

Зейтц [1] дал классификацию различных видов дефектов. Он выделил шесть основных видов дефектов в кристаллах: 1) фононы (кванты колебаний решетки), 2) электроны и дырки, 3) экситоны, 4) вакансии и междоузельные атомы, 5) посторонние атомы в узлах решетки или в междоузлиях, 6) дислокации.

Первый и третий виды дефектов не являются непосредственно составными частями структуры решетки, так как их концентрации зависят от ряда параметров (температуры, поля и т. п.). Четвертый вид дефектов содержит точечные дефекты (они преобладают при действии излучения). В пятую группу входят все химические дефекты (примеси). Мы особо выделяем самые значительные и наиболее устойчивые дефекты — дислокации. Ниже мы увидим, что точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) связаны с дислокациями, поскольку они могут являться элементами линейных и плоских дислокационных структур. Следует отметить, что имеются общие подробные описания дефектов, главным образом в металлах [2]. В этих работах преобладающую роль играет рассмотрение механических свойств. Электрические свойства рассматриваются редко и только в связи с такими объемными параметрами, как удельное сопротивление или константа Холла.

Преобладание механического рассмотрения дислокаций связано со старыми попытками понять свойства металлов и сплавов с точки зрения механического упрочнения, температурных изменений, деформации, пластического течения и других механических параметров. Преобладание такого аспекта обусловлено также историческим развитием (см., например, [3]). Дефект и особенно дислокация рассматриваются с макроскопической точки зрения как неоднородности в совершенной структуре кристалла. Основное влияние таких дефектов затрагивает наиболее старый тип применения материалов — в качестве элементов

механических конструкций; при этом главное внимание уделяется вопросам пластического течения и прочности [4].

Основные представления о геометрических формах дислокаций и дефектов и о таких величинах, как поле упругих напряжений вокруг дислокаций, свободная энергия, силы взаимодействия между дислокациями, существенно помогли построить прочный фундамент для оценки и понимания их электронных свойств в полупроводниках. В монографии, посвященной несовершенствам в кристаллах, Ван Бюрен [5] дает весьма исчерпывающее рассмотрение данной проблемы. Его классификация дефектов является более полной, чем у Зейтца, и содержит следующие типы дефектов:

1. Несовершенства нулевой размерности, или точечные дефекты — вакансии, междоузельные атомы, центры окраски, парные вакансии, кластеры.

2. Одномерные, или линейные, несовершенства — дислокации.

3. Двумерные, или поверхностные, нарушения — границы зерен, двойниковые границы, межфазные границы, дефекты упаковки, поверхности кристалла.

4. Трехмерные, или объемные, нарушения — поры, включения второй фазы, примесные скопления, а также другие объемные дефекты.

Очевидно, в первый пункт этой классификации можно включить также посторонние атомы (примеси), свободные электроны, дырки и экситоны. Идея Пика [6] о разделении нарушений на а) химические, б) структурные и в) электронные неоднозначна в таком рассмотрении, так как химические и структурные несовершенства сопровождаются присущими им электронными нарушениями. Величина и вид электронного нарушения зависят от основной решетки. Ненасыщенная связь в гомополярной решетке в зависимости от ширины запрещенной зоны может иметь донорный или акцепторный характер (в кремнии — донорный, в германии — акцепторный). В случае гетерополярной решетки ненасыщенная связь может быть обусловлена любым из элементов соединения и соответственно иметь различные заряд иона и уровень энергии.

Электрические эффекты в работе Ван Бюрена [5] рассматриваются довольно кратко (раздел о нарушениях в неметаллических кристаллах). В этом отношении любая монография, посвященная электронной проводимости в металлах и полупроводниках, содержит значительно больше информации, чем книги по нарушениям кристаллической решетки.

Атомные нарушения различным образом влияют на перенос носителей. В полупроводниках такие влияния определяются колебаниями решетки, посторонними атомами (в виде примеси замещения или внедрения) и вакансиями (действующими как

центры рекомбинации и рассеяния). При этом рассеяние на заряженных центрах описывается формулой Конвелл — Вейскопфа [7]. Рассеяние волн де Бройля решеткой, подверженной тепловому возмущению (фононное рассеяние), подробно рассматривалось в работах Блоха [8]. Краткое рассмотрение этих явлений можно найти почти в любом учебнике по электронным полупроводникам (см., например, [9]). Классическое рассмотрение переноса носителей в присутствии дефектов учитывает влияние нейтральных и заряженных центров, а также колебаний решетки. Экситоны стали учитываться недавно [10], главным образом в связи с работами по изучению фосфоров. Циклотронный и парамагнитный резонансы имеют весьма большое значение в качестве инструментов для определения дефектов структуры [11, 12].

Анизотропия сигнала электронного спинового резонанса в сочетании с исследованиями поляризованного оптического поглощения дала возможность построить модели дефектов [13].

Более глубокое понимание долгоживущих дефектов в виде дислокаций способствовало дальнейшему изучению вызываемых ими электрических эффектов. Рид [14] внес существенный вклад в классификацию и построение последовательной картины дислокаций, а Амелинкс [15] подтвердил теоретические заключения посредством тщательных микроскопических и электронно-микроскопических исследований. Наконец, Рид [16] создал первую электронную теорию дислокаций в полупроводниках, которая стала основой для дальнейшего развития, описанного в монографии Бардсли [17]. Модель Рида была усовершенствована Броуди [18]; внесенные им изменения будут рассмотрены ниже.

Во всех этих случаях дислокации являются в основном линейными комбинациями единичных краевых дислокаций. Рид рассматривает трубку пространственного заряда вдоль дислокационного цилиндра. В последней части этой работы мы рассмотрим в основном двумерный (плоский) случай перекрытия таких дислокационных трубок.

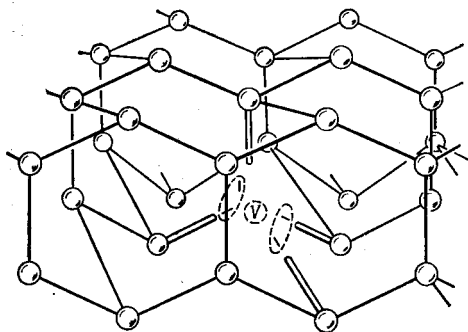
Для наших целей более подходящей является классификация Ван Бюрена, так как линейные несовершенства состоят из отдельных точечных дефектов (ненасыщенных связей). Изучение электрических эффектов основных дефектов решетки мы начнем с вакансий и междоузельных атомов.

## § 1. Вакансии

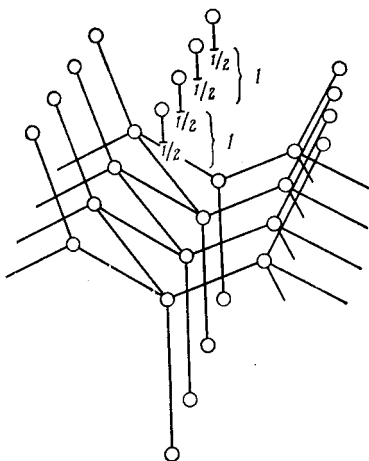
Наличие вакансии в решетке алмаза (фиг. 2.1) означает, что нарушены четыре валентные связи. Однако свободные электроны могут соединяться в пары, образуя конфигурации гибридных связей малой энергии. Такие конфигурации несколько



отличаются от случая ненасыщенных связей в дополнительной полуплоскости краевой дислокации в решетке алмаза (фиг. 2.2). Здесь несоответствие в расположении соседних атомов предотвращает такое обобществление электронов между этими атомами, какое имеет место при образовании ковалентных связей с тетраэдрической конфигурацией. Большинство атомов все еще принимает участие в гибридных орбитальных связях со своими



Фиг. 2.1. Решетка алмаза и нарушенные связи вокруг вакансии.



Фиг. 2.2. Краевая дислокация в решетке алмаза.

соседями в состояниях с более высокой энергией. Здесь это состояние с высокой энергией ослаблено благодаря тому, что два атома обобществляют один свободный электрон. Вследствие электростатического отталкивания между связанными электронами состояние с минимальной энергией осуществляется при насыщении лишь малой доли связей ( $10^{11}$ — $10^{12}$  см<sup>-2</sup>).

Орбитальные электроны нейтрализуются в остане основной решетки свободными дырками и ионизованными примесями. Этот случай более подробно рассматривается в гл. 3. Междоузельные атомы примеси могут занимать ряд различных положений в решетке алмаза в зависимости от величины ионных радиусов примеси. Валентность этих атомов определяет их электрические эффекты. Междоузельный атом основной решетки сам создает состояние, аналогичное вакансии (фиг. 2.1). Например, четыре валентных электрона атома германия должны находить подходящие места для связывания соседних атомов и создавать уровень, который соответствует минимуму свободной энергии. В случае используемых в настоящее время весьма совершенных монокристаллов полупроводников такие междоузельные атомы,

вероятно, встречаются редко. Хотя вакансии могут быть созданы процессом Шоттки (атом мигрирует к поверхности, оставляя в объеме вакансию), дефекты Френкеля имеют меньшую вероятность образования, так как большинство легирующих элементов третьей и пятой групп периодической системы замещает атомы основной решетки. При этом замещенный атом германия уходит на свободную поверхность.

Скопления вакансий и примесных атомов часто могут образовываться, когда выращиваемый кристалл находится в напряженном состоянии, вызванном сильным легированием или температурными условиями, приводящими к установлению сильного градиента температуры в материале.

При облучении кристалла появляются вакансии и междоузельные атомы. Мы рассматриваем этот вопрос в гл. 5. Однако здесь следует напомнить, что в этом специальном случае наиболее вероятно образование дефектов Френкеля с почти одинаковым числом вакансий и междоузельных атомов.

Джеймс и Ларк-Горовиц [19] рассматривали междоузельный атом как донорный центр, который может терять последовательно два или даже три электрона, прежде чем энергия ионизации превзойдет величину запрещенной зоны. Считая донор водородоподобным атомом, эту энергию можно определить в виде

$$E_i = Z_i^2 E_H \frac{m^*}{m_0 \kappa_{\text{эфф}}^2}, \quad (2.1)$$

где  $E_i$  — энергия ионизации  $i$ -го электрона,  $Z_i e$  — избыточный заряд ядра решетки после удаления  $i$ -го электрона ( $e$  — заряд электрона),  $E_H$  — энергия ионизации водородного атома (13,6 эВ),  $m^*$  — эффективная масса электрона в зоне проводимости,  $m_0$  — масса покоя свободного электрона,  $\kappa_{\text{эфф}}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость.

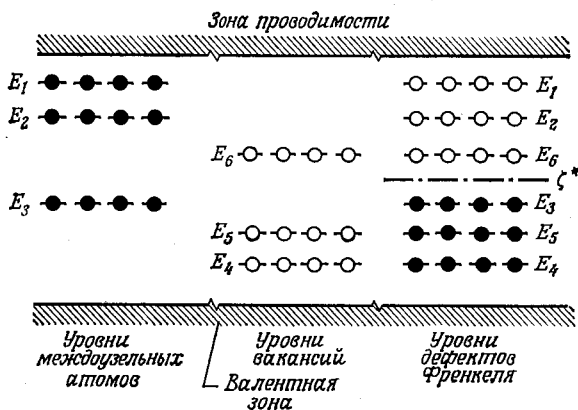
Значение  $\kappa_{\text{эфф}}$  для различных стадий ионизации вычислить невозможно, так как большой заряд ядра уменьшает орбиты остающихся электронов и на них не действует истинная диэлектрическая проницаемость решетки.

Для однократной ионизации  $\kappa_{\text{эфф}} = 16$ . При последующих ионизациях мы можем получить лишь нижние пределы значений  $E_i$ . При  $m^* = 0,2 m_0$  получаем

$$E_1 = 0,01 \text{ эВ}, \quad E_2 \geq 0,04 \text{ эВ}, \quad E_3 \geq 0,1 \text{ эВ}.$$

С другой стороны, вакансия рассматривается только как акцептор, а это означает, что два или даже три электрона могут быть размещены на ее незаполненных орбитах, прежде чем энергии этих электронов превысят ширину запрещенной зоны (фиг. 2.1). (Например, для примесных атомов меди в германии и кремнии наблюдались три последовательных акцепторных

уровня.) В этом случае схематическое изображение модели Джеймса — Ларк-Горовица представляет собой ряд уровней энергии, расположенных в запрещенной зоне (фиг. 2.3). Если в кристалле имеются дефекты Френкеля, то заполненные состояния междоузельных атомов теряют электроны, отдавая их вакансиям. Таким образом, незаполненные состояния междоузельных атомов с высокой энергией  $E_1, E_2, E_3$  могут принимать электроны из зоны проводимости, а вакансии могут принимать дырки из валентной зоны. Такая несовершенная модель не дает сведений о действительном числе и энергетическом расположении



Фиг. 2.3. Уровни энергии дефектов в запрещенной зоне германия.

этих состояний. Однако она помогает понять, почему, например, при нарушениях решетки электронный германий становится дырочным или почему электронные и дырочные образцы кремния преобразуются в материал с собственной проводимостью (при этом существенную роль играет положение уровня Ферми  $\zeta^*$ , фиг. 2.3).

Роль вакансий и междоузельных атомов при выращивании, отжиге и других воздействиях на кристалл весьма разнообразна. Оба эти дефекта могут легко меняться местами в решетке, так как вблизи них образуется поле относительно слабых упругих напряжений. Например, происходит релаксация атомов, окружающих вакансию. Таким образом, вакансии взаимодействуют между собой и с другими геометрическими нарушениями, в частности с дислокациями. Так же как атомы примеси, вакансии мигрируют к дислокациям с тем отличием, однако, что вакансии могут поглощать свободные связи, тогда как примеси стремятся локализоваться в области растяжения, находящейся немного ниже дислокации  $D$ , как это показано на фиг. 2.4, где изображен

случай переползания дислокационной линии, перпендикулярной плоскости скольжения.

Вакансии могут также образовывать скопления и объединяться в пары, имеющие свои собственные свойства. Подвижность вакансий  $\mu_v$  при температуре  $T$  пропорциональна  $e^{-A/kT}$ :

$$\mu_v \sim e^{-A/kT}, \quad (2.2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  — энергия активации.

Если  $W$  — энергия активации образования вакансии, то равновесная концентрация вакансий  $N_0$  при температуре  $T$  пропорциональна  $e^{W/kT}$ :

$$N_0 \sim e^{W/kT}, \quad (2.3)$$

так как вакансии повышают конфигурационную энтропию системы. Для меди, например,  $W \approx 1$  эВ. Для парной вакансии

$$A \approx 0,4 \text{ эВ}, \quad W \approx 1,6 \text{ эВ}.$$

Тесно связаны с вакансиями другие точечные дефекты — междоузельные атомы. Эти дефекты также подвижны, вокруг них простирается поле упругих напряжений, они вызывают переползание дислокаций и т. д. При этом

$$A \approx 0,1 \text{ эВ}, \quad W \approx 4 \text{ эВ}.$$

Очевидно, что вакансии и междоузельные атомы стремятся взаимно аннигилировать, если они расположены достаточно близко друг от друга. Концентрация вакансий увеличивается экспоненциально с температурой. Предположим, что имеется  $N$  атомов и  $N'$  возможных междоузельных положений; тогда  $n$  атомов, оставивших свои места, могут быть расположены

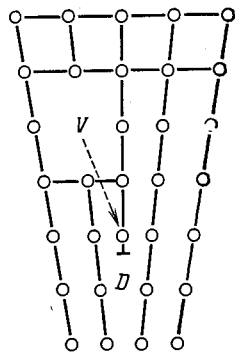
$$\frac{N!}{(N' - n)! n!}$$

способами в междоузельных положениях. В свою очередь вакансии могут быть размещены

$$\frac{N!}{(N - n)! n!}$$

способами. Это соответствует возрастанию энтропии

$$\Delta S_n = k \left[ \ln \left( \frac{N!}{(N - n)! n!} \right) + \ln \left( \frac{N'}{(N' - n)! n!} \right) \right]. \quad (2.4)$$



Фиг. 2.4. Миграция вакансии к дислокации.

Отсюда можно показать [2], что число вакансий  $n$  связано с температурой соотношением

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{W_F}{kT}\right), \quad (2.5)$$

где  $W_F$  — работа, необходимая для обратимого перемещения атома в удаленную точку решетки. Такое экспоненциальное возрастание концентрации вакансий с температурой соответствует возрастанию числа вакансии и междоузельных атомов или разупорядочению решетки за счет диффузии вакансий в объем от свободной поверхности. При дальнейшем повышении температуры и приближении к точке плавления число вакансий и междоузельных атомов возрастает, а энергия колебания решетки достигает значения, соответствующего нарушению межатомного порядка.

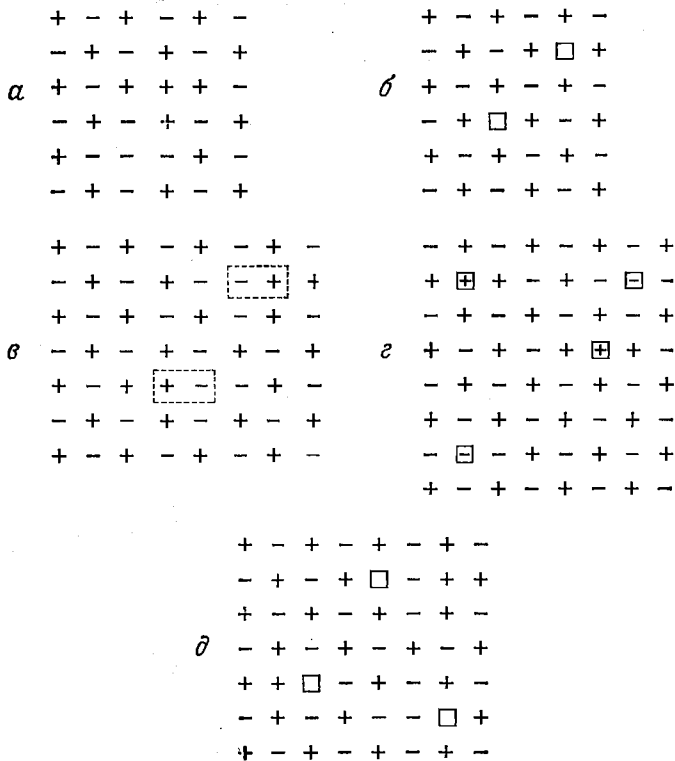
Эти общие соображения могут быть применены также к дислокациям, но для последних энергия активации так велика (1 эВ на атомную плоскость, пересекаемую дислокационной линией), что дислокации не являются термически равновесными дефектами. Наоборот, возникшая дислокация совершенно нечувствительна к тепловым флуктуациям и существует достаточно долго в метастабильном состоянии, до тех пор пока она не аннигилирует при встрече с другой дислокацией, при конденсации точечных дефектов или при выходе на свободную поверхность. В некоторых случаях дислокации являются даже более стабильными, чем посторонние атомы замещения в решетке, когда ионные радиусы последних таковы, что возникают поля упругих напряжений.

Мы ограничимся перечисленными выше дефектами и не будем рассматривать дефекты упаковки, ступеньки, частичные дислокации и т. п., электрические эффекты которых незначительны. Такие дефекты достаточно полно описаны в работах, посвященных общим механическим свойствам дислокаций [2—5] и в других известных обзорах.

## § 2. Стехиометрические дефекты

В полупроводниковых соединениях, таких, как важные соединения группы  $A^{III}B^V$ , преобладающими являются дефекты, обусловленные отклонением состава от стехиометрии. Концентрации дефектов, соответствующих отклонению состава соединения от стехиометрии, во многих случаях равны концентрации примесных атомов. Это следует из того обстоятельства, что периодическое изменение знака заряда в гетерополярной решетке допускает нарушение равновесия как для положительных, так и для отрицательных зарядов (фиг. 2.5). Действительно, в этом

случае отклонение от стехиометрии оказывает сильное влияние на движение зарядов. Следовательно, перенос носителей в гетерополярных кристаллах во многих отношениях сложнее, чем в гомополярных.



Фиг. 2.5. Некоторые примеры дефектов гетерополярной решетки.

$\alpha$ —замещение (избыточный заряд нет),  $\beta$ —вакансии (избыток положительного заряда),  $\gamma$ —связанные ложные пары,  $\delta$ —несвязанные ложные пары,  $\epsilon$ —вакансии с ложными парами.

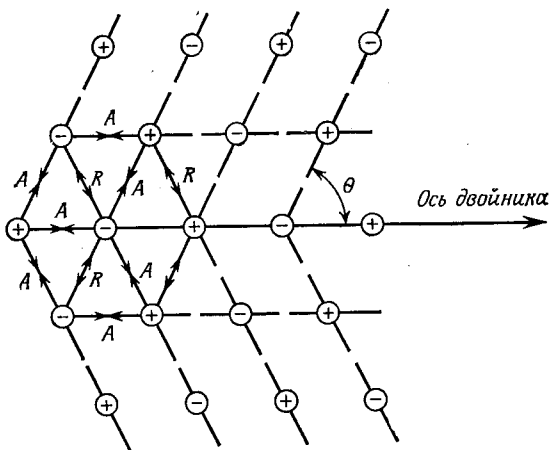
При выращивании кристаллов полупроводниковых соединений очень велика вероятность того, что возникает то или иное отклонение от стехиометрии, показанное на фиг. 2.5. Даже весьма тщательно изготовленные кристаллы, свободные от дислокаций, могут иметь заметное число дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрии, которые характеризуются малой энергией образования. Из того факта, что нарушена периодическая структура решетки, мы заключаем, что должно наблюдаться заметное изменение сопротивления и подвижности носителей даже при отсутствии механических дефектов решетки. Кроме

того, все параметры, характеризующие процессы, распространяющиеся на большие расстояния, например, такие, как время жизни или локальная передача плазменных волн, будут, вероятно, сильно изменены даже в отсутствие заметной дефектной структуры (дислокационных ямок травления). Нарушение периодичности, дефекты упаковки, границы скольжения, двойники, частичные дислокации и т. п. в гетерополярной решетке играют более важную роль, чем в гомополярной [20]. Это является одной из причин возникновения трудностей при создании надежных и воспроизводимых приборов из соединений типа  $A^{III}B^V$ . Прошло более 15 лет после того, как была установлена возможность создания приборов из кристаллов этих соединений, а мы до сих пор не в состоянии установить четкую связь между уровнем легирования, степенью однородности легирования и т. п. и такими электронными параметрами, как удельное сопротивление, подвижность носителей, время жизни, излучательная рекомбинация. Указанные обстоятельства усложняют отработку процессов выращивания кристаллов. Теперь известно, что в GaAs главной примесью, вредной с точки зрения влияния на подвижность носителей, является кремний вследствие его амфотерности (он замещает как Ga, так и As)<sup>1)</sup>. Присутствие кремния в кварце и в большинстве материалов контейнеров, используемых при изготовлении кристаллов, усложняет зонную очистку и другие обычные методы выращивания кристаллов. Рассмотрение таких задач привело к неправильному представлению о том, что, например, GaAs как материал, используемый для приборов, не обязательно должен быть бездефектным [24].

Наличие дефектов, связанных с нарушением стехиометрии, которые нельзя обнаружить, исследуя травленный кристалл под микроскопом, дает повод для заключения, что даже «совершенные» кристаллы могут иметь малую подвижность носителей или другие нежелательные параметры и, следовательно, «совершенство» кристалла в обычном понимании не является необходимым. Однако это ошибочное заключение. Кристаллических дефектов, не влияющих на параметры приборов, не существует, но может случиться, что незначительные дефекты, обусловленные нарушением стехиометрии, как показано на фиг. 2.5, ухудшают некоторые электронные параметры значительно сильнее, чем границы двойников или другие основные дефекты, которые не нарушают гетерополярную природу решетки. Но если, например, угол двойникования достигает настолько больших значе-

<sup>1)</sup> Возможность использования кремния в качестве легирующего материала в GaAs тщательно изучалась Спитцером. Оптическое поглощение позволило определить положения уровней основных дефектов:  $Si_{(Ga)}$  ( $384 \text{ см}^{-1}$ ),  $Si_{(As)}$  ( $309 \text{ см}^{-1}$ ),  $Si_{(Ga)} - Si_{(As)}$  ( $367, 393, 464 \text{ см}^{-1}$ ); см. [21—23].

ний (фиг. 2.6), что расстояния между ближайшими соседями изменяются, то возникают силы электростатического отталкивания и деформация решетки, и локальная электронная зонная структура изменяется.

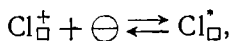


Фиг. 2.6. Двойник в гипотетической кубической решетке.  $R$ —силы отталкивания,  $A$ —силы притяжения;  $\theta \leq 45^\circ$ .

В других ионных кристаллах также имеется два вида вакансий. Например, в закиси меди удаление иона  $\text{Cu}^+$  создает отрицательно заряженную вакансию, т. е. акцепторный центр:



где  $\text{Cu}_\square^+$  — отрицательно заряженная вакансия меди (акцептор),  $\oplus$  — дырка,  $\text{Cu}_\square^*$  — нейтральная вакансия. В решетке  $\text{KCl}$  мы имеем соответственно



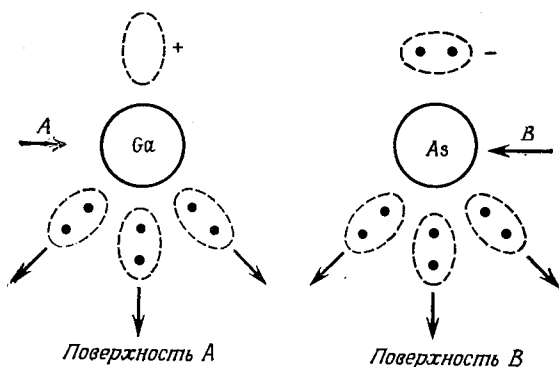
что дает обычный  $F$ -центр в классическом понимании.

Такие вакансии могут мигрировать так же, как междоузельные атомы, особенно при высоких температурах. Мы видим, что влияние дефектов в ионных кристаллах проявляется сильнее, так как сильное отклонение от равновесия зарядов в самой решетке оказывает воздействие на окружающие ионы и на свободные носители.

В гомополярных структурах нарушения связи соответствуют внутрizonным уровням, имеющим акцепторный или донорный характер в зависимости от их положения в запрещенной зоне,



тогда как нарушенные гетерополярные связи не только создают энергетические уровни, которые могут быть заняты свободными носителями, но и вызывают сильное отклонение от зарядового равновесия внутри самой гетерополярной структуры. В случае гетеровалентных связей, когда валентные электроны одного атома заполняют валентную оболочку атома-партнера, отсутствие этого атома-партнера вызывает появление объемного заряда. В случае ковалентных связей или гомополярной решетки,



Фиг. 2.7. Происхождение различного заряда ядра для дислокаций  $A$  и  $B$  в решетке GaAs.

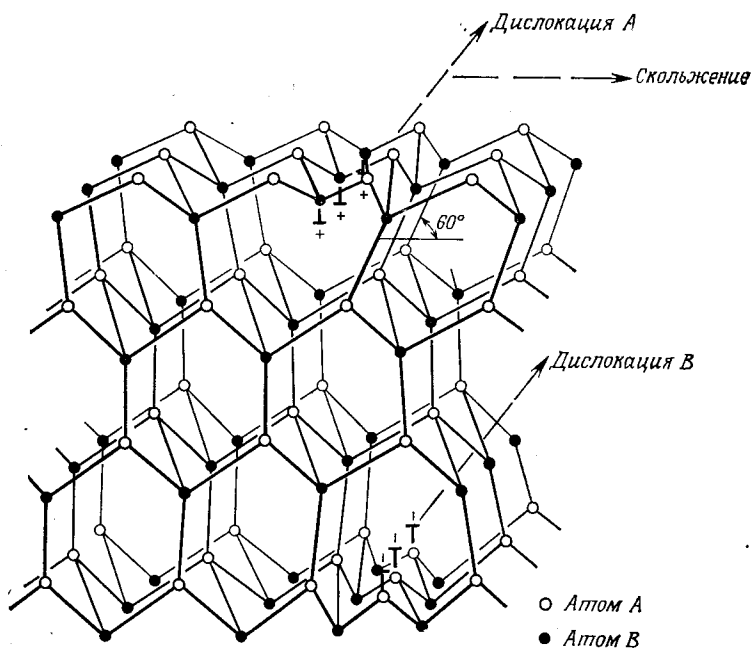
где обменные взаимодействия усилены вследствие недостающих связей, образующиеся уровни энергии более похожи на рекомбинационный центр, расположенный в середине запрещенной зоны. Однако краевые дислокации представляют собой локализованные центры высокой электронной активности вследствие наличия ненасыщенных связей и заряда их ядра или состояний, выделившихся из зоны проводимости<sup>1)</sup>.

В полупроводниковых соединениях следует отметить другую важную особенность, связанную с двумерными дефектами, подобными границе зерен (а также с внешними поверхностями). В зависимости от того, какой из атомов ( $A$  или  $B$ ) находится в месте отрыва связей на поверхности, эти поверхности имеют различные поверхностные заряды (фиг. 2.7).

Это приводит к различным зарядам ядер дислокационных рядов. Поэтому атомная модель поверхностей  $A$  и  $B$  в GaAs указывает на то, что поверхность  $A$  заряжена положительно, а поверхность  $B$  — отрицательно [25]. На фиг. 2.8 показана

<sup>1)</sup> Относительно предпочтительной интерпретации происхождения локализованных уровней см. гл. 7, а также статью Хейне [Heine V., Phys. Rev., 146 (2), 568 (1966)].

60-градусная краевая дислокация, имеющая ряд ненасыщенных связей типа *A*, создающих положительный заряд ядра. Пересечение с рядом типа *B* образует отрицательный заряд. Следовательно, в реальном кристалле гексагональной симметрии вдоль симметричной границы зерен ( $\varphi = 90^\circ$ ) знак заряда переменный. Такой протяженный дипольный слой образует электронную подрешетку с особыми свойствами проводимости в продольном направлении, обусловленными перекрытием волновых функций



Фиг. 2.8. Шестидесятиградусные дислокации в составной решетке типа *A* и *B*.

ненасыщенных связей. Возникающее в результате вырождение представляет собой важную особенность, которая будет рассмотрена ниже.

Граница зерен как область упругой деформации также обладает особыми механическими свойствами. Вообще говоря, эта область кристалла имеет повышенную твердость. Однако степень твердости может зависеть от преобладания в решетке атомов одного типа. Стехиометрический случай точного атомного согласования ( $50/50$ ) характеризуется наибольшей твердостью границ зерен, так как правильно построенная решетка соответствует правильному чередованию слоев атомов компонентов (ср. фиг. 2.1 и 2.2 в статье [22]).

## Задачи

2.1. Рассмотрите соотношения между различными видами дефектов в классификациях Зейтца и Ван Бюрена.

2.2. Изобразите двойниковую конфигурацию для гипотетической кубической решетки со скользящей двойниковой осью и объясните возможное ее влияние на перенос носителей заряда.

2.3. Какая конфигурация парных вакансий в ионной решетке обладает наименьшей энергией (фиг. 2.5)?

## ЛИТЕРАТУРА

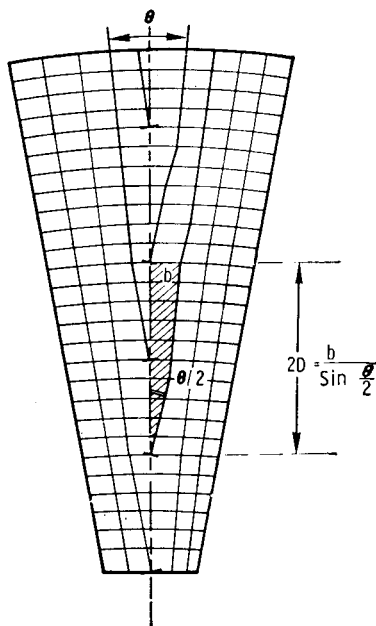
1. *Holloman J. H., Maurer R., Seitz F.*, Imperfections in Nearly Perfect Crystals (ed. W. Shockley), Wiley, New York, 1952.
2. *Seeger A.*, Theory of Lattice Defects (German), Encyclopedia of Physics, vol. VII, part 1, Crystal Physics, p. 381.
3. Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, Conference Record, Lake Placid Meeting, September 6—8, 1956, Wiley, New York, 1957.
4. *Cottrell A. N.*, Dislocation and Plastic Flow in Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1951. (Имеется перевод: *Коттрелл А. Х.*, Дислокация и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, М., 1968.)
5. *Van Bueren H. G.*, Imperfections in Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1961. (Имеется перевод: *Ван Бюрен*, Дефекты в кристаллах, ИЛ, 1962.)
6. *Pick H.*, Naturwiss., **41**, 346 (1954).
7. *Conwell E., Weisskopf V. F.*, Phys. Rev., **69**, 258 (1946); **77**, 388 (1950).
8. *Bloch I.*, Zs. Physik, **52**, 555 (1928); **57**, 545 (1929).
9. *Spenke E.*, Electronic Semiconductors, McGraw-Hill, New York, 1958.
10. *Nikitine S.*, в книге Progress in Semiconductors, vol. 6, Wiley, New York, 1962, p. 235.
11. *Lax B., Mavroides J. G.*, в книге Solid State Physics, vol. 11, Academic, New York, 1960, p. 261.
12. *Ludwig G. W., Woodbury H. H.*, в книге Solid State Physics vol. 13, Academic, New York, 1962, p. 223.
13. *Watkins G. D., Corbett J. W., Walker R. M.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 1198 (1959).
14. *Read W. T., Jr.*, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill, New York, 1953. (Имеется перевод: *В. Т. Рид*, Дислокаций в кристаллах, Металлургиздат, М., 1957.)
15. *Amelinckx S., Dekeyser W.*, в книге Solid State Physics, vol. 8, Academic, New York, 1959, p. 325.
16. *Read W. T., Jr.*, Phil. Mag., **45**, 775, 1119 (1954); **46**, 111 (1955).
17. *Bardsley W.*, в книге Progress in Semiconductors, vol. 4, Wiley, New York, 1960, p. 157.
18. *Broudy R. M.*, Advances in Physics, **12** (46), 135 (1963).
19. *James H. M., Lark-Horovitz K.*, Zs. Phys. Chem., **198**, 107 (1951).
20. *Brown N.*, Lattice Defects в книге Intermetallic Compounds (ed. J. H. Westbrook), Wiley, New York, 1967.
21. *Spitzer W. G., Allred W. A.*, Appl. Phys. Lett., **12** (1), 5 (1968).
22. *Spitzer W. G., Allred W. A.*, Journ. Appl. Phys., **39** (11), 4999 (1968).
23. *Spitzer W. G., Panish M. B.*, Journ. Appl. Phys., **40** (10) 4200 (1969).
24. *Beam W. R.*, Electronics of Solids, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 193.
25. *Bakish R.*, Internal and External Interfaces в книге Intermetallic Compounds (ed. J. H. Westbrook), Wiley, New York, 1967, p. 283.

Как мы уже упоминали, дислокации заслуживают специального рассмотрения вследствие их весьма большой устойчивости как дефектов структуры, легко обнаруживаемых электрических свойств, а также значительного влияния на электронные свойства в объеме кристалла. Краевая дислокация является элементарной дислокацией, имеющей наиболее резко выраженные электрические свойства. Как видно из фиг. 3.1, для случая гипотетической кубической решетки дополнительная полуплоскость, обуславливающая появление дислокации, создает следующие две особенности, которые определяют электронные свойства последней:

1. Деформация решетки, или появление поля упругих напряжений, приводит к возникновению зоны сжатия *C* немного выше ненасыщенных связей и зоны растяжения *D* ниже этих связей.

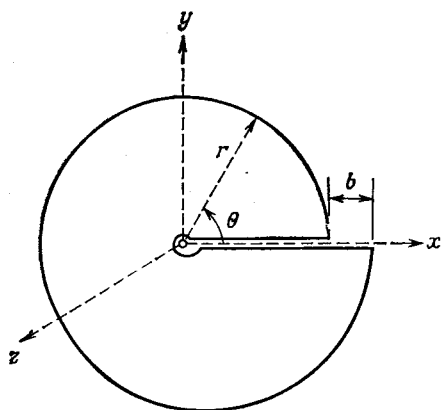
2. Свободные, или ненасыщенные, связи вызывают появление электрических свойств — образуется уровень энергии в заперщенной зоне.

Теперь полезно рассмотреть более подробно энергетическое состояние дислокационной структуры. Это особенно важно для исследования процесса искусственного выращивания дислокаций определенного вида, а также для понимания их электрических свойств. Вектор Бюргерса *b* является наиболее существенным параметром, который определяет состояние скольжения. Последнее либо создает дислокации, либо само проявляется посредством дислокаций. Этот вектор определяет расстояние, на



Фиг. 3.1. Зоны сжатия и растяжения у краевой дислокации.

которое атомы одной плоскости переместились относительно атомов другой плоскости, и направление этого движения; другими словами, вектор Бюргера замыкает контур Бюргера, проведенный внутри совершенного кристалла и охватывающий дислокацию. Предполагая, что между тензорами упругих напряжений и деформаций имеет место линейная зависимость (закон Гука), получаем, что работа снятия деформации или работа, производимая поверхностными силами  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ , которые создают относительные смещения  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , определяется выражением



Фиг. 3.2. Контур Бюргера и замыкающий отрезок  $b$  в системе координат с началом на краевой дислокации.

$u$ ,  $v$ ,  $w$ . И наоборот, дислокации создают поверхностные силы  $T$ . В случае плоской деформации должны рассматриваться только компоненты упругого напряжения  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{xy}$ , где  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  — нормальные напряжения, действующие вдоль осей  $x$  и  $y$  соответственно, а  $\sigma_{xy}$  ( $\sigma_{yx}$ ) — напряжение, действующее в направлении оси  $y$  ( $x$ ) в плоскости, перпендикулярной оси  $x$  ( $y$ ) (фиг. 3.2).

Третье нормальное напряжение  $\sigma_{zz}$  может быть выражено через  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  в виде  $\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$ , где  $\nu$  — коэффициент Пуассона; кроме того,  $\sigma_{yz}$  ( $=\sigma_{zy}$ ) и  $\sigma_{zx}$  ( $=\sigma_{xz}$ ) равны нулю. Мы будем пользоваться в основном цилиндрическими координатами  $r$ ,  $\theta$ ,  $z$  (фиг. 3.2), которые определяются соотношениями

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta, \quad z = z. \quad (3.2)$$

Тогда  $\sigma_{rr}$  и  $\sigma_{\theta\theta}$  — нормальные напряжения в радиальном и круговом направлениях, а  $\sigma_{r\theta}$  ( $=\sigma_{\theta r}$ ) — сдвиговое напряжение, причем опять  $\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta})$ . Из соотношения (3.1) следует, что  $\sigma_{xy}$  является сдвиговым напряжением в плоскости скольжения краевой дислокации (вектор скольжения перпендикулярен пло-

$$E = \frac{1}{2} \sum \text{силы} \times \text{смещения},$$

$$E = \frac{1}{2} \int_S (T_x u + T_y v + T_z w) ds. \quad (3.1)$$

Таким образом,  $E$  — энергия деформации материала, содержащегося внутри замкнутой поверхности  $S$ . Иными словами, внешняя сила  $T$  (компоненты  $T_x$ ,  $T_y$ ,  $T_z$ ), действующая на единичную поверхность, вызывает однозначные упругие смещения

скости скольжения). Используя соответствующий вектор Бюргера  $\mathbf{b}$ , энергию краевой дислокации можно записать в виде

$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_S \sigma_{xy} ds, \quad (3.3)$$

где  $S$  — рассматриваемая поверхность.

Выражение (3.3) служит для определения плотности энергии деформации. Модифицировав это выражение, можно выразить энергию на одну дислокацию через поверхностные силы. Для этого примем, что дислокационная трубка окружена цилиндрической областью, радиус которой  $r$  велик по сравнению с радиусом трубки  $r_0$  ( $\approx 10^{-7}$  см), так что поле напряжений вне этой области пренебрежимо мало, например  $r = 1$  см (напряжение убывает как  $1/r$ ). Тогда энергия краевой дислокации  $E_{\perp}$  записывается в виде

$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_r dr. \quad (3.4)$$

Радиальную зависимость напряжения можно выразить через модуль сдвига, постоянную решетки и коэффициент Пуассона. Используя классический вывод Вольтерры [2, 4], получаем

$$\sigma_r = \frac{\mu b}{2\pi r (1 - \nu)}, \quad (3.5)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига ( $\approx 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> для германия),  $\nu$  — коэффициент Пуассона ( $\approx 0,4$  для германия) (гл. 6).

## § 1. Краевые дислокации

Следуя Риду, выделим три области, окружающие дислокацию краевого типа. Область, непосредственно примыкающая к дислокации, определяет энергию  $E_I$  атомного несоответствия внутри окружности радиуса  $r_e$ , проведенной вокруг дислокации. Здесь искажение решетки настолько сильное, что атомы не окружены равномерно своими соседями и закон Гука не справедлив. Энергия  $E_{II}$  есть та часть энергии упругой деформации, которая распространяется на расстояния, сравнимые с промежутками между дислокациями. Радиус области для  $E_{II}$  выбирается таким образом, чтобы он был равен некоторой части вектора скольжения  $\mathbf{b}$  (в этом простом случае он равен вектору Бюргера), т. е. определялся выражением

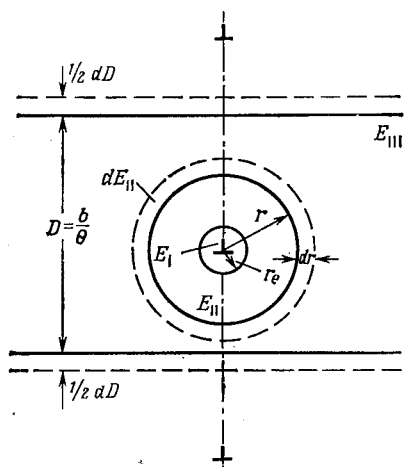
$$r = K \frac{b}{\theta} = KD, \quad (3.6)$$

где  $K$  — постоянная меньше единицы,  $D$  — расстояние между дислокациями, причем

$$D = \frac{b}{2 \sin \theta/2} \approx \frac{b}{\theta}, \quad (3.7)$$

$\theta$  — угол наклона между сдвинутыми дислокацией гранями кристалла, который считается малым в рассматриваемом приближении (фиг. 3.3).

Вектор Бюргерса  $\mathbf{b}$ , определяющий краевую дислокацию, перпендикулярен плоскости скольжения (вектор  $\mathbf{b}$  параллелен



Фиг. 3.3. Распределение энергии вокруг дислокации до и после изменения величины междислокационного расстояния на  $dD$ .

плоскости скольжения в случае винтовой дислокации, которая будет рассмотрена ниже).

Таким образом, энергия  $E_{II}$  представляет собой энергию упругого искажения решетки, вызванного рассматриваемой дислокацией. Радиус  $r$  удовлетворяет условиям  $r \gg b$ ,  $r < D$ . Следовательно, в области радиуса  $r$  напряжение создается исключительно данной дислокацией.

Остальная часть энергии  $E_{III}$  представляет собой главным образом суперпозицию полей напряжений других дислокаций (фиг. 3.4). Полная энергия  $E_I$  определяется выражением

$$E_I = E_I + E_{II} + E_{III}. \quad (3.8)$$

Для дальнейшего изложения нам потребуется распределение напряжений вокруг дислокации (краевого или винтового типа) в изотропном кристалле. Это распределение можно найти, используя линейную теорию упругости, применяемую ко всему кристаллу, за исключением малого цилиндра радиуса  $r = r_0$  вдоль оси  $z$  (фиг. 3.2 и 3.3). Таким образом, напряжение и деформация считаются монотонными аналитическими функциями, т.е. непрерывно дифференцируемыми (см. [14] в списке литературы к гл. 2). В этом случае компоненты напряжения являются независимыми переменными и должны удовлетворять уравнению равновесия в направлении  $z$

$$\frac{\partial}{\partial r} (r \sigma_{rz}) = - \frac{\partial}{\partial \theta} \sigma_{\theta z}, \quad (3.9a)$$

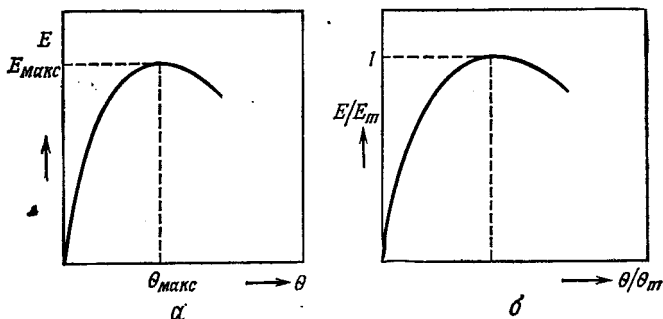
$$\frac{\partial}{\partial r} (r \sigma_{\theta z}) = \frac{\partial}{\partial \theta} \sigma_{rz}. \quad (3.9b)$$

Уравнение (3.9б) является уравнением совместности [1]. Исключая  $\sigma_{\theta z}$  посредством дифференцирования (3.9б) по  $\theta$  и подстановки в (3.9а), получаем

$$\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} (r\sigma_{rz}) + \frac{\partial^2 \sigma_{rz}}{\partial \theta^2} = 0. \quad (3.10)$$

Аналогичное уравнение получается и для  $\sigma_{r\theta}$ .

Напряжение является непрерывной функцией радиуса  $r$ . Распределение напряжения на окружности  $r = \text{const}$  можно



Фиг. 3.4. Зависимость энергии границы зерен от угла несоответствия  $\theta$  и нормированного угла несоответствия  $\theta/\theta_m$ .

$$E = E_0 \theta (A - \ln \theta), \quad E_m = E_0 \theta_m, \quad \theta_m = e^{(A-1)}, \\ A = 1 + \ln \theta_m, \quad E/E_m = (\theta/\theta_m) [1 - \ln (\theta/\theta_m)].$$

представить рядом Фурье с амплитудными функциями  $R(r)$  в виде

$$\sigma_{rz} = R_0(r) + R_1(r) \cos \theta + R_2(r) \cos 2\theta + \dots \\ \dots + R_n(r) \cos n\theta + \dots + S_n(r) \sin n\theta. \quad (3.11)$$

Аналогичное выражение получается для  $\sigma_{\theta z}$ . Поскольку

$$\sigma_{rz} r \rightarrow \infty = 0,$$

возможны только отрицательные степени  $r$ . Следовательно,

$$\sigma_{rz} = \frac{A_0}{r} + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left( \frac{A_n \cos n\theta + B_n \sin n\theta}{r^{n+1}} \right). \quad (3.12)$$

Подстановка (3.12) в (3.9) и интегрирование дают

$$\sigma_{r\theta} = \frac{C_0}{r} + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left( \frac{-B_n \cos n\theta + A_n \sin n\theta}{r^{n+1}} \right). \quad (3.13)$$



Принимая за плоскость скольжения плоскость  $\theta = 0$ , находим, что напряжение сдвига в плоскости скольжения в направлении скольжения равно

$$\sigma = \sigma_{r\theta}(r, \theta). \quad (3.14)$$

Согласно (3.13), это дает

$$\sigma = \sigma_0 \frac{b}{r} + \sigma_1 \frac{b^2}{r^2} + \dots + \sigma_n \frac{b^{n+1}}{r^{n+1}}, \quad (3.15)$$

где

$$\sigma_0 = \frac{C_0}{b}, \quad (3.16)$$

$$\sigma_n = -\frac{B_n}{b^{n+1}}. \quad (3.17)$$

Согласно (3.16), компонента напряжения  $\sigma_0$ , умноженная на вектор трансляции решетки  $\mathbf{b}$  (который в рассматриваемом простом случае равен вектору Бюргерса), равна константе  $C_0$ . Вообще говоря, мы рассматриваем только случаи, когда угловое отклонение  $\theta$  мало. Это означает, что достаточно знать напряжения только там, где  $r/b$  достаточно велико, чтобы можно было пренебречь членами более высокого порядка, т. е.

$$\sigma \approx \sigma_0 \frac{b}{r}. \quad (3.18)$$

Возвращаясь к фиг. 3.3, выведем теперь выражение для изменения энергии дислокации, обусловленного приращением объема в радиальном направлении, и проинтегрируем его. Если  $\theta$  уменьшается на  $d\theta$ , то  $D$  увеличивается на  $dD$ . Используя (3.6) и (3.7), получаем

$$\frac{dD}{D} = -\frac{d\theta}{\theta} = \frac{dr}{r}. \quad (3.19)$$

Полное изменение энергии [см. (3.8)] записывается в виде

$$dE_{\perp} = dE_I + dE_{II} + dE_{III},$$

где  $E_I$  — энергия атомного несоответствия в ядре дислокации, которая не изменяется при приращении  $r$ , так как она не зависит от других дислокаций; следовательно,  $dE_I = 0$ ;  $E_{II}$  — энергия кольца, ограниченного окружностями  $r = kD$  и  $r + dr = k(D + dD)$ , которая изменяется с изменением  $r$ ; наконец, энергия  $E_{III}$  не изменяется, так как при возрастании  $D$  площадь поверхности для  $E_{III}$  изменяется как  $D^2$ , а плотность энергии — как  $b^2/D^2$ . Таким образом,

$$dE_{\perp} = dE_{II},$$

и учитывая (3.3) или (3.4),

$$dE_{\perp} = \frac{1}{2} \sigma b dr; \quad (3.20)$$

принимая во внимание (3.18), получаем

$$dE_{\perp} = \frac{1}{2} \sigma_0 b^2 \frac{dr}{r} \quad (3.21)$$

или, используя (3.19),

$$dE_{\perp} = -\frac{1}{2} b^2 \sigma_0 \frac{d\theta}{\theta}. \quad (3.22)$$

Интегрируя это выражение, находим

$$E_{\perp} = \frac{b^2 \sigma_0}{2} (A - \ln \theta). \quad (3.23)$$

Это выражение определяет энергию краевой дислокации. Угол  $\theta$  можно рассматривать как угол несоответствия между двумя зернами, определяющий плотность дислокаций. Для совершенных границ зерен этот угол является наиболее важным параметром. Поскольку энергия границы зерен  $E$  на единицу площади равна энергии  $E_{\perp}$ , умноженной на плотность дислокаций, имеем

$$E = \frac{E_{\perp}}{D} = \frac{E_{\perp} \theta}{b}. \quad (3.24)$$

Используя (3.23), получаем

$$E = E_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (3.25)$$

где  $E_0 = b \sigma_0 / 2$ . Выражение (3.25) представляет собой хорошо известное выражение Рида — Шокли для энергии границ зерен. При рассмотрении энергии дислокаций необходимо учитывать некоторые особенности. Выражение (3.25) состоит из двух частей. Первая часть

$$E_0 \theta A \quad (3.26)$$

увеличивается с возрастанием угла  $\theta$  и при фиксированном угле  $\theta$  соответствует постоянной энергии на дислокацию. Вторая часть

$$-E_0 \theta \ln \theta = E_0 \theta \ln \frac{1}{\theta} \quad (3.27)$$

представляет собой энергию атомного несоответствия на единицу площади; эта часть упругой энергии является переменной. Когда  $\theta$  уменьшается, этот член также уменьшается, причем приближается к нулю быстрее, чем  $\ln(1/\theta) \rightarrow \infty$ .

Эти две уравнивающие друг друга функции дают в результате кривую с максимумом, круто возрастающую при малых углах  $\theta$  и достигающую максимума при  $\theta = 25^\circ$  для большинства материалов (фиг. 3.4). Первая часть (3.25) не зависит

от числа дислокаций и от их полей напряжений, а вторая часть становится бесконечной при  $\theta \rightarrow \infty$ .

Упругая энергия одной дислокации становится бесконечной, когда  $\theta \rightarrow 0$ , так как она определяется выражением

$$bE_0 \ln \frac{1}{\theta}, \quad (3.28)$$

где  $\theta = b/D = b$  для одной дислокации (плотность  $1/D = 1$ ).

При возрастании  $\theta$  на границе зерен упругая энергия на одну дислокацию уменьшается, так как происходит перекрытие полей напряжений отдельных дислокаций и их сглаживание. Это важное свойство, благодаря которому поддерживается стабильность таких дислокационных плоскостей, будет рассмотрено более подробно ниже в связи с условиями роста.

В заключение необходимо отметить два случая.

1. Упругая энергия дислокации:

$$E_{\perp} = -E_0 b \ln \theta = E_0 b \ln \frac{1}{\theta},$$

$$E_{\perp} (\theta \rightarrow 0) \rightarrow \infty, \quad E_{\perp} (\theta \rightarrow \infty) \rightarrow 0.$$

2. Упругая энергия на единицу площади границы зерен:

$$E'_{\perp} = -E_0 \theta \ln \theta = \theta E_0 \ln \frac{1}{\theta},$$

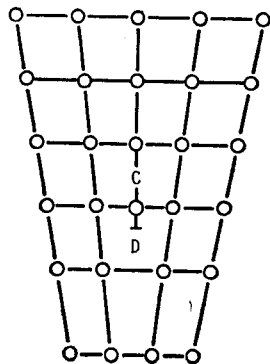
$$E'_{\perp} (\theta \rightarrow 0) \rightarrow 0, \quad E'_{\perp} (\theta \rightarrow \infty) \rightarrow \infty.$$

## § 2. Линеаризованные и малоугловые границы

Обнаружение дефектов линеаризованного типа совпало по времени с разработкой методов выращивания кристаллов, используемых для промышленного производства монокристаллов. Решающим явился весьма значительный скачок в технологии изготовления монокристаллов от выращивания кристалла от точечной затравки случайной природы в температурно-градиентном методе (методе Бриджмена) до контролируемого выращивания методом Чохральского с использованием ориентированного затравочного кристалла.

Термин *линеаризация* использовался выше в менее определенном смысле, так же как термины *двойникование* и *границы зерен*. Следует уяснить себе, что двухфазные структуры и зоны совершенно различной ориентации нельзя больше смешивать, как это делалось в начальный период исследования поликристаллов полупроводников. В настоящее время мы можем выращивать любой материал хорошо контролируемым способом и определять различные виды дефектов, а также выяснять их природу. Поэтому мы определяем линеаризацию как образо-

вание границ зерен с малыми углами наклона при почти полном или полном отсутствии согласования в росте кристаллов, что обусловлено очень малым перекрытием областей растяжения и сжатия. Отсутствие стабилизирующей энергии является причиной случайной ориентации таких линеаризованных образований в кристалле. Эти линии дефектов могут представлять собой прямые линии на ограниченных расстояниях, но в общем случае они криволинейны, появляются группами и исчезают в каких-то точках по непонятным причинам, поглощаясь либо скоплениями вакансий, либо другими дислокациями. Известные картины травления малоугловых границ зерен ( $\theta < 1'$ ) Фогеля, Пфанна, Кори и Томаса, полученные в 1953 г. (см. [16] в литературе к гл. 2), дают ясное представление о линеаризованных границах, которые являются не устойчивыми прямыми линиями, а скорее немного искривленными и неровными следами. Это обусловлено почти полным отсутствием стабилизирующей энергии. Междислокационное расстояние  $D = b/2 \sin(\theta/2)$  составляет много постоянных решетки (фиг. 3.5). Мы составили следующую таблицу междислокационных расстояний, выраженных в постоянных решетки  $a$  (для  $a = 5 \text{ \AA}$ ), в зависимости от угла наклона  $\theta$ :



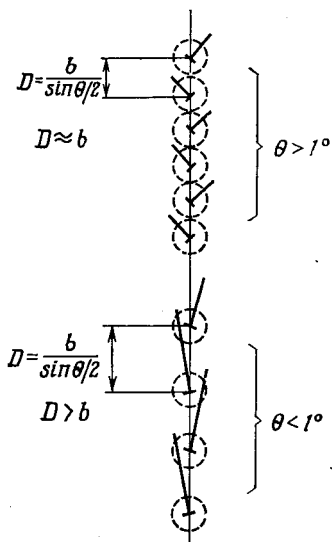
Фиг. 3.5. Модель симметричной границы зерен.

$\theta$ , град	4	6	10	15	20	25	30
$D, a$	12	9,6	5	3,8	2,7	2,5	1,9
$D, \text{ \AA}$	60	48	25	19	13,6	12,5	9,5

Если продолжить эти значения до меньших углов  $\theta$ , то расстояния  $D$  возрастут и станут порядка микрометров. Поэтому удивительно, что в этом случае может существовать какая-то согласованность в росте кристалла, как, например, в упомянутом выше случае. Это происходит главным образом потому, что условием существования такой границы является малое несоответствие ориентации двух частей кристалла, что в свою очередь сохраняет границу в той же форме до тех пор, пока она имеет свободную энергию, обусловленную этим несоответствием.

Что касается определений, то, по-видимому, удобно использовать термины «линеаризованная граница» и «малоугловая

граница» в определенных интервалах относительного угла  $\theta$  между ориентациями двух зерен. В этой книге мы пользуемся термином «линеаризованная граница» только для углов наклона существенно меньше одного градуса. Границы между зернами, для которых  $\theta > 1^\circ$ , классифицируются вообще как малоугловые и среднеугловые границы. Более подробное разделение проводится следующим образом:



среднеугловые границы зерен

$$1^\circ < \theta < 25^\circ,$$

малоугловые границы зерен

$$0,1^\circ < \theta < 5^\circ,$$

линеаризованные границы

$$0 < \theta < 1^\circ.$$

Имеет место некоторое перекрытие двух последних интервалов, поскольку между ними нет четкого разграничения (фиг. 3.6).

Границы в интервале больших углов

$$25^\circ < \theta < 90^\circ$$

Фиг. 3.6. Малоугловые, среднеугловые и линеаризованные границы зерен.

$\theta > 1^\circ$  — малоугловые и среднеугловые границы зерен,  $\theta < 1^\circ$  — линеаризованные границы зерен.

встречаются редко и менее важны, так как такие структуры подвержены микротрещинам и другим значительным изменениям, включая сильное влияние сегрегации и диффузии примесей.

Малоугловые границы ( $\theta$  порядка нескольких градусов или меньше) изучались в приборах с целью определения сеточной структуры и распределения потенциала. Шокли и некоторые другие авторы высказали ряд предположений по этому вопросу, а Мюллер [2, 3] создал тщательно разработанные методы затравки и выращивания кристаллов и их исследования. Однако было обнаружено, что возрастающая трудность выращивания таких кристаллов не оправдывается получаемыми результатами. Вообще говоря, угол наклона в несколько градусов уже обеспечивает электронное перекрытие, так как расстояние в 20 постоянных решетки от одной ненасыщенной связи до другой легко может быть перекрыто электрически, если концентрация примесей того же порядка или меньше, чем плотность ненасыщенных связей. Рассмотрим, например, почти вырожденный германий (концентрация примесей  $N(x) = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что соответ-

ствует  $4,6 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> или  $2,2 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>). При межатомном расстоянии  $5 \cdot 10^{-8}$  см ( $0,2 \cdot 10^8$  атом/см) это означает, что расстояние между соседними примесными атомами составляет около 10 постоянных решетки. В общем случае степень легирования в 10—100 раз меньше, а это значит, что расстояние между примесными атомами больше в 3—10 раз. При этом дислокации с промежутками в 20 постоянных решетки являются близко расположенными по сравнению с примесями, промежутки между которыми составляют от 30 до 100 и более постоянных решеток. Следовательно, с точки зрения электронных свойств такие структуры являются еще сильно связанными.

### § 3. Винтовые дислокации

Известно, что винтовые дислокации играют главную роль во многих процессах, особенно при росте кристаллов. Как мы указывали, единственное отличие таких дислокаций от краевых заключается в том, что вектор скольжения или вектор Бюргера (в случае простой кубической решетки) параллелен линии дислокации. Это имеет важное значение для электрических свойств кристалла. Основным здесь является то, что оборот винта дислокации приводит к сглаживанию деформации в решетке вдоль спирального пути, причем ненасыщенные связи отсутствуют. Энергетическая картина подобна случаю краевой дислокации, так как энергия деформации решетки  $E_s$  записывается в виде

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_{\theta z} b dr, \quad (3.29)$$

$$E_s \approx \frac{\mu b^2}{4\pi} \left( \ln \frac{r_1}{r_0} \right), \quad (3.30)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига (гл. 6). Аналогичные выражения для краевой дислокации имеют вид

$$E_{\perp} = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_{\theta z} b dr,$$

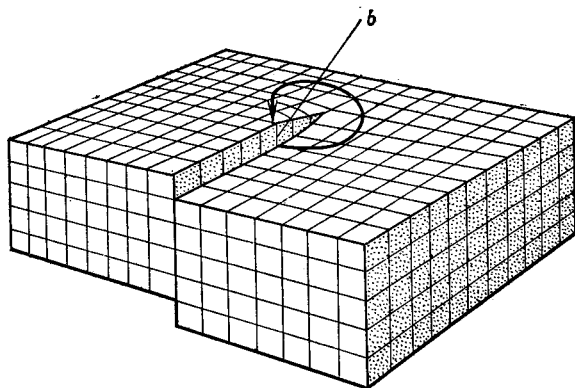
$$E_{\perp} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0}, \quad (3.31)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона (для германия, например, 0,4),  $r_0$  — радиус ядра дислокации.

Мы видим, что краевая дислокация имеет несколько более высокую энергию деформации. Это обусловлено способом, посредством которого смещенные атомы приводятся к новому расположению при наличии деформации решетки. Спираль роста, возникающая из винтовой дислокации (фиг. 3.7), является

кристаллографически естественным механизмом построения нового кристаллического материала в процессе роста кристаллов с малыми затратами энергии.

Контур Бюргерса, проведенный вокруг винтовой дислокации, имеет такой же разрыв, как и в случае краевой дислокации (контур 1, 2, 3, ..., 11 на фиг. 3.8; заметим, что вектор Бюргерса  $1-11$  лежит в плоскости скольжения). Однако для винтовой дислокации электронное нарушение решетки весьма незначительно. Действительно, электронные эффекты, обусловленные границей зерен, образованной винтовой дислокацией, лишь

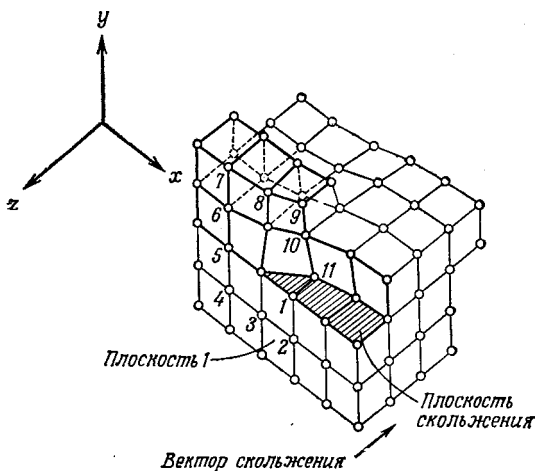


Фиг. 3.7. Спираль роста винтовой дислокации.

немного сильнее аналогичных эффектов, вызываемых двойником. Между двойниками и винтовыми дислокациями имеется тесная связь, которую мы рассмотрим позднее.

Винтовая дислокация не имеет добавочной полуплоскости, поэтому для нее отсутствует неконсервативное движение (переползание); таким образом, дислокация может свободно двигаться по любой цилиндрической поверхности, ось которой совпадает с направлением скольжения. Именно по этой причине винтовые дислокации весьма важны для процессов роста кристаллов. Теория Франка предсказывает, что при росте кристалла из паровой фазы атомы, достигающие поверхности кристалла вблизи спирали роста, обусловленной винтовой дислокацией, могут значительно легче примкнуть к трем ближайшим соседям, чем только к одному соседу в случае совершенной поверхности кристалла. Поверхностная подвижность сталкивающихся с поверхностью атомов обычно так велика, что последние могут диффундировать в эти места, прежде чем произойдет обратное испарение. Такой процесс весьма важен для роста тонких совершенных пленок из паровой фазы.

Если предположить, что спираль роста на фиг. 3.7 не полностью разрослась в сторону (спиральный рост происходит быстрее в центре, где меньше атомов на шаг спирали), то у такой спирали имеется много мест, где атом может установить связи с тремя ближайшими соседями. В случае роста кристалла из расплава этот механизм также играет аналогичную роль на границе жидкость — твердое тело. Однако в этом процессе образование спирали роста не было доказано так убедительно и не



Фиг. 3.8. Модель винтовой дислокации с контуром Бюргерса.

было зарегистрировано фотографически, как в случае роста из паровой фазы. Но спирали роста были найдены у германиевых и кремниевых кристаллов, выращенных из расплава. Это доказывает, что высокая подвижность атомов в жидкой фазе на границе с твердым зародышем допускает их миграцию к спирали роста и присоединение к ней.

Мы коснулись здесь этих вопросов только для того, чтобы подчеркнуть связь между винтовыми дислокациями и двойниками, с одной стороны, и краевыми дислокациями — с другой.

Весьма существенным оказывается представление о некоторой величине энергии, присущей каждой дислокации («вмороженной» в нее). При росте кристаллов вероятность образования этих дефектов определяется такими параметрами, как скорость вытягивания кристалла от затравки и величина температурного градиента в расплаве в направлении роста (вертикально) и в поперечном направлении. Наибольшая энергия накапливается краевыми дислокациями или границами зерен, являющимися поверхностными дефектами; меньшая энергия необходима для об-



разования винтовых дефектов. Еще меньшая энергия требуется для образования двойников.

При росте кристалла любое несогласование скорости роста, теплоты кристаллизации и условий теплоотвода находит свое отражение в количестве энергии, запасенной в соответствующем виде дислокаций. Мы не будем здесь касаться многих других видов дислокаций, таких, как частичные или кратные, а также дефектов упаковки, так как они статистически распределены в решетке и обусловленные ими электрические эффекты менее важны, чем в случае краевых дислокаций.

#### § 4. Двойникование

Нарушение порядка расположения следующих за ближайшими соседями приводит к двойниковым конфигурациям. В границецентрированной кубической решетке любая неправильная последовательность, например



является двойником<sup>1)</sup>.

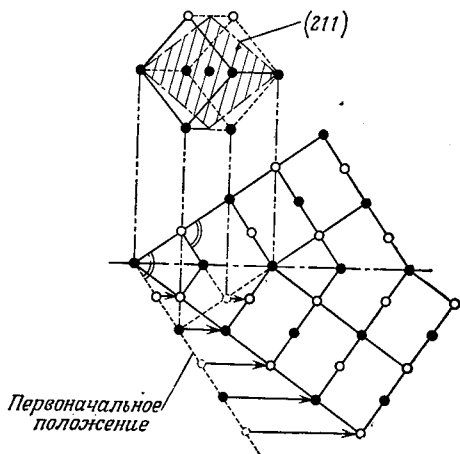
Энергия двойников относительно мала, так как имеет место лишь незначительное изменение в диагональном расположении атомов. В среднем энергия двойниковой границы составляет от  $1/10$  до  $1/100$  энергии границы зерен. Однако двойники могут иметь более сложную структуру, чем простое диагональное смещение. На фиг. 3.9 показаны такие процессы в объемноцентрированном кубическом кристалле. В единичном кубе, изображенном в верхней части фиг. 3.9, показана плоскость двойникования (211). Она расположена перпендикулярно нижней части фигуры и пересекает ее вдоль штрихпунктирной горизонтальной линии. Сдвиговые силы, действующие на атомы, расположенные ниже, указаны стрелками.

Движение атомных слоев, в результате которого образуется двойник, весьма похоже на движение при скольжении. Накопленную энергию деформации можно грубо оценить по изменению межатомных расстояний. Эта энергия, очевидно, мала, и поэтому следует ожидать малых изменений электронной зонной структуры. Действительно, в случае ненарушенных двойников не было обнаружено значительных электрических эффектов даже при измерении времени жизни неосновных носителей. Этот наиболее структурно-чувствительный электронный параметр почти не зависит от двойников, находящихся на пути движения носителей, если отсутствует градиент концентрации примесей.

<sup>1)</sup> Такой способ изображения порядка чередования атомных плоскостей в плотной упаковке введен Франком. Подробнее см. [10\*]. — Прим. перев.

Это происходит потому, что процесс двойникования является естественным путем поглощения избытка энергии, выделяющегося при росте кристаллов или в других тепловых процессах, подобных закалке. Диагональное смещение вдоль двойниковой оси создает зону повышенной энергии, не вызывая при этом нарушения связей. Следовательно, мы должны быть крайне точны в наших выражениях. Границы зерен непосредственно связаны с представлением о нарушенных связях. Это представление не справедливо в случае винтовых дислокаций, когда мы говорим о винтовых дислокационных поверхностях. Деформации, вызванные присутствием винтовых дислокаций, весьма похожи на геометрически правильные двойники.

Если чисто наклонная граница скручена, то винтовая геометрия может уменьшить число нарушенных связей, уменьшая тем самым влияние границы зерен на перенос носителей (гл. 9). Двойники могут иметь различные конфигурации и создавать контактные зоны более высокой энергии, чем в случае нормального диагонального смещения, изображенного на фиг. 3.9.



Фиг. 3.9. Перемещения атомов при образовании двойника.

Двойниковая ось может быть скользящей или же в двойнике могут возникать другие дефекты, создавая в кристалле область повышенной энергии. Было обнаружено также, что в решетке типа алмаза обычно возникают различные двойникования высших порядков, если при росте кристалла появляются неравновесные энергетические состояния.

Кон [4, 5] изучил эффекты, вызываемые двойниками высших порядков, главным образом в кремнии, который проявляет сильную тенденцию к двойникованию в кристаллографическом направлении [111]. Вследствие возможности проявления двойникований высших порядков и присущей этому материалу склонности к восстановлению нарушенных связей посредством возникновения винтовых деформаций или двойников кремний может рассматриваться как имеющий менее «благородную» решетку, чем германий. Иными словами, нарушенные связи легче замораживаются в германиевой решетке, чем в кремниевой.

Кон [4, 5] изучил эффекты, вызываемые двойниками высших порядков, главным образом в кремнии, который проявляет сильную тенденцию к двойникованию в кристаллографическом направлении [111]. Вследствие возможности проявления двойникований высших порядков и присущей этому материалу склонности к восстановлению нарушенных связей посредством возникновения винтовых деформаций или двойников кремний может рассматриваться как имеющий менее «благородную» решетку, чем германий. Иными словами, нарушенные связи легче замораживаются в германиевой решетке, чем в кремниевой.

Многokратное двойникование, наблюдаемое в кремнии, выращенном по методу Чохральского, было обнаружено Коном [4, 5], который обнаружил и теоретически объяснил возникновение целой системы двойников первого и второго порядка. Весьма необычные регулярные системы двойников были обнаружены в кремниевых кристаллах, вытянутых из расплава. Циклическое двойникование может быть выведено из системы непараллельных операций двойникования. Например, сначала в направлении  $[111]$  кристалла создается двойник I; вторая операция двойникования создает двойник II в направлении  $[\bar{1}\bar{1}1]$  того же кристалла. Соотношения между основной решеткой кристалла и каждым из двойников I и II являются соотношениями простого двойникования, или двойникования первого порядка; соотношение же между двойниками I и II является соотношением более высокого порядка.

В кремнии отклонение от нормального характера связей начинается с третьей координационной сферы. На первую и на вторую координацию операция двойникования не влияет; следовательно, существует лишь незначительное различие в энергии между нормальной и двойниковыми конфигурациями. Это объясняет высокую частоту двойникования в таких материалах. Кон предложил и доказал существование следующих видов двойниковых границ:

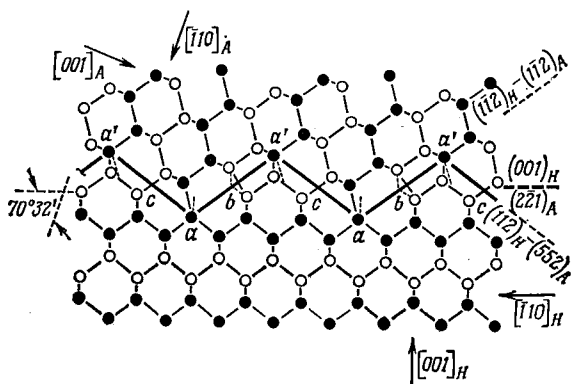
$$\left. \begin{array}{l} [015] - [111] \\ [112] - [112] \\ [001] - [221] \\ [110] - [114] \end{array} \right\} \text{ первый порядок,}$$

$$\left. \begin{array}{l} [221] - [221] \\ [115] - [111] \\ [114] - [114] \end{array} \right\} \text{ второй порядок.}$$

На фиг. 3.10 показана конфигурация боковой двойниковой границы  $[001]-[221]$ . Темные кружки расположены в плоскости фигуры; светлые кружки находятся на расстоянии  $(\sqrt{2}/4)a_0$  от плоскости фигуры. Стрелками показаны кристаллографические направления основного кристалла ( $H$ ) и двойника ( $A$ ).

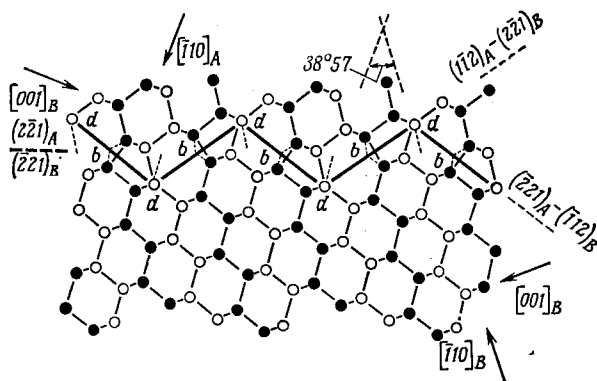
На фиг. 3.11 показаны двойниковые границы второго порядка. Двойниковыми кристаллами являются  $A$  и  $B$ . В сущности такие «восстановленные» решеточные структуры вдоль линий двойникования характеризуются деформацией межатомных связей, а не ненасыщенными или нарушенными связями. Как мы упоминали, такие структуры имеют конфигурации малой энергии, и тенденция к двойникованию затрудняет рост границ зерен с максимальным числом нарушенных связей, которые важны для целей электроники.

На кривой Шокли — Риды, описывающей зависимость энергии от угла наклона  $\theta$ , были обнаружены резкие провалы (точки возврата), соответствующие тем значениям энергии, при которых граница приближается к конфигурации двойника. На



Фиг. 3.10. Боковая двойниковая граница  $[001] - [221]$  по Кону [4, 5].

фиг. 3.12 показаны значения  $E_{\perp}$ , измеренные Гринафом и Кингом для серебра (см. [14] в списке литературы к гл. 2);  $E_s$  — поверхностная энергия. Резкие спады энергии границ четко проявляются при некоторых ориентациях наклона  $\theta$ . Таким же образом должна влиять ориентация границы зерен  $\phi$ .



Фиг. 3.11. Двойниковая граница второго порядка  $[\bar{2}21] - [\bar{2}21]$  по Кону [4, 5].

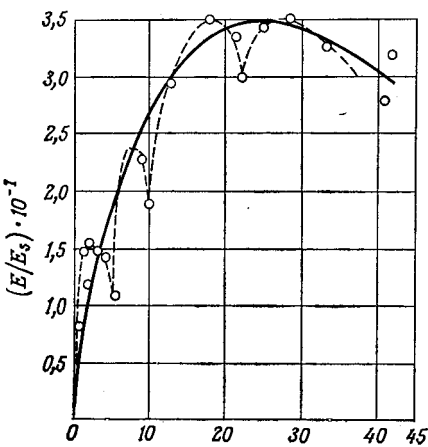
Двойникование второго порядка приводит к накоплению заметного количества энергии решетки в виде деформации связей (фиг. 3.11). Было найдено, что такие двойники являются фотоэлектрически активными областями, измеримыми методами

электроники (электронно-дырочное разделение на границе замкнутых областей, где наблюдается скачок  $\Delta\rho/\Delta x$ ).

Такие деформации решетки могут быть причиной неоднородного распределения примесей, так как коэффициент сегрегации примеси изменяется в поле упругих напряжений двойниковой области. Эти неоднородности приводят к появлению в компенсированном материале электронно-дырочных переходов, что в свою очередь оказывает сильное влияние на движение носителей,

аналогичное влиянию изменения проводимости границы зерен при наложенной разности потенциалов. В общем случае маловероятно, что двойник образует структуру  $n-p-n$  (или  $p-n-p$ ), подобную той, которая наблюдается на границе зерен. Однако при наложении разности потенциалов один из электронно-дырочных переходов смещается в прямом направлении и не проявляется, так что граница ведет себя так же, как двойниковый  $p-n$ -переход. Наиболее однозначный способ проверки, который будет подробно рассмотрен ниже, состоит в исследовании фотовольтаического эффекта на границе зерен кристалла при

отсутствии внешнего напряжения и в наблюдении обращения знака фото-э. д. с. на границе зерен, которое не имеет места на совершенной двойниковой границе.



Фиг. 3.12. Зависимость энергии границы зерен от угла наклона и измеренные значения для бикристалла серебра ( $E_s = 1,3$  эрг/см<sup>2</sup>).

## § 5. Дислокационные плоскости

Чтобы распространить теорию краевых дислокаций, рассмотренную в § 1, на случай плоскости краевых дислокаций, мы начнем с анализа формулы для энергии краевой дислокации (3.3). Сдвиговое напряжение  $S$  в плоскости скольжения (вектор скольжения перпендикулярен плоскости скольжения) может быть представлено как сумма отдельных компонент напряжения  $\sigma_{xy}(x, y)$  в плоскости  $xy$ :

$$S = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \sigma_{xy}(x, nD), \quad (3.32)$$

где  $n$  — число дислокаций,  $D$  — междислокационное расстояние (фиг. 3.5 и 3.13). Как было показано в § 1, энергия  $E_{\perp}$  на одну дислокацию равна напряжению сдвига, проинтегрированному по плоскости скольжения и умноженному на  $b/2$ :

$$E_{\perp}(D) = \frac{b}{2} \int_0^{\lambda} \sum_n \sigma_{xy}(x, nD) dx, \quad (3.33)$$

где  $\lambda$  — размер рассматриваемого кристалла (для бесконечно большого кристалла  $\lambda \rightarrow \infty$ ).

Если считать, что на поверхность кристалла не действуют внешние силы, то энергия деформации состоит из следующих трех частей:

1. Собственной энергии данной дислокации. Используя (3.32) и (3.33) и интегрируя, получаем выражение для энергии дислокации в виде

$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_r dr,$$

$$E_{\perp} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \text{ эрг/см.} \quad (3.34)$$

2. Собственной энергии соседней дислокации.

3. Энергии взаимодействия этих дислокаций.

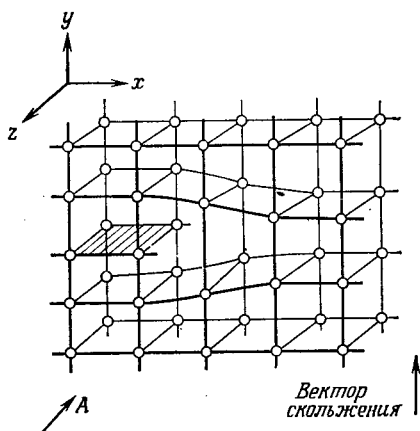
Используя классический вывод Вольтерры для локальных напряжений сдвига (см. [4, 14] в списке литературы к гл. 2), получаем

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}. \quad (3.35)$$

Энергия на одну дислокацию записывается в виде

$$E_{\perp} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} dx. \quad (3.36)$$

Сумма в (3.36) может быть оценена посредством разложения в ряды Фурье (см. [4] в списке литературы к гл. 2), что приводит к хорошо известной формуле для поверхностной плотности



Фиг. 3.13. Краевая дислокация в гипотетической кубической решетке.  $A$  — трубка пространственного заряда дислокации.

энергии (на единицу площади границы зерен)

$$E = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \theta (A - \ln \theta) \text{ эрг/см}^2, \quad (3.37)$$

где

$$E_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$$

[ср. (3.23) и (3.25)] и  $A = 1 + \ln(b/2\pi r_0)$  — константа,  $\theta = b/D$  — вектор трансляции решетки, деленный на междислокационное расстояние (угол наклона).

Выражение (3.37) впервые было получено строгим путем Ридом и Шокли [6]. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что выражение (3.37) справедливо до больших углов разориентации (см., например, фиг. 3.12) даже за пределами ранее указанного интервала.

Характерными чертами теоретической кривой являются: резкий подъем  $E_{\perp}$  с увеличением угла  $\theta$  при малых значениях  $\theta$  и относительно широкий плоский максимум (для большинства кристаллов, имеющих решетку типа алмаза, при  $\theta = 25^\circ$ ).

Обычно имеет место разброс экспериментальных точек вокруг теоретической кривой, но в некоторых случаях, рассмотренных в предыдущем параграфе, для определенных значений углов разориентации наблюдаются «провалы» на кривой энергии (фиг. 3.12).

Однако следует отметить, что представление Мотта о границе зерен как о «стекловидном» слое (неупорядоченной структуре) стало маловероятным после того, как был достигнут значительный прогресс в понимании природы этих границ. Теперь предполагают (и для этого имеются достаточные основания, особенно в области электронных свойств), что границы зерен малых и средних углов ( $1^\circ < \theta < 25^\circ$ ) в большинстве случаев роста объемных кристаллов представляют собой упорядоченные структуры и описываются дислокационной моделью. Модель границы зерен, основанная на процессах поворота или кручения, получила дальнейшее развитие в оптических наблюдениях в видимой части спектра, в рентгеновских наблюдениях, а также в электронно-микроскопических наблюдениях, проведенных Амелинksom и др. (см. [15] в списке литературы к гл. 2). Амелинкс использовал общее описание границы зерен, определяемое формулой Франка

$$\sum_i \mathbf{b}_i = \omega \times \mathbf{r}, \quad (3.38)$$

где  $\sum_i \mathbf{b}_i$  — сумма векторов Бюргерса дислокационных линий, пересекающих  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{r}$  — произвольный вектор, лежащий в контактной плоскости,  $\omega$  — вектор поворота (гл. 4).

Основные черты дислокационной модели границ зерен и пересекающихся рядов дислокаций были найдены главным образом при исследовании кристаллов NaCl. Даже в случае контакта нескольких наклонных границ в реальных кристаллах были обнаружены соответствующие дислокации. Следует заключить, что малоугловые и до некоторой степени среднеугловые границы зерен являются упорядоченными структурами, которые подчиняются законам для соответствующих математических дислокационных моделей.

Вагнер и Чалмерс [7] специально провели исследования для проверки выражения, определяющего энергию границ зерен, и подтвердили справедливость формулы Шокли — Рида для германия в диапазоне углов наклона  $10^\circ < \theta < 15^\circ$ . Для больших углов разориентации энергия границ зерен становится независимой от  $\theta$ . Предполагается, что эта модель может быть успешно использована для углов до  $25^\circ$ , так как максимум энергии достаточно плоский и образование микротрещин и размытие структуры становятся заметными только при углах разориентации, превышающих  $25^\circ$  [8, 9].

Описанная модель подтверждается поведением границ зерен при диффузии, которое рассматривается ниже. Однако многое зависит от условий роста и детальной ориентации границ зерен. Асимметричные границы с  $\phi \neq 90^\circ$  ( $\phi$  — угол между плоскостью границы зерен и линий, перпендикулярной плоскости симметрии двух зерен) и изогнутые наклонные границы могут иметь более сложную и нарушенную структуру.

## Задачи

**3.1.** Краевая дислокация, показанная на фиг. 3.1, симметрична относительно плоскости атомов со стороны зоны сжатия от плоскости скольжения (плоскость скольжения на фиг. 3.1 расположена горизонтально и проходит через линию дислокации). Что изменится, если мы изобразим дислокацию, имеющую такие же направление и величину вектора скольжения, но расположенную симметрично со стороны зоны растяжения (в нижней части фигуры)?

**3.2.** Чему эквивалентен ряд вакансий исходя из описания краевых дислокаций?

**3.3.** Выясните, почему при интегрировании упругого напряжения вокруг дислокации по контуру Бюргерса (фиг. 3.2) нельзя располагать контур вблизи центра дислокации?

**3.4.** Найдите влияние разности радиусов контура интегрирования  $r_1$  и «плохой» области  $r_0$  на энергию краевой дислокации.



3.5. Покажите, что при окружении краевой дислокации поверхностью трубки, отделяющей хороший материал от плохого, полная сила, возникающая в хорошем материале и действующая на плохой, обращается в нуль.

3.6. Рассмотрите две параллельные границы зерен, аналогичные показанной на фиг. 3.5. Покажите, что две границы могут уменьшить свою энергию, объединившись в одну границу с  $\theta = \theta_1 + \theta_2$ . (Указание: рассмотрите  $E_1 + E_2$  и сравните с  $E = E_0(\theta_1 + \theta_2)[A - \ln(\theta_1 + \theta_2)]$ ; примите для приближенной оценки  $\theta_1 = \theta_2$ .)

3.7. Рассмотрите влияние изменения междислокационного расстояния на энергию границы зерен (фиг. 3.5). Используя поверхностную плотность энергии границы зерен, определите, какая из границ обладает меньшей энергией — имеющая много дислокаций с малым вектором Бюргера или несколько дислокаций, но с большим вектором Бюргера ( $\theta$  одинаково в обоих случаях)?

3.8. Нарисуйте дислокацию, приводящую к двойникованию, или боковую ступеньку на двойниковой границе в остальном когерентного двойника. Покажите, почему такие дефекты имеют более высокую энергию, чем чистые двойники.

#### ЛИТЕРАТУРА <sup>1)</sup>

1. Timoshenko S., Theory of Elasticity, McGraw-Hill, New York, 1951. (Имеется перевод первого издания: Тимошенко С. П., Теория упругости, ОНТИ, М. — Л., 1937.)
  2. Mueller R., Journ. Appl. Phys., 32 (4), 640 (1961).
  3. Mueller R., Jacobson R. L., Journ. Appl. Phys., 33 (3), 550 (1961).
  4. Kohn J. A., The American Mineralogist, 41, 778 (1956).
  5. Kohn J. A., The American Mineralogist, 43, 263 (1958).
  6. Read W. T., Shockley W., Phys. Rev., 78, 275 (1950).
  7. Wagner R. S., Chalmers B., Journ. Appl. Phys., 31, 581 (1960).
  8. Van der Merwe J. H., Proc. Phys. Soc., 63, 616 (1950).
  9. Bullough R., Mataré H. F., Proc. Inst. Electr. Eng., 106B, supplement 15, 329 (1959).
- 10\*. Рид В. Т., Дислокации в кристаллах, Металлургиздат, М., 1957, стр. 117.

<sup>1)</sup> Литература, отмеченная звездочкой, добавлена переводчиком. —  
Прим. ред.

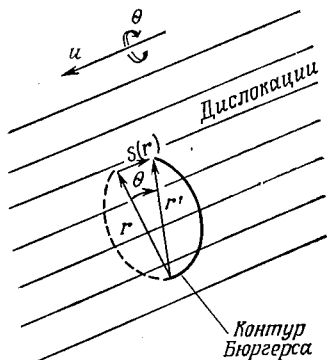
Описание дислокаций на языке макроскопической континуальной теории не позволяет определить их микроскопические свойства. Здесь мы рассматриваем общее состояние кристалла, учитывая влияние на него дислокаций.

Вектор Бюргера  $\mathbf{b}$  определяет одну дислокацию; при описании совместного действия нескольких дислокаций на кристалл векторы Бюргера складываются:

$\sum_i \mathbf{b}_i = \mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}$ , где  $\mathbf{r}$  — произвольный вектор, лежащий в плоскости границы, и  $\boldsymbol{\omega}$  — вектор относительного поворота (фиг. 4.1).

*Доказательство.* Предположим, что произвольно ориентированный элемент  $dS$ , представленный вектором  $\mathbf{r}$ , лежит в контактной плоскости. Тогда полная величина отрезка, замыкающего контур Бюргера, или сумма векторов Бюргера, определяется векторным произведением векторов  $\mathbf{r}$  и относительного поворота  $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{u}\theta$  вокруг оси  $\mathbf{u}$  (вектор  $\mathbf{u}$  параллелен дислокационным линиям). В зависимости от того, имеет ли  $\mathbf{u}$  только компоненты, лежащие в плоскости границы, или только компоненты, составляющие с ней прямой угол, граница называется либо границей наклона, либо границей кручения. В смешанных случаях компоненты  $\mathbf{u}$  расположены в обеих ортогональных плоскостях [1, 2].

В случае симметричной границы между двумя половинами кристалла угол разориентации относительно любой из двух сторон границы составляет  $\theta/2$ . Сумма векторов Бюргера с каждой стороны может быть представлена в виде



Фиг. 4.1. Контур Бюргера для ряда дислокаций.  $S(r)$  — замыкающий отрезок;  $r'$  образуется из  $r$  поворотом на угол  $\theta$ .

$$\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{b}_i = (\mathbf{r} \times \mathbf{u}) \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.1)$$

(фиг. 4.2). Если  $\theta$  мало, то (4.1) можно записать в виде

$$\sum_i \mathbf{b}_i = (\mathbf{r} \times \mathbf{u}) \theta, \quad (4.2)$$

или

$$\sum_i \mathbf{b}_i = \mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}, \quad (4.3)$$

что является обобщенной формулой Франка для малых  $\theta$ . Для случая, когда вектор  $\mathbf{u}$  расположен перпендикулярно плоскости контура Бюргера, соотношение (4.1) записывается в виде

$$\frac{1}{2} \left| \sum_i \mathbf{b}_i \right| = |\mathbf{r}| \cdot |\mathbf{u}| \sin(\mathbf{r}\mathbf{u}) \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4.4)$$

или для малых  $\theta$

$$\left| \sum_i \mathbf{b}_i \right| = |\mathbf{r}| |\mathbf{u}| \theta,$$

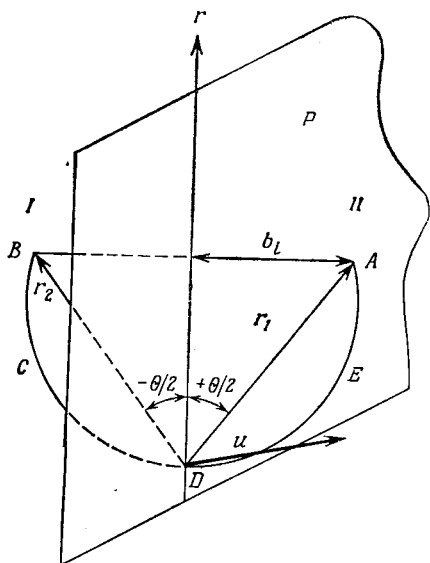
что соответствует (4.1) для  $\mathbf{u} \perp \mathbf{r}$ .

Формула Франка может быть также выведена из обобщенного уравнения Ная для полного вектора Бюргера всех дислокаций, которые пересекают произвольно ориентированный элемент площади:

$$\sum_i \mathbf{b}_i = \boldsymbol{\alpha} \times d\mathbf{S}. \quad (4.5)$$

Тензор второго ранга  $\boldsymbol{\alpha}$ , определенный в таком виде, содержит некоторую среднюю информацию о распределении дислокаций в точке  $\mathbf{r}$ . Диагональные элементы этого тензора дислокационной плотности соответствуют дислокациям, для которых вектор Бюргера параллелен линии дислокации, т. е. представляют винтовые дислокации. Недиagonальные элементы соответствуют краевым дислокациям.

Смещения, определяемые вектором Бюргера, вызывают упругие напряжения, которые изменяют энергию кристалла в целом (энергию, «замороженную» при росте кристалла). Объемные силы могут быть представлены как поверхностные силы (напряжения). В случае анизотропных кристаллов они опреде-



Фиг. 4.2. Граничная плоскость  $B$  между двумя зернами  $I$  и  $II$ . Зерна повернуты вокруг  $\mathbf{u}$  на угол  $\theta$ .  $AEDCB$ —контур Бюргера с замыкающим отрезком  $2b_L$ .

ляются симметричным тензором  $\sigma_{ik}$ , таким, что

$$\sum_k \sigma_{lk} df_k$$

является  $i$ -й компонентой силы, которая должна быть приложена к элементу поверхности  $df$  внутри кристалла, чтобы удерживать его в состоянии равновесия. Связь между тензором напряжений  $\sigma_{ik}$  и тензором деформаций  $\epsilon_{mn}$  является линейной до тех пор, пока справедлив закон Гука, согласно которому

$$\sigma_{ik} = \sum_{mn} C_{ik, mn} \epsilon_{mn}, \quad (4.6)$$

где  $C_{ik, mn}$  — тензор четвертого ранга (тензор упругих постоянных [6\*]).

Поскольку тензоры  $\sigma_{ik}$  и  $\epsilon_{mn}$  симметричны, упругая энергия  $E$  определяется формулой

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ik} \sigma_{ik} \epsilon_{ik},$$

или, учитывая (4.6),

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ik, mn} \epsilon_{ik} C_{ik, mn} \epsilon_{mn}. \quad (4.7)$$

Полная упругая энергия  $E_t$  образца исследуемого материала получается интегрированием (4.7) по объему  $V$  образца:

$$E_t = \frac{1}{2} \int_V \sum_{ik} \sigma_{ik} \epsilon_{ik} dV. \quad (4.8)$$

Если материал изотропный, то тензор упругих постоянных  $C_{ik, mn}$  сводится к двум независимым постоянным, а закон Гука (4.6) записывается в виде

$$\sigma_{ik} = \lambda \epsilon_{mn} \delta_{ik} + 2\mu \epsilon_{ik}, \quad (4.9)$$

где  $\lambda = 2\mu\nu/(1-2\nu)$  — постоянная Ламэ,  $\mu$  — модуль упругости (модуль Юнга),  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера ( $\delta_{ik} = 0$  при  $i \neq k$ ,  $\delta_{ik} = 1$  при  $i = k$ ).

Как указывалось выше, упругое напряжение, вызываемое дислокацией в совершенном кристалле, эквивалентно половине произведения силы на смещение. На основе этого представления (3.1) были выведены формулы для энергии типичных дислокаций, таких, как винтовая (3.29) и краевая (3.31). Любое состояние внутреннего напряжения может быть получено более общим способом из формулы Франка (4.4) или формулы Ная (4.5). Крёнер [4] использовал соотношение

$$b_n = \int_{\mathbf{s}} a_{ij} dS_i, \quad (4.10)$$

где  $b_n$  — полный вектор Бюргера всех дислокаций, пересекающих произвольную поверхность  $S$  в материале,  $\alpha_{ij}$  — плотность дислокаций, имеющих вектор Бюргера в направлении  $x_j$  и пересекающих плоскость, перпендикулярную направлению  $x_i$  (асимметричный дислокационный тензор).

Энергия взаимодействия может быть выражена в изящной форме, если использовать аналогию между магнитостатикой и теорией дислокаций. При этом возможно рассмотрение, в котором, например, деформация  $\epsilon_{ij}$  соответствует напряженности магнитного поля  $H_i$ , упругое напряжение  $\sigma_{ij}$  — магнитной индукции  $B_i$ , вектор Бюргера  $b_i$  — току  $i$  и т. п. Выражение для энергии

$$E = \frac{1}{2} \int_V \sigma_{ij} \epsilon_{ij} dV \quad (4.11)$$

эквивалентно выражению

$$E = \frac{1}{2} \int_V B_i H_i dV. \quad (4.12)$$

Поэтому энергия взаимодействия, которая вводится в магнитостатике, может быть сопоставлена с энергией дислокации, т. е. интерпретирована с точки зрения механики. Для прямолинейной краевой дислокации выражение для энергии, полученное таким путем, имеет вид

$$E' = L \frac{\mu b^2}{4\pi} \frac{m}{m-1} \left( \ln \frac{2L}{r_0} - 1 \right) \quad (4.13)$$

(см. [5], выражение (17.5)). Поскольку  $L$  — длина дислокационной линии, а  $m = 1/\nu$  — величина, обратная коэффициенту Пуассона, энергию на единицу длины можно записать в виде

$$E = \frac{\mu b^2}{4\pi} \left( \ln \frac{2L}{r_0} - 1 \right) \frac{1}{1-\nu}. \quad (4.14)$$

Это выражение соответствует (3.31), где  $r_1$  велико по сравнению с  $r_0$ , так как  $L \gg r_0$  ( $r_0 \approx 10 \text{ \AA}$  — радиус ядра дислокации).

Методы, развитые в континуальной теории дислокаций, играют важную роль при любых вычислениях механических сил, возникающих в структурах, содержащих дефекты. Благодаря этим методам, основанным на общих соотношениях между упругими напряжениями и деформациями, можно рассматривать более детально действие сил, обусловленных дислокациями, на примесные атомы, а также и другие вопросы.

Однако для электронных свойств дислокаций, которые мы здесь рассматриваем, задача математического определения энергии дефектов не является главной. Такая задача непосредственно не облегчает понимание явлений переноса носителей

внутри и вокруг дислокаций. Основная причина состоит в том, что энергия дислокаций, определяемая макроскопически (конфигурация Бюргера лежит в совершенном кристалле,  $r_1 \gg r_0!$ ), не чувствительна к детальным (микроскопическим) свойствам, таким, как локальное сжатие и растяжение, изменение зонной структуры, перераспределение свободных носителей, обеднение свободными носителями и многие другие явления переноса.

Тем не менее результаты континуальной теории можно использовать во всех тех случаях, когда конфигурационные задачи не существенны, а важно определить прежде всего действие упругих напряжений, создаваемых дислокациями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Read W. T., Jr., Dislocations in Crystals, McGraw-Hill, New York, 1953, p. 181. (Имеется перевод: Руд В. Т., Дислокации в кристаллах, Металлургияиздат, М., 1957.)
2. Amelinckx S., Dekeyser W., The Structure and Properties of Grain Boundaries, в книге Solid State Physics (ed. Seitz F. and Turnbull D.), vol. 8, p. 325, Academic, New York, 1959.
3. Seeger A., Theorie der Gitterfehl-Stellen, Encyclopedia of Physics, ed. S. Flügge, vol. VII, part 1, Springer-Verlag, 1955.
4. Kroener E., Continuums Theorie der Versetzungen und Eigenspannungen, Ergebn. Angew. Math., 5 (1958).
5. DeWit R., The Continuum Theory of Stationary Dislocations, в книге Solid State Physics, vol. 10, p. 249, Academic, New York, 1960.
- 6\* Най Дж., Физические свойства кристаллов, изд-во «Мир», М., 1967, стр. 161.

Вообще говоря, дефекты, создаваемые облучением, являются точечными. Ядерная частица, попадая в кристалл, легко отдает часть своей энергии решетке, где она рассеивается на тепловых колебаниях. Если частица обладает достаточной энергией, чтобы выбить атом из его места в решетке, то вероятнее всего происходит образование локализованного дефекта. При этом благодаря разрыву связей появляется свободный атом, который может переместиться либо в междоузельное положение (дефект Френкеля), либо к поверхности кристалла или к внутрикристаллической границе (дефект Шоттки). Нарушенные связи поглощают большую часть энергии, отдаваемой решетке.

Энергия, необходимая для разрыва связей в решетке, во много раз превосходит энергию, которая затрачивается для перемещения атома по решетке после того, как он перешел в свободное состояние и находится в междоузлии. Например, в ионных кристаллах типичные значения энергии активации для перемещения  $E_+$  и энергии образования парной вакансии  $E_f$  составляют:

Кристалл	$E_+$ , эВ	$E_f$ , эВ	Кристалл	$E_+$ , эВ	$E_f$ , эВ
NaCl	0,86	2,02	LiBr	0,31	1,80
LiF	0,65	2,68	AgCl	0,39	1,40

В случае материалов, подобных германию, кремнию или алмазу, соответствующие значения энергии много больше. Обычно энергия связи  $E_d$  лежит в пределах от 3 до 10 эВ. Для процессов разупорядочения решетки (образование дефектов Френкеля) следует ввести множитель порядка 2, так что возможны значения  $E_d$  выше 20 эВ.

Минимальная энергия  $E_{\text{мин}}$ , которой должен обладать электрон, чтобы сообщить атому энергию  $E_d$ , вычисляется по формуле

$$E_d = \frac{2E_{\text{мин}}m}{M} \left( \frac{E_{\text{мин}}}{mc^2} + 2 \right), \quad (5.1)$$

где  $c$  — скорость света,  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса атома при столкновении. Данные Клонтца и Ларк-Горовица [1], полученные из измерения сопротивления, дают значение  $E_{\text{мин}} = 0,63 \text{ МэВ}$ .

Электроны создают нарушения решетки только при относительно высоких энергиях, так как их масса очень мала. Частица с энергией  $E$  и массой  $m$ , сталкиваясь с атомом массы  $M$ , передает ему энергию

$$\Delta E = E \frac{4M^*}{m + M} \sin^2 \frac{\delta}{2}, \quad (5.2)$$

где  $M^* = mM/(M + m)$  — «приведенная» масса,  $\delta$  — угловое отклонение падающей частицы в системе координат центра масс. Для  $M \gg m$   $M^* \approx m$ . В случае тяжелых частиц ( $m \gg M$ ) передаваемая энергия  $\Delta E$  составляет

$$\Delta E = E \frac{4M}{m} \sin^2 \frac{\delta}{2}, \quad (5.3a)$$

а в случае легких частиц ( $m \ll M$ )

$$\Delta E = E \frac{4m}{M} \sin^2 \frac{\delta}{2}. \quad (5.3b)$$

Максимальная энергия  $\Delta E_{\text{макс}}$ , передаваемая падающей частицей с массой  $m$  и энергией  $E$  частице с массой  $M$ , определяется выражением

$$\Delta E_{\text{макс}} = 4E \frac{M/m}{(M/m + 1)^2}. \quad (5.4)$$

Аналогичные выражения применимы в тех случаях, когда тяжелая частица при взаимодействии с решеткой замедляется в результате вызываемых ею ионизационных процессов, а не вследствие атомных столкновений. Незаряженные частицы, такие, как нейтроны, возбуждают электроны оболочек атомов решетки. Эти возбужденные электроны нарушают электронное равновесие и в свою очередь вызывают ионизацию. Применение в этом случае выражения (5.4), где  $m = m_e$  — масса электрона, а  $M$  — масса падающей тяжелой частицы ( $M \gg m_e$ ), дает [2]

$$\Delta E_{\text{макс}} \approx 4E \frac{m_e}{M}. \quad (5.5)$$

Хотя первичным эффектом излучения является нарушение распределения зарядов, следующей ступенью является либо непосредственное образование точечных дефектов или пар Френкеля, либо образование их посредством действия вторичных частиц. И наконец, пик смещения Бринкмана отмечает путь



первичной частицы высокой энергии [3, 4]. Такая область, которая подвергается сильному местному нагреву, является местом неконтролируемого повторного процесса кристаллизации. Следовательно, она также отмечается дислокациями, которые не могут быть так легко устранены путем отжига, как точечные дефекты ([5], стр. 438).

В металлах обычным параметром, рассматриваемым в электронных измерениях, является сопротивление образца. Хотя установление связи между изменением сопротивления и видом дефектов все еще является не решенной задачей, но в металлах благодаря перекрытию зон она упрощается по сравнению с полупроводниками. В последнем случае наличие запрещенной зоны приводит к возникновению сложной системы уровней энергии и усложняет решение задач, связанных с явлениями переноса ([1], фиг. 3.3). Данная ситуация была обнаружена в первых общих измерениях изменения типа проводимости полупроводников при бомбардировке, например, дейтронами с энергией 10 МэВ и быстрыми нейтронами из реактора.

Трудность предсказания изменений, возникающих при облучении полупроводников, вызвана рядом причин:

1. Нет простой модели, описывающей уровни энергии, соответствующие дефектам решетки.

2. Неизвестен вид взаимодействия между создаваемыми облучением дефектами и другими нарушениями (примесными атомами, дислокациями), которые присутствуют в материале до облучения. Такое взаимодействие может изменить структуру уровней энергии дефектов как во время, так и после облучения.

3. Наличие релаксации электронных эффектов (захват неосновных носителей) после низкотемпературного облучения маскирует релаксационные процессы с участием дефектов.

В металлах результаты исследований образования и отжига дефектов при низких температурах не удается легко интерпретировать, так как в соответствии с перечисленными первой и второй причинами необходимы подробные сведения о конфигурации первоначальных дефектов и примесных атомов. Кроме того, характер взаимодействий дефект — примесь в большинстве случаев неизвестен. Точечные дефекты Френкеля обычно обладают амфотерными свойствами, зависящими от положения уровня Ферми и его перемещения, обусловленного облучением кристалла. После облучения уровень Ферми, вообще говоря, лежит между самым нижним пустым и наиболее высоким заполненным состояниями (см. фиг. 2.3, модель Джеймса — Ларк-Горовица). Следовательно, если уровень Ферми  $\zeta^*$  материала, в котором уровни дефектов преобладают над уровнями первоначально присутствующих примесей, лежит в верхней половине запрещенной зоны, то после облучения образец стано-

вится электронным полупроводником с концентрацией электронов

$$n^* = N_c \exp \left\{ - \frac{(E_c - \zeta^*)}{kT} \right\}, \quad (5.6)$$

а если  $\zeta^*$  лежит в нижней половине запрещенной зоны, то образец становится дырочным полупроводником с концентрацией дырок

$$p^* = N_v \exp \left\{ - \frac{(\zeta^* - E_v)}{kT} \right\}. \quad (5.7)$$

Здесь  $E_c$  и  $E_v$  — края зоны проводимости и валентной зоны. Плотности состояний  $N_c$  и  $N_v$ , как обычно, определяются выражениями

$$N_c = \frac{2 (2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3}, \quad (5.8)$$

$$N_v = \frac{2 (2\pi m_h kT)^{3/2}}{h^3},$$

где  $m_e$  и  $m_h$  — эффективные массы электронов и дырок,  $h$  — постоянная Планка.

В случае германия и кремния удается вырастить специально для экспериментов по облучению бездислокационные кристаллы; однако даже присутствующие в них другие дефекты, такие, как вакансии и скопления примесей, могут усложнить окончательный результат.

Вообще говоря, радиационная стойкость имеет существенное значение для оценки свойств материалов, подвергнутых облучению. Пороговая энергия  $E_d$  определяется как минимальная энергия, которую нужно передать атому кристалла, чтобы он перешел в междоузельное положение. Например, резкое возрастание проводимости в зависимости от энергии облучающих электронов при достижении энергии порядка миллиона электронвольт определяет это минимальное значение энергии. Такая пороговая энергия отличается от энергии, необходимой для

Таблица 5.1

Энергия электронов, МэВ	$E_{\text{макс}}$ (Ge), эВ	$E_{\text{макс}}$ (Si), эВ	Энергия электронов, МэВ	$E_{\text{макс}}$ (Ge), эВ	$E_{\text{макс}}$ (Si), эВ
0,01	0,3	0,8	1,0	59	152
0,1	3,2	8,2	2,0	177	455
0,3	12	30,7	3,0	354	920
0,5	23	59			

дальнейшего смещения атома из занятого им положения. Различные кристаллические материалы должны отличаться в этом отношении друг от друга, поскольку они имеют разные атомные массы и энергии связи.

Из соотношения (5.3 б) видно, что в случае падающего на кристалл электрона (малая масса  $m$ ) энергия, передаваемая атому решетки массы  $M$ , уменьшается с возрастанием массы  $M$ . Считая столкновение лобовым ( $\sin^2 \delta/2 \approx 1$ ), можно вычислить максимальную энергию, передаваемую падающими электронами. Между кремнием и германием имеется заметное различие, обусловленное различием атомных масс:

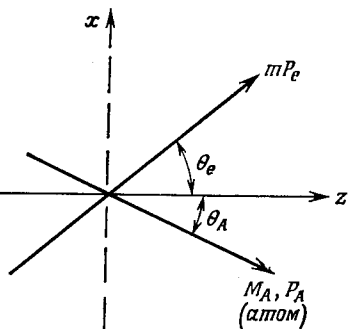
$$M_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^4 m,$$

$$M_{\text{Ge}} = 1,3 \cdot 10^5 m,$$

где  $m$  — масса электрона.

Вычисленные значения максимальной передаваемой энергии  $E_{\text{макс}}$  для различных энергий электронов приведены в табл. 5.1. Вычисление

Фиг. 5.1. Модель соударений для быстрых электронов.  
 $E$  — энергия,  $m$  — масса электрона,  $P_e$  — импульс электрона,  $M_A$  — масса атома,  $P_A$  — импульс атома.



основано на модели соударений, показанной на фиг. 5.1. Если кинетическая энергия атома после соударения составляет  $E_A = P_A^2 / 2M_A$  ( $P_A$  — импульс атома), а  $mc^2 = 0,511 \text{ МэВ} = \varepsilon$  — энергия покоя электрона, то передаваемая энергия определяется из соотношения

$$E_A = \varepsilon \frac{2m}{M_A} \left[ \left( \frac{E}{\varepsilon} \right)^2 + 2 \frac{E}{\varepsilon} \right] \cos^2 \theta_e - E_{A_{\text{макс}}} \cos^2 \theta_A; \quad (5.9)$$

Энергия смещения

Вещество	Si	Ge	GaAs		InP	
	Si	Ge	Ga	As	In	P
Пороговая энергия, кэВ	173	355	228	273	270	110
Энергия смещения, эВ	15,8	14,5	8,8	10,1	6,6	8,8
Энергия самодиффузии, эВ		2,98	5,60	10,2	3,85	5,65

максимальная передаваемая энергия получается при  $\theta_A = 0$  и  $\theta_e = \pi$  [5].

Кан [6] теоретически определил число смещенных атомов в зависимости от энергии электронов, измеряемой в миллионах электронвольт, и от параметра

$$E_d = E_{A_{\max}} \cos^2 \theta_{A_{\max}}$$

для германия и кремния [см. (5.9)]. Принимая  $E_d = 15$  и  $30$  эВ, он нашел большее число смещенных атомов для кремния, что согласуется с разницей атомных масс этих элементов (фиг. 5.2). Однако для очень тонких образцов наблюдается обратное соотношение.

В наших рассуждениях мы до сих пор не учитывали прочность решетки, обусловленную прочностью связей, особенно в случае смешанных гомополярных и гетерополярных связей (соединения  $A^{III}B^V$ ).

Бауэрлейн [7] подробно рассмотрел различия между материалами в отношении таких величин, как пороговая энергия и энергия смещения. Его результаты приведены в табл. 5.2.

В германии пороговая энергия приблизительно вдвое больше, чем в кремнии. Для полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$  пороговая энергия для всех компонент соединений (исключая S в CdS) больше, чем для кремния, и немного меньше соответствующей величины для германия. Следует учитывать, что прочность связей частично ионной природы в соединениях  $A^{III}B^V$  выше, чем в случае чисто гомополярной связи [8]. Это делает такие соединения интересными с точки зрения радиационной стойкости. Для таких случаев представляет определенный интерес рассмотрение возникновения дефектов при воздействии на кристалл высоких энергий. Если энергия дислокационных рядов высока по сравнению с энергией нормальной кристаллической структуры, то интересно рассмотреть с радиационной точки

Таблица 5.2

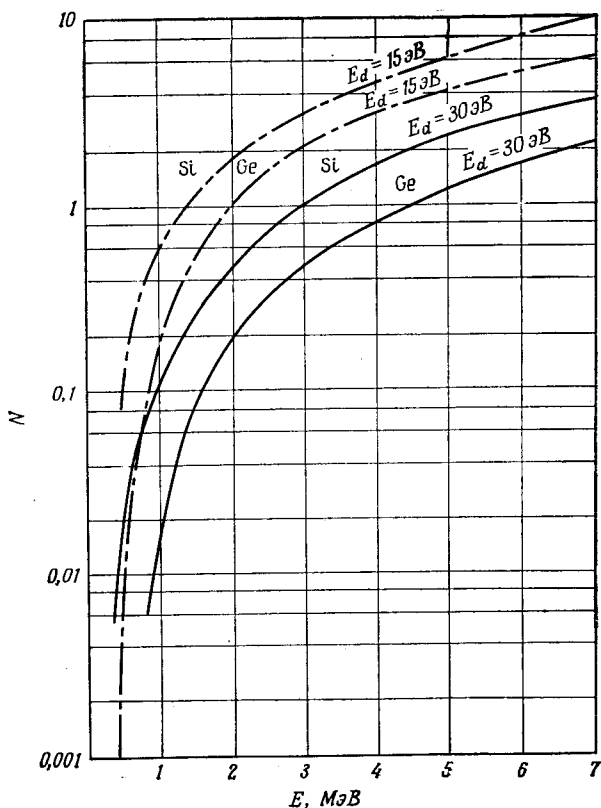
в пороговая энергия

InAs		InSb		ZnSe		CdS	
In	As	In	Sb	Zn	Se	Cd	S
277	236	247	286	238	325	290	115
6,7	8,5	5,8	6,8	9,9	11,9	7,3	8,7
		1,82	1,94				

зрения плоские дефекты структуры. В этой области сделано еще очень немного, так как измерения таких специфических свойств дислокаций начались недавно и было выращено лишь небольшое число кристаллов с дислокационными рядами.

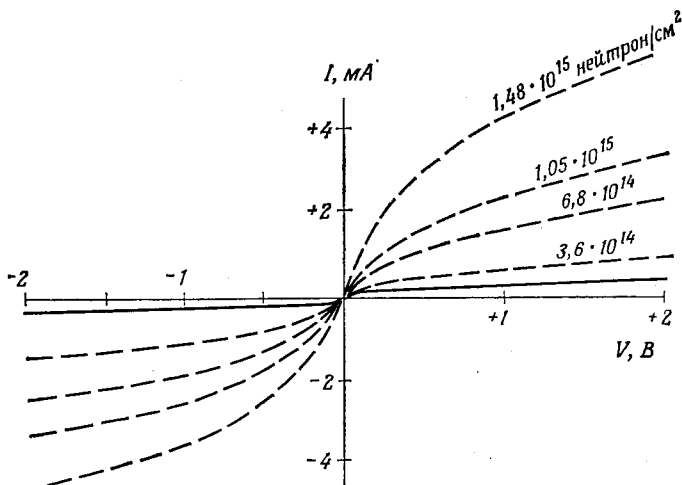
При проведении электронных измерений следует считать, что барьерный слой, образованный дислокационной плоскостью, распространяется глубоко в объем кристалла и, следовательно, подвергается изменениям в недеформированной нормальной части кристалла.

Эксперименты по облучению нейтронами были проведены на бикристаллах германия [9]. Хотя интегральная доза нейтронов  $nvt$ , составляющая  $10^{15}$  нейтрон/см<sup>2</sup> и выше, является губительной для всех измеряемых характеристик приборов, все же имеются некоторые различия между поведением приборов и



Фиг. 5.2. Зависимость вычисленного числа смещенных атомов  $N$  в кремнии и германии от энергии электронов.

кристаллов. При интегральном потоке  $10^{14}$  нейтрон/см<sup>2</sup> и выше образец германия с уровнем легирования от 1 до 10 Ом·см при нулевом напряжении смещения обнаруживает увеличение сопротивления для структуры  $n-p-n$ . Сопротивление падает необратимо при уровнях облучения больше  $10^{15}$  нейтрон/см<sup>2</sup>.



Фиг. 5.3. Зависимость вольтамперных характеристик бикристалла от интегрального потока нейтронов.

$T=306$  К,  $\rho=0,1$  Ом·см. Сплошная линия получена без облучения или при облучении потоком от  $4,7 \cdot 10^{13}$  до  $6,7 \cdot 10^{13}$  нейтрон/см<sup>2</sup>.

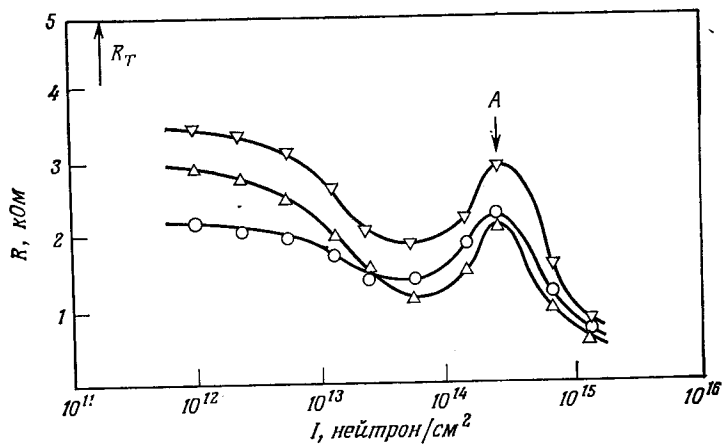
(Изменение типа проводимости образца германия с электронного на дырочный вызывает увеличение сопротивления базы.)

Превращение материала образца при облучении из электронного в дырочный приводит к тому, что вольтамперная характеристика структуры  $n-p-n$  границы зерен делается прямолинейной. Это имеет место при всех уровнях легирования (от  $4,7 \cdot 10^{13}$  до  $2,2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) при среднем значении числа исчезающих носителей 1,3 носитель/см·нейтрон. Значение 1,3 заметно меньше, чем значения, найденные для объема материала.

На фиг. 5.3 показаны вольтамперные характеристики бикристалла при различных уровнях облучения, а на фиг. 5.4 — зависимость сопротивления при нулевом напряжении смещения от интегральной дозы нейтронов. Максимум сопротивления при  $3 \cdot 10^{14}$  нейтрон/см<sup>2</sup> Толби и Нан [9] объяснили превращением образца из электронного в дырочный. Сравнение этих изменений с изменением нормальных диффузионных и сплавных электронно-дырочных переходов показывает, что уровень разрушающего облучения в обоих случаях одинаков. При изменении дозы от

$10^{13}$  до  $10^{14}$  нейтрон/см<sup>2</sup> токи утечки в германиевом диоде возрастают в 3 раза. Входное сопротивление германиевого транзистора (разомкнутый или короткозамкнутый коллектор) обнаруживает такое же изменение.

Даже применение такого материала, как арсенид галлия, не повышает существенно радиационной стойкости приборов на основе электронно-дырочного перехода. Однако если свойства

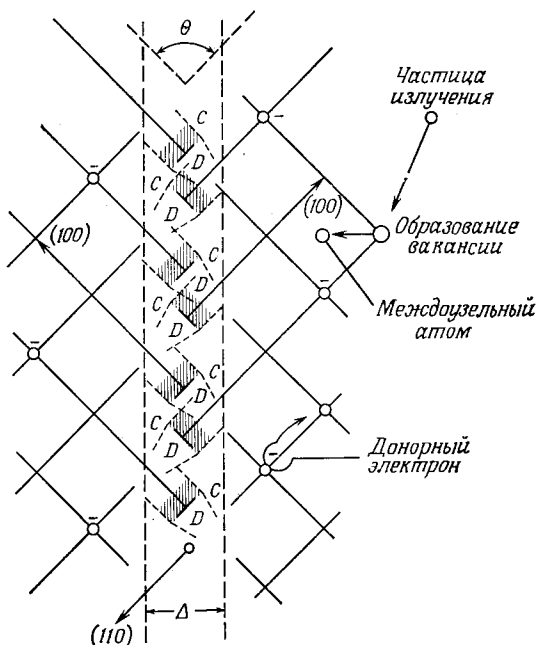


Фиг. 5.4. Зависимость сопротивления бикристалла при напряжении смещения, равном нулю, от интегрального потока нейтронов. Данные измерений на трех образцах ( $N_d = 2.4 \cdot 10^{14}$ ) при  $T = 306$  К. В точке А вольтамперные характеристики становятся прямыми линиями.

материала правильно сочетать с геометрией и свойствами прибора, то получается заметное увеличение радиационной стойкости. Сама граница зерен определенно является прочным материалом. Поэтому приборы, использующие механизм вырожденной проводимости границы зерен, должны быть относительно радиационно стойкими. Таким прибором является описанный в литературе [10, 11] (гл. 12, § 3) полевой транзистор на основе границы зерен.

При подробном рассмотрении структуры границы зерен (фиг. 5.5) видно, что перекрывание областей сжатия и растяжения (С и D) образует упрочненную структуру вследствие возрастания локальной энергии. Ток проходит вдоль внутреннего положительно заряженного дырочного слоя ( $p^+$ -слоя), где имеется высокая вырожденная концентрация дырок, так как уровень Ферми расположен в валентной зоне. Следовательно, в решетке, примыкающей к границе, существует узкая проводящая область повышенной стойкости.

Если легирование в объеме кристалла мало по сравнению с плотностью ненасыщенных связей (приблизительно  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), то барьерный слой, примыкающий с обеих сторон к границе, расширяется. В кристаллах высокой чистоты все большая часть тока протекает в ненарушенном материале, и, следовательно,



Фиг. 5.5. Структура облученной границы зерен.  
*C*—область сжатия. *D*—область растяжения.

имеют место нормальные изменения, вызванные облучением. Однако если легирование в объеме решетки приближается к  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , то проводящий барьерный слой примыкает к слою границы зерен и имеет относительно высокую прочность.

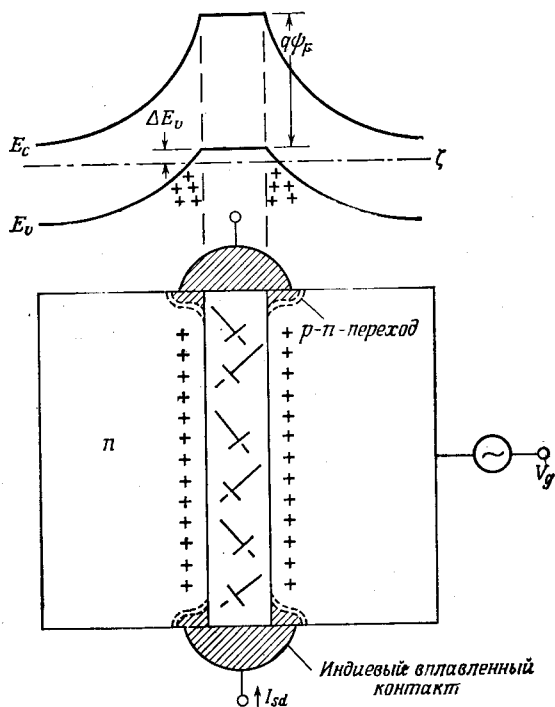
Ток в приборах, основанных на эффекте поля, отличается от тока, исследованного Толби и Наном [9], которые измеряли сопротивление только барьерного слоя (равное нулю напряженное смещение и насыщение тока), а также фото-э.д.с. и все величины напряжения в зависимости от тока, протекающего через барьерный слой. Однако существенная особенность приборов, основанных на эффекте поля, состоит в том, что ток цепи исток—сток  $I_{sd}$  (фиг. 5.6) течет вдоль  $p^+$ -слоя, в то время как ток в объеме материала блокирован барьерными слоями зоны рекристаллизации вплавленного контакта (например, в случае



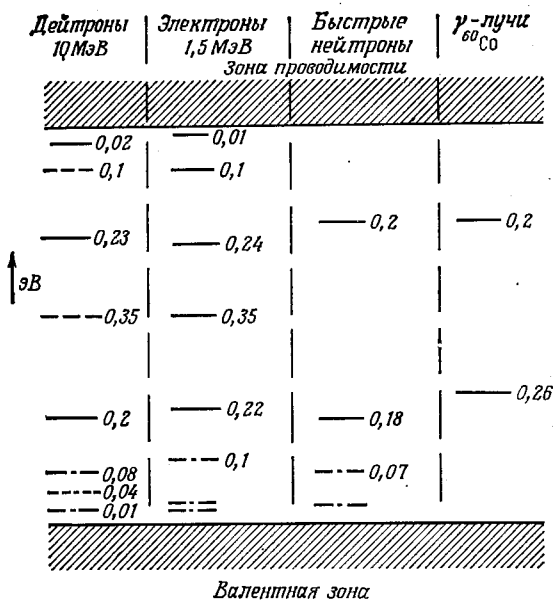
электронного германия — индиевого точечного контакта). Контакт к объему кристалла служит входом, к которому приложено только поле, или напряжение затвора  $V_g$ , и не является токопроводящим.

В такой схеме барьерный слой не является непосредственно местом прохождения тока, а действует как электрод, управляющий током. Однако выполнение этой функции управления зависит от тех изменений, которые претерпевает этот слой при облучении. Эти изменения малы при малой ширине барьерного слоя. Поэтому представляет интерес использование сильнолегированного материала, как в случае туннельных приборов.

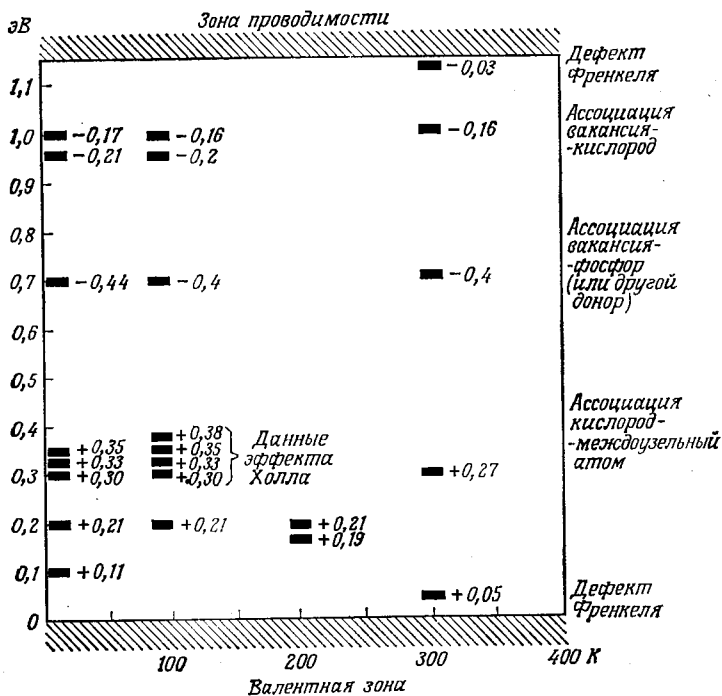
При попытках определения возможных уровней энергии дефектов, вводимых в кристаллы германия и кремния при облучении, следует учитывать большое число различных уровней, возникающих в результате образования ассоциаций дефектов и химических примесей. Измерения ультрафиолетового поглощения, спинового резонанса, фотопроводимости, эффекта Холла и



Фиг. 5.6. Полевой транзистор на основе границы зерен и его зонная схема (материал электронной проводимости).



Фиг. 5.7. Уровни энергии дефектов, создаваемых различными частицами, в германии.

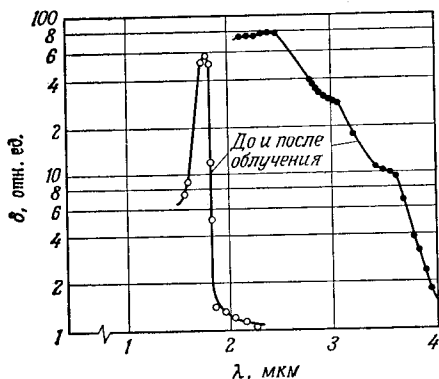


Фиг. 5.8. Схема уровней энергии дефектов в кремнии.

скорости рекомбинации позволяют определять положения уровней во всех частях запрещенной зоны.

На фиг. 5.7 показана схема уровней энергии, найденная в германии при различных типах облучения. Для кремния на фиг. 5.8 показаны уровни для одинаковой дозы облучения электронами, но при разных температурах. Указаны некоторые из возможных ассоциаций дефектов.

Изменение фотопроводимости имеет существенное значение при определении свойств облученных кристаллов. Хорошо известно, что в облученных кристаллах имеет место расширение частотной полосы фототовета, а также образуются добавочные уровни энергии.



Фиг. 5.9. Фотопроводимость до и после облучения быстрыми электронами.

На фиг. 5.9 показан, например, фотототв электронного германиевого монокристалла до и после облучения с интегральной дозой  $2,2 \cdot 10^{15}$  электрон/см<sup>2</sup> (энергия 1 МэВ, температура 100 К). Такое смещение кривой фототовета в сторону длинных волн (уменьшение энергии в эВ) хорошо известно.

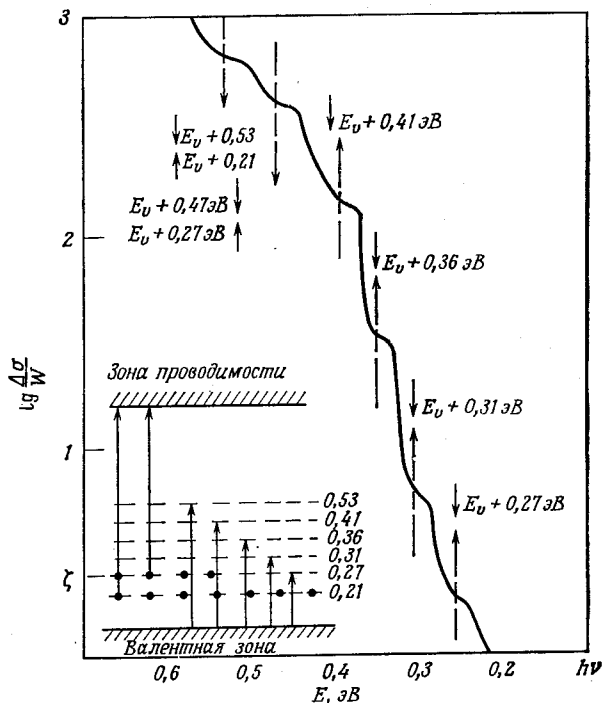
Нарушения, возникающие при облучении, и механически введенные дефекты дают одинаковые электронные эффекты [12].

Расширение зоны фоточувствительности как в длинноволновую, так и коротковолновую сторону наблюдается также у образцов, содержащих дислокационные ряды [13, 14]. Пластический изгиб монокристаллов дает аналогичные кривые фотопроводимости с порогом 0,45 эВ [15].

Измерения фотопроводимости являются основным методом определения схемы уровней энергии в облученных полупроводниковых кристаллах. Накоплена обширная информация о свойствах материалов, подвергнутых различным видам облучения. Уровни энергии зависят от многих факторов: а) начального состояния легирования, компенсации, плотности дислокаций и т. п., б) температурного интервала во время облучения, в) отжига и его влияния на конечное распределение уровней в запрещенной зоне: стадия «созревания» дефектов, стадия отжига доноров и т. п.

В общем случае результаты облучения быстрыми электронами и быстрыми нейтронами оказываются одинаковыми. Схема уровней энергии, измеренная в первом случае, показана на

фиг. 5.10 [15]. В этом случае уровень Ферми  $\zeta = E_v + 0,27$  эВ. На фиг. 5.11 приведены результаты измерений для германия, облученного быстрыми нейтронами (77 К) [16]. Очевидно, что имеет место более сложное и часто непредсказуемое поведение



Фиг. 5.10. Спектр фотопроводимости и схема электронных переходов для германия, облученного быстрыми электронами.

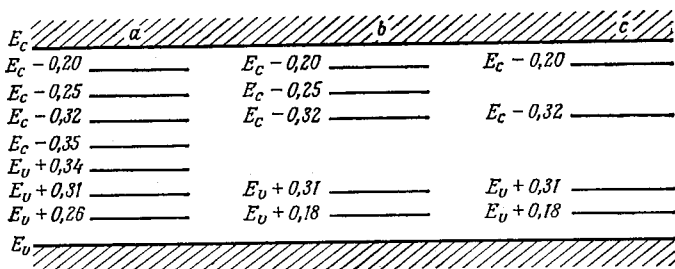
дефектов, если учитывать их взаимодействие с примесями и дислокациями.

Другой метод изучения распределения уровней энергии осуществляется посредством измерения рекомбинационного излучения. Здесь также присутствие дислокаций или радиационных дефектов обуславливает сдвиг частоты.

Исследования в области радиационных эффектов в полупроводниках привлекли большое внимание вследствие их очевидной важности. В связи с военными проектами разработок материалов и приборов, действующих в условиях ядерного излучения, исследовались эффекты смещения атомов в решетке, вызываемые нейтронной бомбардировкой (долгоживущие дефекты). Все продукты деления ядер, такие, как нейтроны, про-

тоны, электроны и  $\gamma$ -кванты, могут вызывать в кристалле долгодействующие эффекты, зависящие от их энергии. Для нейтронов наиболее важен интервал энергий от 0,1 до 10 МэВ.

Переходные эффекты также важны для электронных приборов. Большинство частиц, создающих нарушения, оказывает наиболее сильное воздействие на решетку во время столкновения, так как даже в условиях комнатной температуры происходит постепенный отжиг дефектов. Такой отжиг увеличивается при нагреве; этот метод был предложен и используется для



Фиг. 5.11. Спектр фотопроводимости и уровни энергии для германия, облученного быстрыми нейтронами.

*a* — стадия выдержки, *b* — стадия отжига, *c* — облучение при 70 К.

восстановления параметров некоторых кремниевых приборов, подвергшихся действию излучения. Жесткое излучение, особенно рентгеновские лучи, создает на поверхности приборов высокую плотность заряженных частиц, которая на короткое время может изменить их рабочие параметры. В этом случае единственной защитой является внешняя экранировка.

Большинство работ по радиационным эффектам относится к исследованию изменений свойств материалов и изменений рабочих характеристик приборов под действием излучения. Особенно интенсивно исследовались образование и влияние точечных дефектов. Вакансии, междоузельные атомы, пары вакансии — междоузельный атом и ассоциации примесь — вакансия привлекались для объяснения множества измеренных эффектов. Как подчеркивалось на последних научных конференциях и симпозиумах специалистов в этой области, вопросы взаимодействия примесей и дефектов, особенно между первоначально присутствующими дефектами и дефектами, образованными под влиянием ядерного излучения, все еще не нашли исчерпывающего объяснения. Еще не полностью объяснены взаимосвязанные процессы восстановления и диффузии. Наличие локализованных состояний, используемое как критерий присутствия дефектов, можно интерпретировать самым различным образом (например, в случае дивакансий) [17].

В таком же состоянии находятся и вопросы, связанные с ионным внедрением. Как хорошо известно, дефекты, создаваемые ионами высоких энергий в процессах каналирования, должны устраняться при термообработке. Вследствие того что фронт ионного легирования (граница раздела между  $p$ - и  $n$ -областями) передвигается в глубь кристалла посредством диффузии, за ним остается область легированного и разупорядоченного слоя, и образуется резкий электронно-дырочный переход. Были изучены нарушения, связанные с ионным внедрением [18]. О количестве работ, посвященных этому вопросу, можно судить по трудам конференций [19]. Но если бы стали доступными многочисленные закрытые отчеты по правительственным проектам, то была бы получена значительно большая информация. Имеются многочисленные доклады о различных полупроводниковых материалах и приборах, причем полученные результаты не связаны друг с другом. Организации, связанные с космическими исследованиями, заключили большое число контрактов в области исследования дефектов, создаваемых при соударении с  $\gamma$ -квантами, нейтронами, протонами, электронами в радиационных поясах. В этих работах рассматриваются главным образом пояса Ван Аллена (электронные и протонные нарушения).

На основе имеющегося громадного количества материалов по исследованию радиационных нарушений в приборах были составлены обзоры, чтобы приблизить эти исследования к практическим целям и получить некоторые предсказуемые результаты [20]. Но все еще отсутствует четкая связь между причиной и самим явлением. Одни исследовательские лаборатории работают над проблемами радиационной надежности приборов, а другие исследуют природу нарушений и их последствий с общей физической точки зрения. Имеющиеся данные о свойствах кристаллов и приборов, находящихся в условиях радиации, столь неоднозначны, что мы не можем их использовать в инженерной практике. Последнее обусловлено тем, что в кристаллах возникают многочисленные и разнообразные ассоциации типа вакансия — дефект — примесь, свойства которых не могут быть предопределены, что, естественно, затрудняет сопоставление результатов внешне подобных экспериментов. Например, в случае кремния любое изменение свойств, вызванное термообработкой до или после облучения, следует анализировать с учетом возможности образования доноров и акцепторов, а также образования скоплений вакансия — примесь в самом процессе термообработки. Следовательно, нельзя прийти к правильным выводам без дополнительных исследований образца, подвергнутого такой же термообработке, как и облученный образец. Однако для кремния и германия был установлен ряд фактов, которые

создают основу для предсказания свойств материала в некоторых случаях.

В этой книге мы рассматриваем в основном долгоживущие дефекты, которые оказывают существенное влияние на электронные свойства, и главным образом дислокации; поэтому мы ограничимся этим кратким обзором влияния точечных дефектов. Частицы высоких энергий и ионные пучки при прохождении через кристалл образуют не только точечные дефекты вдоль всего пути, но и дислокации на конце своей траектории, где передаваемая кристаллу энергия настолько велика, что образуются расплавленные области в виде пятен или клиньев [3]. В этих областях имеет место наибольшее воздействие излучения на электронные свойства кристалла, и для понимания электрического поведения такой дефектной зоны мы должны углубить наши сведения об электронных свойствах дислокаций.

### Задачи

5.1. Как изменится выражение для суммы векторов Бюргера (4.1) для несимметричного случая, если ось  $u$  перпендикулярна дислокации?

5.2. Какова величина энергии в эрг/см для краевой дислокации в германии, если ее длина 1 см, а радиус ядра принимается равным  $r_0 = 10^{-7}$  см [формула (4.14)]?

5.3. Вычислите энергию, освобождаемую на конце траектории атома азота с энергией 2 МэВ в решетке кремния [формула (5.4)]. Возможно ли локальное плавление кристалла? (Ср. *Schvuttke G. H. et al.*, в книге *Radiation Effects in Semiconductors*, ed. F. L. Vook, Plenum Press, New York, 1968, p. 406.)

5.4. Считая массы обеих компонент GaAs одинаковыми ( $\approx 70$ ), вычислите максимальную энергию, передаваемую решетке GaAs атомом азота с энергией 2 МэВ, и соответственно число смещенных атомов (см. пороговую энергию в табл. 5.2 и сравните результат с фиг. 5.2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Klontz E. F., Lark-Horovitz K., Phys. Rev., **82**, 763 (1951); **86**, 643 (1952).
2. Holmes D. K., Terms and Concepts in Radiation Damage Theory, Radiation Damage in Solids, Proceedings of the International School of Physics, Enrico Fermi, XVIII Course, ed. D. S. Billington, Academic, New York, 1962.
3. Brinkman J. A., Journ. Appl. Phys., **25**, 961 (1953).
4. Chadderton L. T., Radiation Damage in Crystals, Methuen, London; Wiley, New York, 1965.
5. Вавилов В. С., Physica Status Solidi, **11**, 447 (1965).
6. Cahn J. H., Journ. Appl. Phys., **30** (8), 1310 (1959).
7. Bäuerlein R., Displacement Thresholds in Semiconductors, Radiation Damage in Solids, Proceedings of the International School of Physics, Enrico

- Fermi, XVIII Course, ed. D. S. Billington, Academic, New York, 1962; *Zs. Phys.*, **176**, 498 (1963).
8. *Welker H.*, *Zs. Naturforsch.*, **7a**, 744 (1952).
  9. *Taulbee C. D., Nunn D. E.*, A Neutron Irradiation Test of Germanium Bicrystals, III/PTGNS Special Technical Conference on Nuclear Radiation Effects, Seattle, Washington, July, 1964, Proceedings RLDP-64-23.
  10. *Weinreich O., Mataré H. F., Reed B.*, *Proc. Phys. Soc.*, **73**, 696 (1959).
  11. *Mataré H. F.*, *Direct Current*, **6** (5), 2 (1961).
  12. *Newman R.*, *Phys. Rev.*, **105** (6), 1715 (1957).
  13. *Mataré H. F., Cronmeyer D. C., Beaubien M. W.*, *Solid State Electronics*, **7**, 583 (1964).
  14. *Mataré H. F., Cho K. S.*, *Journ. Appl. Phys.*, **36** (11), 3427 (1965).
  15. *Golacki Z. et al.*, *Physica Status Solidi*, **11**, K35 (1965); *Герасимов А. Б. и др.*, *ФТТ*, **6**, 9 (1964).
  16. *Новиков С. Ф. и др.*, *ФТТ*, **6**, 11 (1964).
  17. *Callaway J., Hughes A. J.*, Localized States Associated with the Divacancy in Silicon в книге *Radiation Effects in Semiconductors*, ed. F. L. Vook, Plenum, New York, 1968, p. 27.
  18. *Schwuttke G. H., Brack K., Gardner E. E.*, High Energy Nitrogen Doping of Single Crystal Silicon в книге *Radiation Effects in Semiconductors*, ed. F. L. Vook, Plenum, New York, 1968, p. 406.
  19. *Radiation Effects in Semiconductors*, ed. F. L. Vook, Plenum, New York, 1968.
  20. *Larin F.*, *Radiation Effects in Semiconductor Devices*, Wiley, New York, 1968.



### § 1. Поле напряжений и энергия деформации

Вектор Бюргерса определяется не только степенью несовершенства, но также и типом решетки.

Дислокация может быть *совершенной* или *несовершенной*. Она называется совершенной, если вектор Бюргерса совпадает с основными трансляциями в решетке, и несовершенной в противном случае. Вектор Бюргерса является также мерой энергии дислокации. Например, в кубической решетке вектор Бюргерса, соответствующий вектору трансляции решетки  $[100]$ , имеет наименьшую энергию смещения. Очевидно, возможны следующие сложные векторные смещения, или диссоциации:

$$a[110] \rightarrow a[100] + a[010],$$

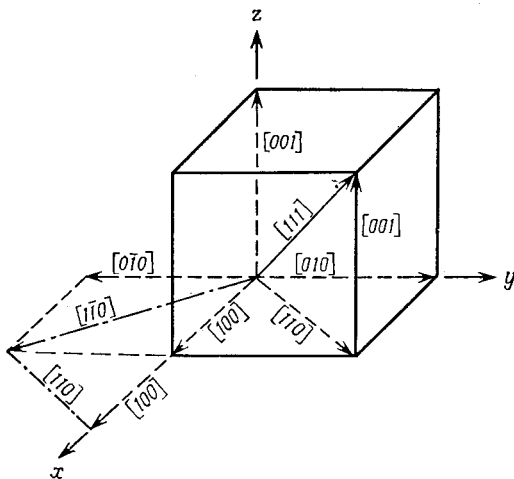
$$a[111] \rightarrow a[100] + a[010] + a[001].^1$$

В этих смещениях (фиг. 6.1) не происходит понижения энергии. Имеют место диссоциации, сопровождающиеся понижением энергии смещения:

$$a[110] + a[\bar{1}\bar{1}0] \rightarrow a[100] + a[100] \rightarrow 2a[100].$$

При более детальном рассмотрении различия между краевой и винтовой дислокациями, оказывается, что краевая дислокация определяется вектором скольжения  $s$ , перпендикулярным вектору Бюргерса, а в случае винтовой дислокации вектор скольжения и вектор Бюргерса параллельны (фиг. 6.2). В обоих случаях имеют место упругие деформации и напряжения. Однако винтовая дислокация не имеет областей сжатия и растяжения решетки, которые образуются вокруг лишней полуплоскости краевой дислокации. Для оценки сдвигового напряжения в обоих случаях мы выбираем систему координат с началом, расположенным в центре контура Бюргерса. На фиг. 6.3 показаны два типичных случая, когда вектор Бюргерса перпендикулярен вектору скольжения (краевая дислокация) и параллелен этому вектору (винтовая дислокация). Показана деформированная область кристалла вокруг дислокации; здесь вектор смещения зависит от смещений вдоль осей координат. В теории упругости

напряжение сдвига  $\sigma_{xy}$  действует на плоскость, перпендикулярную оси  $x$ , в направлении  $y$ , а напряжение  $\sigma_{yx}$  — на плоскость, перпендикулярную оси  $y$ , в направлении  $x$ . В теории плоских деформаций  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ . Если считать, что имеет место закон Гука (малая деформация, или линейная связь между тензорами напряжения и деформации), то нормальными напряжениями вдоль осей  $x$  и  $y$  являются соответственно  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$ ,



Фиг. 6.1. Векторные смещения в кубической решетке.

а  $\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0$ . Напряжения  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  могут быть положительными (дилатация, или растяжение) или отрицательными (сжатие). Тензор деформации в общем виде имеет шесть компонент:

$$\begin{aligned} S_1 &= s_{11}\sigma_{xx} + s_{12}\sigma_{yy} + s_{13}\sigma_{zz} + s_{14}\sigma_{xy} + s_{15}\sigma_{yz} + s_{16}\sigma_{zx}, \\ S_2 &= s_{21}\sigma_{xx} + s_{22}\sigma_{yy} + s_{23}\sigma_{zz} + s_{24}\sigma_{xy} + s_{25}\sigma_{yz} + s_{26}\sigma_{zx}, \\ S_3 &= s_{31}\sigma_{xx} + \text{и т. д.}, \end{aligned} \quad (6.1)$$

где  $s_{ij}$  — компоненты тензора упругой деформации (упругие постоянные, или податливости) [2, 7\*].

В случае теории плоских деформаций (гл. 3) мы установили, что следует рассматривать только первые три члена в выражениях (6.1). Напряжение в одном направлении, например  $\sigma_{zz}$ , связано с перпендикулярными ему напряжениями ( $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{xx}$ ) посредством коэффициента Пуассона  $\nu$ .

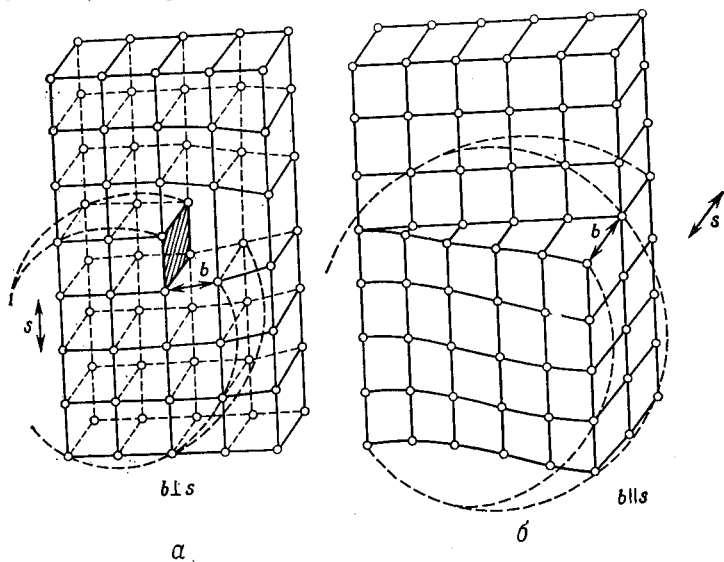
В случае разреза вдоль плоскости скольжения ( $\theta = 0$ ) вектор Бюргерса определяет полную деформацию:

$$2\pi\sigma_r(s_{11} + s_{12}) = b\mu s_{11}, \quad (6.2)$$

где упругие постоянные  $s_{11}$  и  $s_{12}$  соответствуют относительному удлинению и сжатию решетки в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а  $\mu$  — модуль сдвига. Поэтому

$$\sigma_r = \frac{b}{2\pi r} \mu \frac{s_{11}}{s_{11} + s_{12}}. \quad (6.3)$$

В этом случае отношение  $-s_{12}/s_{11}$  соответствует коэффициенту Пуассона  $\nu$ , который для большинства материалов равен 0,25,



Фиг. 6.2. Различие между краевой и винтовой дислокациями.  
 $a$  — вектор Бюргера перпендикулярен вектору скольжения (краевая дислокация);  
 $b$  — вектор Бюргера параллелен вектору скольжения (винтовая дислокация).

а для германия равен 0,4 [3]. Таким образом, радиальное напряжение для краевой дислокации записывается в виде

$$\sigma_r = \frac{b}{2\pi r} \left( \frac{\mu}{1-\nu} \right) = \frac{D_e}{r}. \quad (6.4)$$

Вследствие параллельности вектора Бюргера и вектора скольжения напряжение для винтовой дислокации имеет вид

$$\sigma_z = \frac{b}{2\pi r} \mu = \frac{D_s}{r}. \quad (6.5)$$

Мы видим, что основное напряжение  $D_e$  для краевой дислокации в  $1/(1-\nu)$  раз больше, чем для винтовой дислокации, и в значительной степени зависит от вещества. В полупроводниковых кристаллах разность энергий краевой и винтовой дисло-

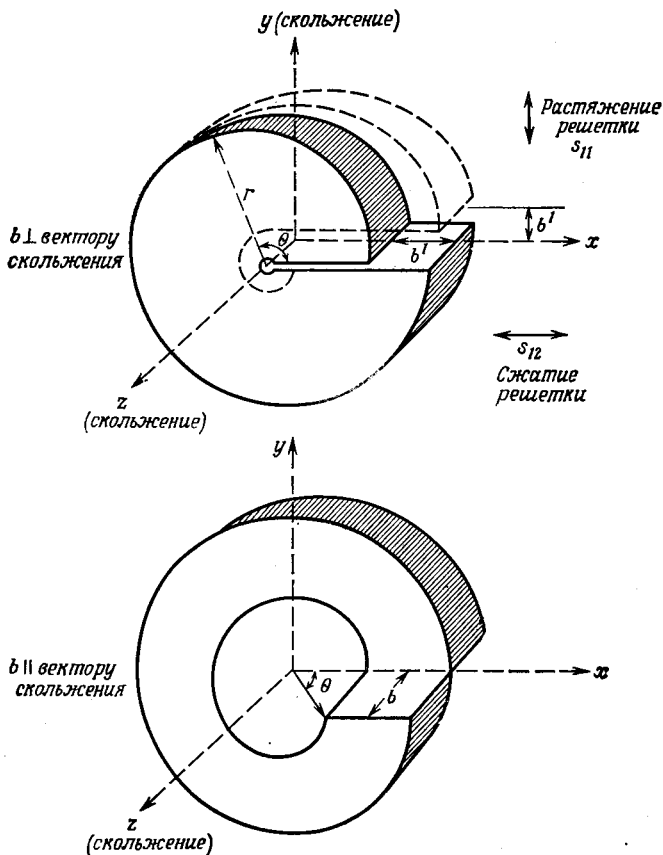
каций больше, чем в металлах, так как в этих кристаллах коэффициент Пуассона  $\nu$  больше. В цилиндрических координатах  $r, \theta, z$ , определяемых в виде

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta, \quad z = z, \quad (6.6)$$

напряжения для краевой дислокации определяются выражениями

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -D_e \frac{\sin \theta}{r}, \\ \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} &= D_e \frac{\cos \theta}{r}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Здесь  $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta}$  — нормальное напряжение вдоль радиального и кругового направлений,  $\sigma_{\theta r} = \sigma_{r\theta}$  — напряжение сдвига.



Фиг. 6.3. Системы координат для краевой и винтовой дислокаций.

Используя выражение для энергии деформации

$$E = \frac{1}{2} \sum \text{сила} \times \text{смещение}, \quad (6.8)$$

мы можем вывести выражения для энергии обоих видов дислокаций.

1. Краевая дислокация:

$$E_e = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_{r\theta} b \, dr = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{D_e b}{r} \, dr \quad (6.9)$$

( $\cos \theta = 1$  для разреза вдоль плоскости скольжения),

$$E_e = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right). \quad (6.10)$$

2. Винтовая дислокация:

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_z b \, dr = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right). \quad (6.11)$$

Оценку энергии с помощью этих выражений следует проводить с осторожностью, так как  $E_s$  может принимать очень большие значения при  $r_1 \gg r_0$ . В реальном случае можно принять значения

$$r_1 = 1 \text{ см}, \quad r_0 = 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ см};$$

$r_0$  определяет внутреннюю область ядра дислокации. При  $\mu = 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b = 5 \cdot 10^{-8}$  см и  $\nu = 0,4$  (германий) энергия деформации составляет

$$E_e = \frac{10^{12} \cdot 5^2 \cdot 10^{-16}}{4\pi(1-0,4)} \ln 10^7 \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ эрг/см.}$$

Чтобы рассмотреть суперпозицию этих дислокаций в плоскости границы зерен, как в гл. 3, § 1, необходимо просуммировать отдельные компоненты напряжения. В плоскости  $xy$  такая сумма имеет вид

$$S = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \sigma_{xy}(x, nD), \quad (6.12)$$

где  $n$  — число дислокаций, а  $D$  — расстояние между ними. Для симметричной границы зерен ( $\phi = 90^\circ$ ) имеем (фиг. 6.4)

$$2D = \frac{b}{\sin \theta/2}. \quad (6.13)$$

Энергия границы зерен может быть получена посредством интегрирования (6.8) с учетом (6.12) по рассматриваемому

объему кристалла  $\lambda$ :

$$E_{\perp}(D) = \frac{b}{2} \int_0^{\lambda} S dx, \quad (6.14)$$

$$E_{\perp}(D) = \frac{b}{2} \int_0^{\lambda} \sum_n \sigma_{xy}(x, nD) dx, \quad (6.15)$$

где  $n$  — число дислокаций. Или в цилиндрических координатах

$$E_{\perp}(D) = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sum_n \sigma_{r\theta}(r, nD) dr. \quad (6.16)$$

Энергия границы зерен на единицу площади равна  $E_{\perp}(D)$ , умноженной на плотность дислокаций:

$$E = \frac{E_{\perp}}{D} \approx E_{\perp} \frac{\theta}{b}. \quad (6.17)$$

Таким образом,

$$E = \frac{\theta}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sum_n \sigma_{r\theta}(r, nD) dr. \quad (6.18)$$

Используя (6.5) для краевой дислокации, получаем

$$E = \frac{\theta}{2} \frac{b}{2\pi} \mu \frac{1}{1-\nu} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r}. \quad (6.19)$$

Поскольку  $dr/r = -d\theta/\theta$ , имеем опять

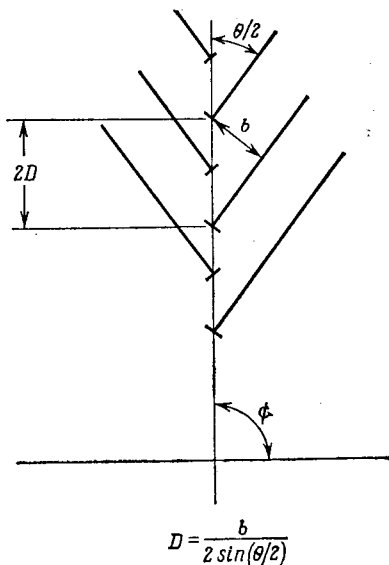
$$E = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \theta (A - \ln \theta). \quad (6.20)$$

Обычно вводится нулевое значение энергии, которое записывается в виде

$$E_0 = \frac{b\sigma_0}{2} = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}. \quad (6.21)$$

Это выражение эквивалентно (6.10), так как оно определяет энергию на единицу площади. Если предположить, что имеет место перекрытие областей сжатия на границах с углом наклона  $\theta > 5^\circ$  (среднеугловая граница), то результирующее относительное сжатие, или давление, выражается в виде

$$\frac{\delta P}{P} \approx \frac{\nu}{b} \frac{\text{поверхностная энергия } E'_{\perp} \text{ (эрг/см}^2\text{)}}{\mu \text{ (дин/см}^2\text{)}}, \quad (6.22)$$



Фиг. 6.4. Расстояние между насыщенными связями на границе зерен.

где  $b$  — вектор Бюргера,  $\mu$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Поверхностная энергия, соответствующая энергии границы зерен  $E_{\perp}$ , вычисленная из (6.10) и деленная на ширину границы  $W$  для значения  $W = 100 \text{ \AA}$ , составляет

$$E'_{\perp} = E_{\perp}/100 \cdot 10^{-8} = 5 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2; \quad (6.23)$$

следовательно,

$$\frac{\delta P}{P} = \nu \frac{5 \cdot 10^3 (\text{эрг/см}^2) \cdot \frac{1}{5} \cdot 10^8 (\text{см}^{-1})}{1,3 \cdot 10^{12} (\text{дин/см}^2)} \approx 3 \cdot 10^{-2}.$$

Используя известную зависимость изменения ширины запрещенной зоны от давления для германия  $(dE/dP)_T = 5 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , получаем

$$\Delta E_g = 0,15 \text{ эВ},$$

что является относительно сильным изменением ширины запрещенной зоны. Мы видим, что влияние дислокации на электронные параметры кристалла обусловлено не только наличием свободных связей и других непосредственных изменений электрических свойств вблизи дефектов, но также и наличием деформации решетки, что приводит к локальным изменениям ширины запрещенной зоны. Кроме того, вследствие изменения постоянной решетки  $\delta d_{x,y,z}$  необходимо ввести потенциал деформации<sup>1)</sup>, который определяет изменение импульса кристалла

$$\Delta P = \hbar \Delta k.$$

Из выражения для импульса движущегося электрона в направлении одной из координатных осей

$$P_x = m_x v_x \quad (6.24)$$

получаем изменение энергии

$$\partial E_x = P_x \frac{\delta P_x}{m_x}, \quad (6.25)$$

$$\partial E_x = \left(\frac{\hbar}{\lambda}\right)^2 \frac{1}{m_{\text{эфф}}} \frac{\delta d_x}{d_x}, \quad (6.26)$$

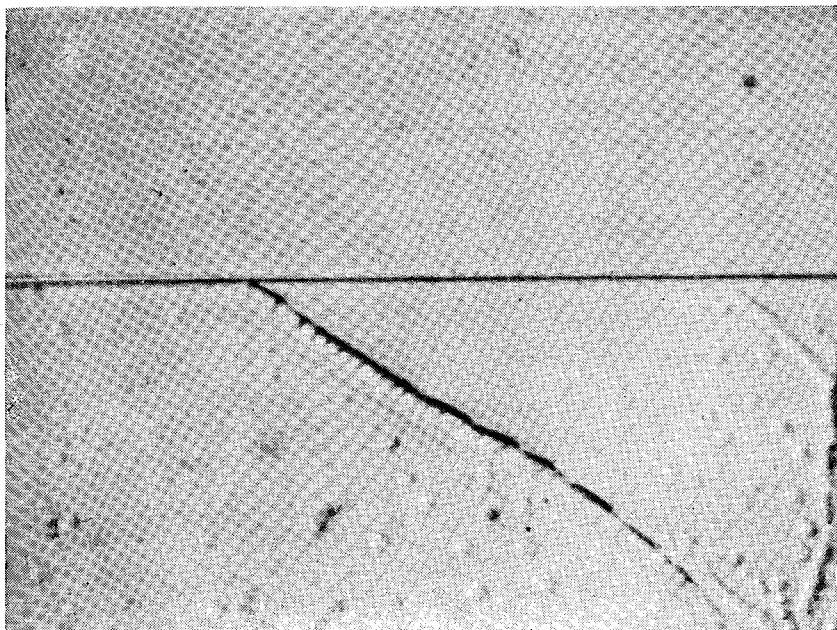
где  $d_x$  — период решетки в направлении  $x$ ,  $m_{\text{эфф}}$  — эффективная масса электрона.

Полное описание влияния дислокаций на явления переноса свободных носителей дается в гл. 7.

<sup>1)</sup> Наличие смещения решетки  $\delta d_{xyz}$  вызывает изменение потенциальной энергии движущегося электрона, а также периода решетки, что, согласно представлениям квантовой теории, можно считать рождением фонона, т. е. изменением импульса  $\Delta P$ . Подробнее см. [8\*]. — Прим. перев.

## § 2. Энергия границы зерен и устойчивость

Линейная дислокация, образованная серией краевых или винтовых дислокаций, обусловленных наклоном или изгибом граней соседних зерен, когерентна даже при незначительной



Фиг. 6.5. Малоугловая (линеаризованная) граница зерен с  $\theta = 33''$ , которая заканчивается на большеугловой границе  $[100] - \theta_1 - [100]$  (горизонтальной) с  $\theta_1 = 20^\circ$ .

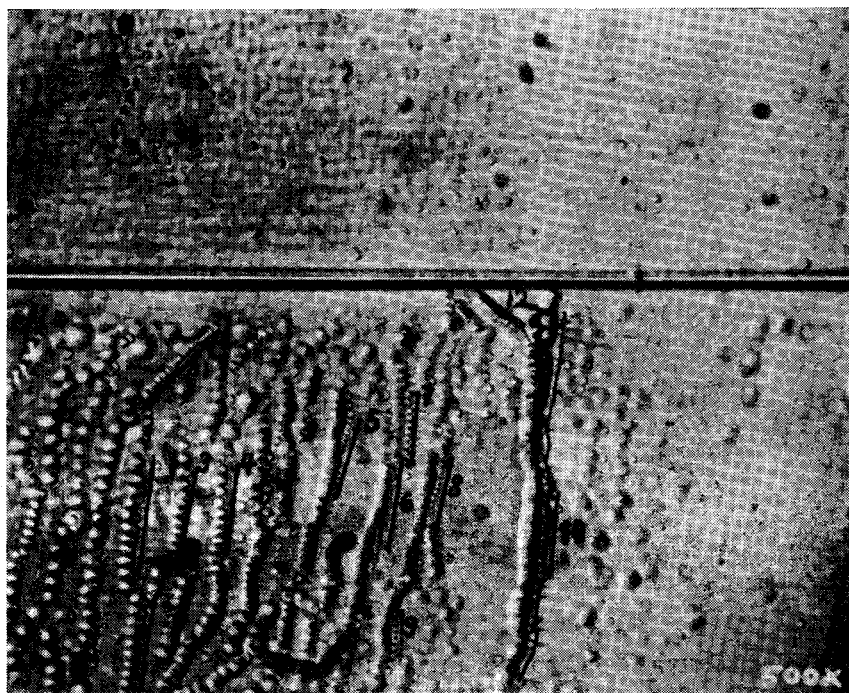
разориентации. Хорошо известно, что для чисто наклонной границы расстояния между дислокациями, как указывалось выше (фиг. 6.4), могут быть измерены на поверхности травленого кристалла и соответствуют значениям, определяемым выражением

$$D = \frac{b}{2 \sin \theta/2}$$

для значений угла  $\theta$  порядка угловых секунд. Это означает, что даже для таких больших расстояний  $D$ , как несколько микрометров, боковые силы растяжения — сжатия обеспечивают когерентность структуры. Однако в общем случае очень малые углы разориентации (наклона или изгиба) не образуют линейной структуры, так как эта разориентация имеет тенденцию



отклоняться под действием других кристаллографических нарушений. Действительно, дислокации с большими углами являются более устойчивыми. Поэтому при пересечении двух дислокационных линий дислокация, соответствующая большей разориентации, продолжает свой путь, а малоугловая дислокация останавливается или отклоняется. Очень малоугловые нарушения *линеаризованного* типа нестабильны относительно переползания и могут поглощаться в поле напряжений большеугловой границы. Типичные случаи для германия показаны на фиг. 6.5 и 6.6.



Фиг. 6.6. Бикристалл германия и линеаризованные границы, обрывающиеся в области высокой энергии (вблизи двенадцатиградусной границы зерен (горизонтальная прямая)).

№	$\theta_1, \text{с}$	№	$\theta_1, \text{с}$	№	$\theta_1, \text{с}$	№	$\theta_1, \text{с}$
1	42	4	48	7	63	10	67
2	47	5	87	8	80	11	68
3	48	6	136	9	75	12	112

На фиг. 6.5 показана линейризованная граница, которая поглощается большеугловой границей зерен, искусственно выращенной посредством двойной затравки ( $\theta = 20^\circ$ ) [5]. Такая граница изображена горизонтальной прямой, разделяющей кристалл на две части соответственно двум первоначальным зародышам (затравкам), ориентированным в направлении [100]. Вообще говоря, малоугловые линейризованные границы накапливаются в непосредственной близости от таких большеугловых границ, где поля напряжений высоки (фиг. 6.6). Поэтому возможность роста довольно совершенных кристаллов определяется полем упругих напряжений вокруг дислокаций.

Чтобы оценить силы, действующие между отдельными дислокациями, и взаимодействие между фиксированными дислокациями (границами зерен) и подвижными дислокациями, необходимо знать энергию взаимодействия  $E_i$  или работу, затраченную на создание одной дислокации в поле упругих напряжений другой дислокации. Энергию взаимодействия  $E_i$  можно получить посредством интегрирования по напряжениям сдвига, умноженным на вектор смещения  $b$  в плоскости скольжения  $S$  второй дислокации, в поле напряжения первой дислокации, а именно:

$$E_i = \int_S \sigma_{xy} b dS. \quad (6.27)$$

Поскольку основной интерес представляет компонента силы, лежащая в плоскости скольжения, оценим ее величину:

$$F_x = -\frac{\partial E_i}{\partial x} = b\sigma_{xy}. \quad (6.28)$$

Компонента силы, перпендикулярная плоскости скольжения, записывается в виде

$$F_y = b\sigma_{xx}. \quad (6.29)$$

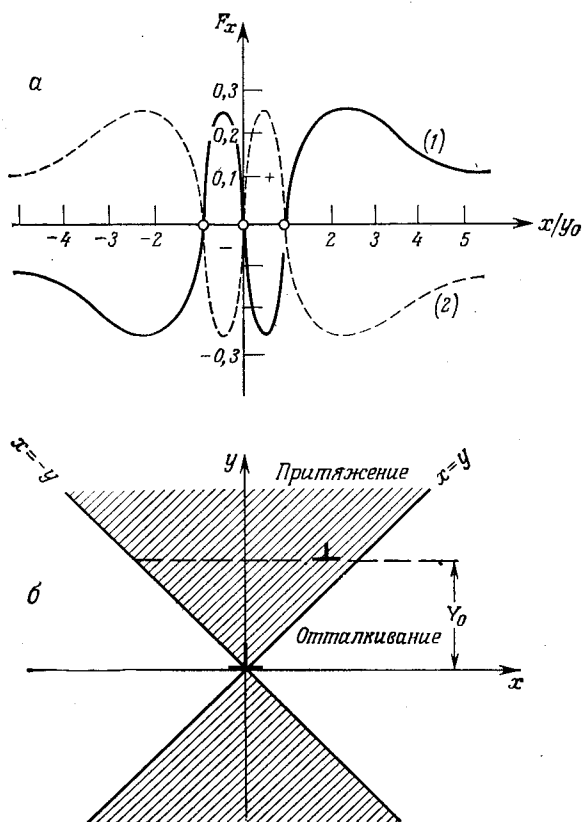
Коттрел [1] и Амелинкс и Дикайзер [4] анализировали эти силы, исходя из классического выражения для напряжения единичной краевой дислокации, ориентированной вдоль оси  $z$ . В этом случае

$$\begin{aligned} F_x = b\sigma_{xy} &= \frac{b\sigma_r x (x^2 - y^2)}{x^2 + y^2}, \\ F_y = b\sigma_{xx} &= \frac{b(-\sigma_r) y (3x^2 + y^2)}{x^2 + y^2}. \end{aligned} \quad (6.30)$$

В цилиндрических координатах

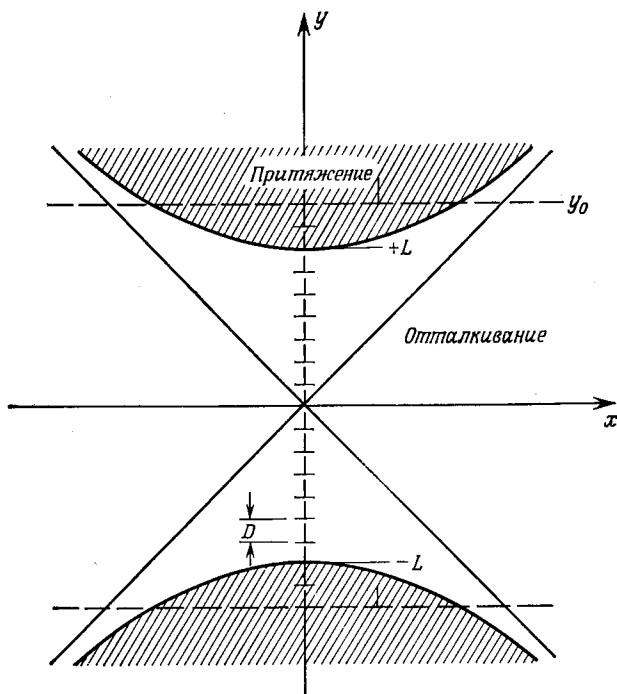
$$\begin{aligned} F_r &= \sigma_r b \frac{1}{r}, \\ F_\theta &= \sigma_r b \frac{\sin 2\theta}{r}. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Поле сил в декартовых координатах (6.30) может быть представлено как функция  $x/y_0$ , где  $y_0$  — координата плоскости скольжения подвижной дислокации (фиг. 6.7). Из (6.30) непосредственно следует, что две дислокации противоположных знаков притягиваются друг к другу вдоль направления, лежащего в плоскости скольжения, если  $x > y$ , и отталкиваются, если  $x < y$ . При  $x = y$  имеет место устойчивое равновесие. Соответственно две дислокации одинакового знака имеют зеркально отраженную относительно оси  $x$  кривую притяжения — отталкивания (фиг. 6.7, а). В трехмерном случае это дает конус притяжения



Фиг. 6.7. а — сила  $F_x$  в направлении скольжения, с которой фиксированная дислокация действует на подвижную дислокацию в плоскости скольжения  $y = y_0$ , когда дислокации одинакового знака (1) и противоположных знаков (2); б — две дислокации одинакового знака, расположенные в параллельных плоскостях скольжения, подвижная дислокация в плоскости  $y = y_0$  притягивается фиксированной, расположенной в начале координат (по Амелинксу и Дикайзеру).

для двух дислокаций одинаковых знаков (его поперечное сечение изображено на фиг. 6.7, б). Для дислокационной стенки, образованной на длине  $L$ , можно оценить силу  $F_x$ , создаваемую стенкой и действующую на краевую дислокацию в плоскости



Фиг. 6.8. Стенка конечных размеров из краевых дислокаций одинакового знака.

Такие дислокации, пересекающие в параллельных плоскостях скольжения гиперболоид, в заштрихованных областях притягиваются.

скольжения  $y = y_0$  посредством суммирования всех сил, определяемых выражениями (6.28) или (6.30). Поскольку отдельное сдвиговое напряжение можно записать в виде

$$\sigma_{xy} = \frac{\sigma_r x (x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad (6.32)$$

получаем выражение

$$\sum_n \sigma_{xy} = \frac{\sigma_r}{D} \sum_n \frac{x [x^2 - (ny)^2]}{[x^2 + (ny)^2]^2}, \quad (6.33)$$

где суммирование можно заменить интегрированием по длине стенки от  $-L$  до  $+L$  (фиг. 6.8):

$$\sum_n \sigma_{xy} = \frac{\sigma_r}{D} \int_{-L}^{+L} \frac{x [x^2 - (y + \eta)^2]}{[x^2 + (y + \eta)^2]^2} d\eta, \quad (6.34)$$

$$\sum_n \sigma_{xy} = \frac{\sigma_r}{D} \frac{2Lx(x^2 - y^2 + L^2)}{[x^2 + (y + L)^2][x^2 + (y - L)^2]}, \quad (6.35)$$

где  $D = b/(2 \sin \theta/2)$  — расстояние между дислокациями,  $\sigma_r = [b/(2\pi r)]\mu/(1 - \nu)$  — основное напряжение,  $b$  — вектор Бюргера.

Из выражения (6.35) видно, что знак силы определяется числителем (знаменатель положителен при  $y > L$ ) и что границы, разделяющие области притяжения и отталкивания, представляют собой гиперболы с асимптотами  $x = \pm y$ . Таким образом, ясно, что единичные дислокации притягиваются к границе, если они попадают в заштрихованную область на фиг. 6.8, и отталкиваются, если они остаются в пространстве между двумя гиперболоидами вращения. Рост бикристалла, характеризуемый заданной кристаллографической разориентацией, не имел бы места, если бы указанные упорядочивающие силы, приводящие к возникновению дислокационных стенок, были слишком малы, чтобы противостоять силам кристаллографического упорядочения во время образования бикристалла на границе жидкость — твердое тело. По этой же причине невозможен отжиг дислокационных сеток с углами разориентации  $\theta$  большими, чем несколько угловых минут. Если плоскость границы зерен приближается к свободной поверхности, то образуется неполная дислокационная стенка и растяжение решетки может достигать огромных значений, что вызывает появление микротрещин. Поэтому происходит разупорядочение дислокационных сеток, и эти области отличаются от окружающего материала очень высокими константами диффузии и скоплением примесей (фиг. 6.9 и гл. 11, § 4).

Представляет интерес рассмотреть взаимодействие стенки краевых дислокаций с примесным атомом. Сила, действующая в направлении  $x$  на примесный атом в поле напряжений дислокации (фиг. 6.8), определяется выражением [4]

$$F_x = F_0 \sin\left(\frac{2\pi y}{D}\right) \exp\left(-\frac{2\pi x}{D}\right), \quad (6.36)$$

где

$$F_0 = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 r^2 \mu b (1 + \nu) \Delta r}{D^2 (1 - \nu)};$$

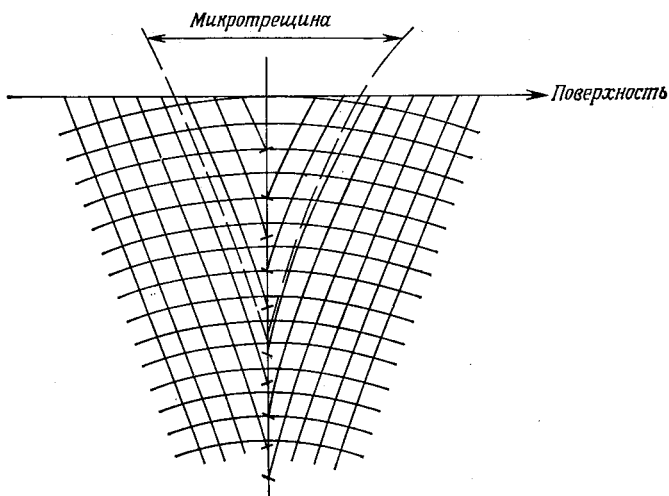
здесь  $D$  — междислокационное расстояние (предполагается, что  $D \ll x$ ),  $\Delta r$  — разность радиусов примесного атома и атома ве-

щества-растворителя,  $r$  — радиус атома вещества-растворителя,  $\mu$  — модуль сдвига,  $b$  — вектор Бюргерса,  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Из выражения (6.36) следует, что сила уменьшается экспоненциально в направлении  $x$  (если  $x \gg D$ ). Аналогичное выражение имеет место и для направления  $y$ :

$$F_y = -F_0 \cos\left(\frac{2\pi y}{D}\right) \exp\left(-\frac{2\pi x}{D}\right). \quad (6.37)$$

Поэтому в первом приближении величина силы не зависит от  $y$  (преобладающую роль играет экспоненциальный множи-



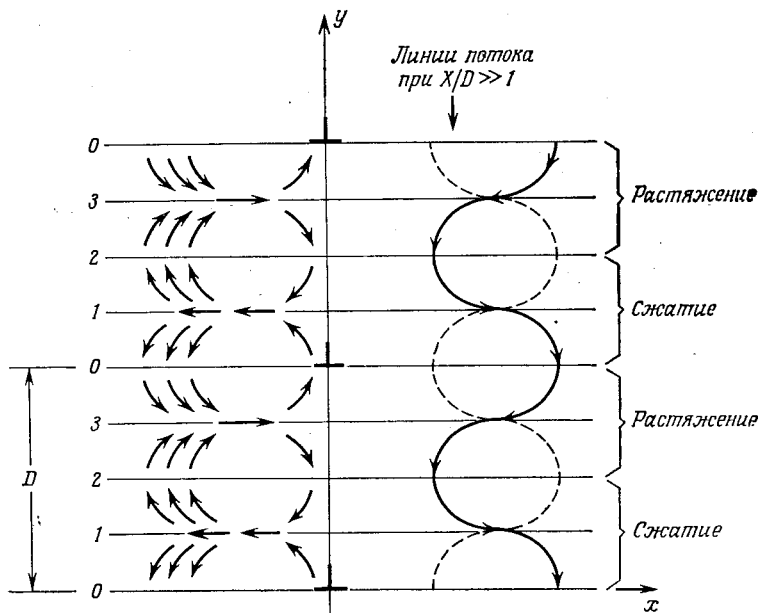
Фиг. 6.9. Растяжение решетки (образование микротрещины) вблизи свободной поверхности, обусловленное полем упругих напряжений границы зерен.

тель). Угол между направлением стенки и направлением силы равен

$$\phi = \frac{2\pi y}{D}. \quad (6.38)$$

Отсюда можно установить направление движения атомов вблизи стенки. Такие линии потока определяют движение внутрь областей растяжения и сжатия или из них в зависимости от отношения  $\Delta r/r$ . Если  $\Delta r/r > 0$  (радиус примесного атома больше радиуса атома вещества-растворителя), то имеет место поток примесных атомов к границе в области растяжения и обратный поток в области сжатия. Для больших междислокационных расстояний  $D$  (угол разориентации  $\theta$  меньше нескольких угловых минут) может преобладать поток к границе в области растяжения. Однако для среднеугловых границ перекрытие этих зон

настолько полное, что линии потока вблизи границы соответствуют волнистым линиям, расположенным вдоль границы (фиг. 6.10). Это происходит тогда, когда  $x$  велико (линии потока расположены на некотором расстоянии от границы) или когда  $D$  мало. Поскольку среднеугловые границы имеют  $D$  порядка постоянной решетки ( $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  см), случай  $x/D \gg 1$  преобладает уже на очень малых расстояниях от линии дислокации



Фиг. 6.10. Линии потока атомов примеси вблизи стенки краевых дислокаций. Атомы увеличенных размеров диффундируют к дислокации ( $\perp$ ) в области растяжения.

или дислокационной плоскости, т. е. на расстояниях порядка  $1/100$  мкм.

Отсюда следует, что во время роста бикристалла от двойной затравки из легированного расплава обогащение примесью на границе не достигает измеримой величины в отличие от случая диффузии по поверхности. Задачи, связанные с диффузией примесей и ее зависимостью от угла разориентации, рассматриваются в гл. 11.

Более подробное исследование полей напряжения вокруг групп дислокации (скоплений винтовых и краевых дислокаций) было проведено Митчелом [6], который показал, что характер распределения полей упругих напряжений хотя и отличается по форме, но в основном подобен такому же распределению, существующему внутри кристалла.

## Задачи

6.1. Определите сложные векторные смещения в случае кубической решетки, которые эквивалентны следующим смещениям:

$$\begin{aligned} &2a[111], \\ &a[010] + a[100], \\ &a[001] + a[100] + a[\bar{1}\bar{1}0]. \end{aligned}$$

6.2. Рассмотрите основное различие между краевой и винтовой дислокациями, исходя из деформации решетки. Покажите, какие следствия имеет различие в направлениях вектора скольжения и вектора Бюргерса (фиг. 6.2).

6.3. Оцените разницу в энергии деформации между краевой и винтовой дислокациями, если вектор Бюргерса  $b = 4 \cdot 10^{-8}$  см, модуль упругости  $\mu = 5 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> и коэффициент Пуассона  $\nu = 0,35$ .

6.4. Объясните влияние микротрещин, образующихся на поверхности раздела дислокационной плоскости, на поля напряжений границы зерен.

6.5. Проанализируйте форму результирующего сдвигового напряжения дислокационной стенки (6.35) для случаев:

а)  $L \ll x$ ,  $L \ll y$ ,  $y < x$ ; б)  $x = y \gg L$ ; в)  $x \gg y \gg L$ .

6.6. Рассмотрите примесную атмосферу вокруг дислокационной стенки для малых и больших междислокационных расстояний  $D$ . Как изменение  $y$  (направления плоскости) зависит от  $x/D$  [см. (6.36) и (6.37)]?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cottrell A. H., Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1953. (Имеется перевод: Коттрелл А. Х., Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургиздат, М., 1968.)
2. Timoshenko S., Goodier J. N., Theory of Elasticity, McGraw-Hill, New York, 1951. (Имеется перевод первого издания: Тимошенко С. П., Теория упругости, ОНТИ, М. — Л., 1937.)
3. Beam W. R., Electronics of Solids, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 553.
4. Amelinckx S., Dekeyser W., The Structure and Properties of Grain Boundaries в книге Solid State Physics, eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic, New York, 1959, p. 362.
5. Mataré H. F., Wegener H. A. R., Zs. Phys., 148, 631 (1957).
6. Mitchell T. E., Phil. Mag., 10, 301 (1964).
- 7\*. Най Дж., Физические свойства кристаллов, изд-во «Мир», М., 1967, стр. 161.
- 8\*. Шокли В., Теория электронных полупроводников, ИЛ, М., 1953, стр. 319.



При рассмотрении влияния нарушений решетки на перенос электронов или тепла (фононов) наибольшее внимание должно быть уделено рассеянию. В чисто механической теории рэлеевского рассеяния некоторое число явлений можно описать, учитывая просто рассеяние фононной волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$  на сфере радиуса  $r$ . Предполагается, что внутри этой сферы относительное изменение плотности равно  $\delta D/D$ , а относительное изменение модуля упругости равно  $\delta G/G$ . В этом случае сечение рассеяния для волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$  определяется выражением [1]

$$Q(k) = \left(\frac{2}{3}r\right)^2 (kr)^4 \pi \left[ \left(\frac{\delta G}{G}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta D}{D}\right)^2 \right]. \quad (7.1)$$

Рассеяние на нейтральных частицах можно оценить более точно, принимая во внимание три возможные моды поляризации фононов. Трудности, возникающие при описании локальных изменений (особенно в трехмерном случае), обусловлены тем, что должны быть известны модуль упругости и его анизотропия. Очевидно, более важными являются электронные эффекты, вызванные нарушениями решетки. Описание посредством потенциала деформации учитывает изменение электронной энергии, обусловленное деформацией решетки  $\delta d_x/d_x$ . Результирующее изменение энергии для одномерного случая имеет вид

$$\delta E_x = \left(\frac{\hbar}{\lambda}\right)^2 \frac{\delta d_x}{m_{\text{эфф}}} = E_{in} \frac{\delta d_x}{d_x}, \quad (7.2)$$

где  $E_{in}$  для малых изменений  $\delta d_x$  можно считать постоянной.

В гл. 6 мы выразили энергию краевой дислокации через деформацию решетки, а следовательно, через соответствующее изменение ширины запрещенной зоны. Это изменение порядка 0,1 эВ для краевой дислокации; для винтовой дислокации оно меньше и составляет приблизительно  $(1 - \nu)$ , или 60% значения для краевой дислокации. Полярное рассеяние, рассмотренное Бруксом и Херрингом и Конвелл и Вейскопфом [1], представляет собой классический случай отклонения движущегося заряда заряженными центрами. Ограничивающие предположения (рас-

смаатриваются только такие носители заряда, которые проходят от заряженных центров на расстояниях, меньших половины среднего междоузельного промежутка) не оказывают существенного влияния на рассчитанное сечение рассеяния или на подвижности. Этот метод применим для случайно расположенных заряженных центров и не годится для дислокационных линий и плоскостей.

Влияние на электронные свойства точечных нарушений, таких, как примеси, вакансии и междоузельные атомы, основано главным образом на эффектах, связанных с наличием результирующего заряда или с перераспределением электронов проводимости, и не затрагивает деформацию решетки. Это хорошо известно из изучения нарушений в металлах (см. [2] и литературу в этой работе).

Применение метода волновых функций Блоха для исследования процессов рассеяния на винтовых и краевых дислокациях позволяет получить уравнение для колебаний электронной плотности; расчеты, основанные на этом уравнении, показывают, что, например, в меди градиент электрического поля, возникающий вокруг дислокаций, на 80% обусловлен перераспределением электрических зарядов. При проведении таких расчетов принимается, что сама дислокация нейтральна, но за счет вызванного ею смещения положительных ионов решетки она создает некоторый возмущающий потенциал. Последнее в свою очередь вызывает перераспределение заселенности свободными электронами, и результирующий потенциал можно рассматривать как самосогласованный (Хартри). Теория возмущений первого порядка построена таким образом, что она не учитывает образования связанных состояний на дислокациях. При этом самосогласованный потенциал дается выражением

$$V(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + V_F(\mathbf{r}) + \sum_n U_n(\mathbf{r}), \quad (7.3)$$

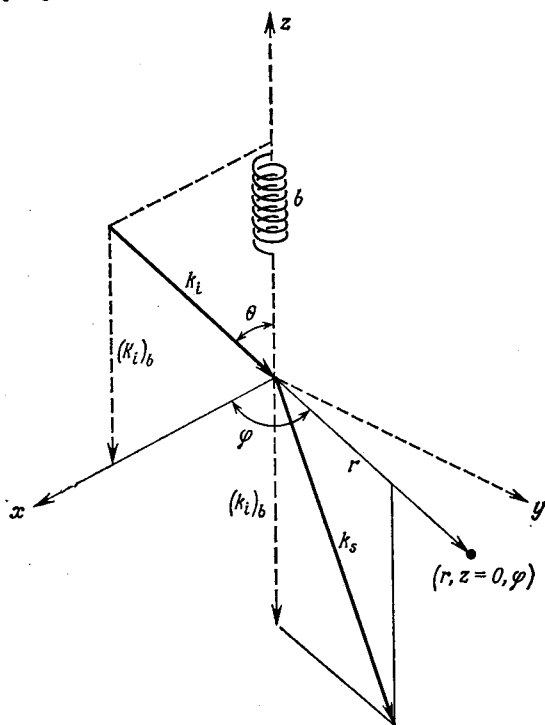
где  $V_0(\mathbf{r})$  — невозмущенный периодический потенциал решетки,  $V_F(\mathbf{r})$  — доля потенциала, обусловленная свободными электронами,  $U_n(\mathbf{r})$  — возмущающий потенциал [3].

Поскольку поле упругих напряжений вокруг краевой дислокации периодически, имеем

$$\left. \begin{matrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{r\theta} \end{matrix} \right\} = \frac{D_e}{r} \left\{ \begin{matrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{matrix} \right\} f(\phi), \quad (7.4)$$

где  $f(\phi) = 1$  для симметричного случая  $\phi = 90^\circ$ ,  $D_e = (b/2\pi)[\mu/(1-\nu)]$ ; для винтовой дислокации  $D_e$  заменяется на  $D_s = (b/2\pi)\mu$  (гл. 6, § 1). Поэтому возмущающий потенциал и зависимость градиента электрического поля от расстояния  $r$  в ангстремах имеет осцилляторный характер (см. [2], фиг. 2).

Модель, используемая для вычисления рассеяния блоховской волны на винтовой дислокации, показана на фиг. 7.1. Винтовая дислокация рассматривается как линейный дефект, а компонента волнового вектора падающего электрона, параллельная вектору Бюргерса  $\mathbf{b}$ , сохраняет свою величину и направление.



Фиг. 7.1. Волновые векторы падающего и рассеянного электронов  $k_i$  и  $k_s$  на винтовой дислокации (линейный дефект).

$(k_i)_b = k_i$ : вектор Бюргерса сохраняется по величине и направлению.

Асимптотическая форма волновой функции, соответствующая рассеянию на таком дефекте, может быть представлена в виде

$$\tilde{\varphi}_{k_i}(\mathbf{r}) = \varphi_{k_i}(\mathbf{r}) + \frac{f(k_i, k_s)}{r^{1/2}} \varphi_{k_s}(\mathbf{r}), \quad (7.5)$$

где

$$|k_i| = |k_s|, \quad (7.6)$$

$f(k_i, k_s)$  — амплитуда рассеяния,  $k_i$  — волновой вектор падающего электрона,  $k_s$  — волновой вектор рассеянного электрона.

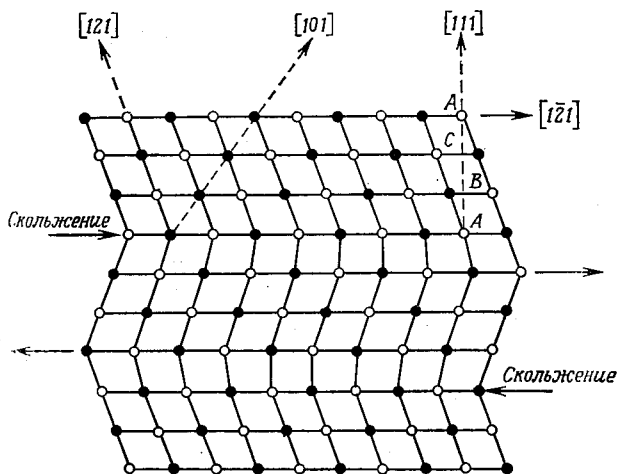
Вычисление рассеяния плоских волн методом возмущающего потенциала позволяет сделать вывод о том, что вблизи дисло-

кации на расстоянии нескольких ангстрем накапливается заряд, что, очевидно, обусловлено строго локализованным характером рассматриваемых линейных нарушений. Таким способом в некоторых работах [1] было рассмотрено влияние дислокаций на электронные волновые функции. Однако Займан считает, что более правильным было бы решение, основанное на учете локальных деформаций, создаваемых дислокациями. Метод потенциалов деформаций в принципе вполне пригоден, так как нет принципиальной разницы между полем деформаций, создаваемым фононом, и полем деформаций статической дислокации. Однако вычисленные сечения рассеяния слишком малы, чтобы их можно было согласовать с экспериментальными значениями градиентов электрического поля, возникающего даже в металлах. Поэтому методы теории возмущения оказываются неэффективными главным образом вследствие предположения о плавном изменении деформации и исключения из рассмотрения электронов, проходящих вблизи ядра дислокации. Однако важные детали оказываются пропущенными вследствие предположения о том, что в металлах дислокационный заряд экранирован электронами проводимости. В диэлектриках и полупроводниках локализованный заряд, очевидно, не экранирован, что приводит к перераспределению зарядов и образованию областей пространственного заряда, оказывающих большое влияние на перенос свободных носителей.

### § 1. Электронные свойства двойниковых границ

Как указано в гл. 3, § 4, идеальная двойниковая конфигурация не создает свободных связей, а вызывает лишь диагональные атомные смещения, сопровождающиеся относительно малой деформацией. Следовательно, чистая двойниковая граница имеет только ограниченную мощность рассеяния и не оказывает значительного влияния на перенос носителей. В полупроводниках совершенная двойниковая граница оказывает лишь косвенное влияние на их свойства посредством создаваемого поля напряжений и неоднородного распределения примесей. Вследствие локального изменения ориентации решетки во время роста кристалла изменяются константы сегрегации примесей. Изменение ориентации решетки на поверхности раздела твердое тело — жидкость создает лишь небольшое изменение распределения примесей и, следовательно, вызывает небольшое изменение концентрации легирующих и остаточных примесей на двойниковой поверхности раздела. Обычно эти эффекты незначительны, если преобладают чисто двойниковые соотношения. Однако если кристалл содержит много двойников, то **им** всегда сопутствуют дефекты упаковки, заканчивающиеся

на частичных дислокациях (вектор Бюргера меньше постоянной решетки). Кроме того, скольжение двойниковых осей во многих случаях может создавать ненасыщенные связи (свободные валентности решетки), которые притягивают свободные электроны и образуют области пространственного заряда. Следовательно, эффект таких нарушений слишком велик, чтобы его можно было рассматривать методами теории возмущений.



Фиг. 7.2. Некогерентный двойник (скользящая двойниковая ось) в гранцентрированной кубической решетке.

Плоскость фигуры  $(\bar{1}01)$ . Двойниковая граница не совпадает с двойниковой плоскостью. Светлые кружки — атомы в плоскости фигуры.

Явления переноса в случае таких *макроскопических* нарушений описываются уравнениями диффузии и сохранения пространственного заряда с учетом этих больших областей нарушений (гл. 8 и 10). В отличие от размеров точечных дефектов или их скоплений, составляющих несколько постоянных решетки, или размеров внутреннего ядра границы зерен (ширина нарушенного слоя приблизительно 20 постоянных решетки, или 100 Å) размеры областей пространственного заряда измеряются тысячами постоянных решетки.

Большой класс важных двойниковых границ составляют *боковые*, или *некогерентные*, двойники, в которых двойниковая и граничная плоскости не совпадают. На фиг. 7.2 показан типичный случай некогерентных двойников. Плоскость фигуры  $(\bar{1}01)$  перпендикулярна дислокации.

Двойникующие дислокации вызывают появление боковых смещений границы двойникования, которая, не будь этого смещения, была бы совершенно когерентной. Такие некогерентные

двойники появляются, как правило, не в одиночку, а целыми группами (как это показано на фиг. 7.2), что приводит к периодическим изменениям деформаций решетки, которые удается непосредственно наблюдать методом двойного лучепреломления. Так если поместить монокристалл кремния, содержащий такую двойниковую прослойку, между двумя кристаллами, поляризующими свет в той инфракрасной области спектра, где кремний прозрачен (длина волны света около 1 мкм), то при



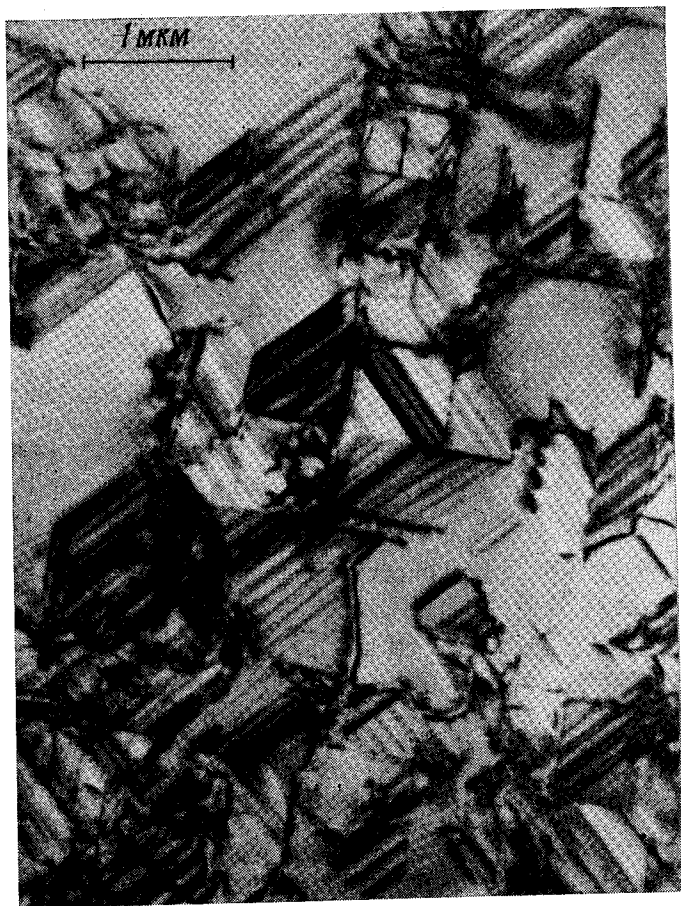
Фиг. 7.3. Двойниковый образец кремния с циклическими двойниками в поляризованном инфракрасном свете.

помощи инфракрасного преобразователя можно обнаружить, какое действие оказывает эта группа двойников на вращение плоскости поляризации падающего светового пучка: на фотографиях наблюдаются чередующиеся светлые и темные полосы; если подвергнуть кристалл кремния действию внешнего давления, то произойдет смещение полос, т. е. на месте светлых полос окажутся темные и наоборот (фиг. 7.3).

Весьма сложные двойниковые конфигурации высшего порядка, главным образом в кремнии, были рассмотрены Коном [4, 5] (см. также гл. 3, § 4). Он показал, что боковые двойниковые границы проявляют тенденцию самопроизвольно ориентироваться вдоль рядов узлов решетки, которые совпадают с узлами той сверхрешетки, которую можно выделить, учитывая только двойникование первого порядка. При этом имеются изменения в положении ближайших соседей в точках  $a'$  (фиг. 3.10), а в точках  $b$  две связи сливаются в одну. Например, в двойниковом контакте второго порядка  $[221]-[221]$

(фиг. 3.11) связи в положении  $d$  оказываются повернутыми. Все эти изменения создают деформации, и если не образуется более сильных неоднородностей (например, межзеренных границ), то именно двойник поглощает весь избыток энергии при кристаллизации.

Следовательно, боковые двойниковые границы оказывают влияние на структурно-чувствительные параметры, такие, как подвижность и время жизни. Большие области пространственного заряда, обусловленные  $p$ — $n$ -переходами, менее подвержены влиянию двойников, и хорошо известно, что монокристалл с за-



Фиг. 7.4. Двойники и дефекты упаковки в кремнии, выращенном на сапфировой подложке.

метным числом двойниковых границ может, тем не менее, рассматриваться как электрически «хороший» материал. Это означает, что на таком материале может быть обеспечена определенная воспроизводимость, например, при изготовлении из него диодных матриц. Например, при химическом осаждении кремния из паровой фазы на сапфировой подложке (фиг. 7.4) возникают в большом количестве двойники, но их присутствие не препятствует изготовлению воспроизводимых диодов. Из такого материала могут быть также изготовлены полевые структуры металл — окисел — полупроводник с умеренной эффективностью.

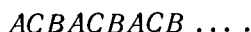
Но при создании надежных и воспроизводимых приборов с гарантированным процентом выхода годных не следует использовать такой материал. Это связано с влиянием дефектов на свойства  $p-n$ -переходов при приложении к ним электрического напряжения смещения, а также с возможным локальным нагревом, вызванным локальными полями упругих напряжений, который приводит к необратимым изменениям  $p-n$ -перехода. В общем случае трудно надежно разделить реальные двойниковые границы от границ зерен. Часто начинающая расти межзеренная граница вскоре превращается в идеальную двойниковую границу. На такой границе обнаруживается локальный скачок или незначительный максимум сопротивления и фото-э. д. с., обусловленный градиентом концентрации примеси (фиг. 7.5). Такая ситуация весьма обычна для кремния при росте кристалла в направлении  $[111]$ . Как показано на фиг. 3.12, при определенных углах разориентации отдельных кристаллов наблюдаются пики малой энергии. Эта тенденция во многих случаях исключает четкое разделение границ зерен и двойниковых границ [6].

Пренебрежимо малая энергия границы, слабый фотоэффект и отсутствие заметного пространственного заряда являются скорее признаками того, что это двойниковая граница, а не обычная межзеренная граница, электронные свойства которой изменены вследствие сегрегации примесей (например, кислорода) [6]. При образовании свободных связей влияние на электронные свойства так разнообразно, что оно проявляется независимо от того, имеются или нет посторонние примеси в решетке. Эти вопросы рассматриваются в гл. 8—10.

Как видно из фиг. 7.2, ступеньки на когерентной двойниковой границе подобны частичным дислокациям (Шокли). Дефекты упаковки, которые оканчиваются внутри кристалла на частичных дислокациях, могут быть приняты за однослойный двойник. Если рассматривать гранецентрированную кубическую (г. ц. к.) решетку, то совершенная структура определяется



последовательностью атомных слоев



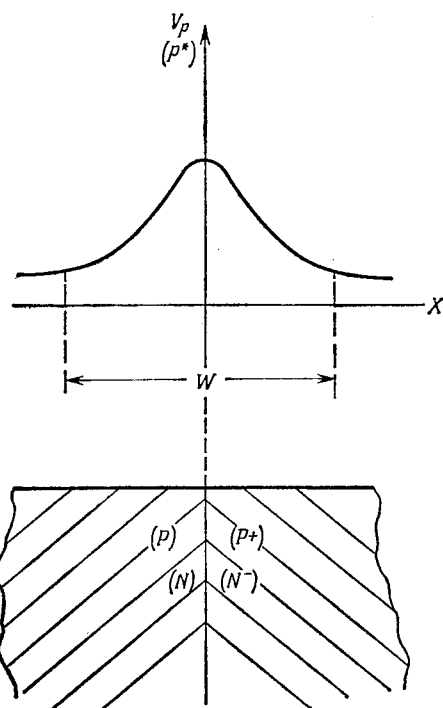
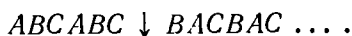
Частичная дислокация, как показано на фиг. 7.6, а возникает в результате разрыва последовательности:



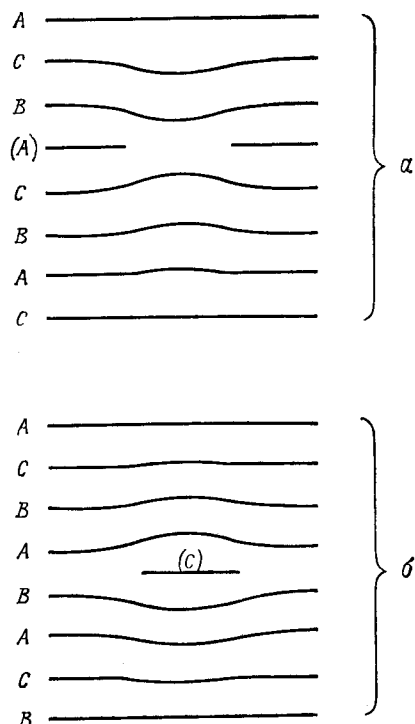
Исключение полоски А приводит к возникновению дефекта, имеющего вектор Бюргерса, меньший, чем  $a$  (постоянная решетки); появление частичной дислокации, как показано на фиг. 7.6, б, приводит к следующему нарушению последовательности:



тогда как циклическое изменение порядка упаковки является чистым двойником:



Фиг. 7.5. Изменение фото-э. д. с. и удельного сопротивления на идеальной двойниковой границе.



Фиг. 7.6. Частичные дислокации (а —  $ACB \downarrow CBACB \dots$ , б —  $ACBA \downarrow BACB \dots$ ).

При рассмотрении волновых функций Блоха вблизи дефекта можно использовать метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) или метод присоединенных плоских волн (ППВ), в которых линейная комбинация сумм волновых функций Блоха аппроксимирует эффект ионных ядер и накладывается на плоскую волну  $\exp(ik \cdot r)$ :

$$\psi_k = \exp(ik \cdot r) \left\{ 1 + \sum_{g \neq 0} A_g e^{ig \cdot r} \right\}. \quad (7.7)$$

Если предположить, что дефект упаковки начинается и заканчивается не на атомных центрах, а в междоузлиях, его можно рассматривать как некоторую переходную область, где встречаются проходящая и отраженные волны Блоха. На другой стороне дефекта имеем

$$\psi'_k = \exp[ik(R + r)] \left\{ 1 + \sum_{g \neq 0} A_g e^{ig(R+r)} \right\}. \quad (7.8)$$

Коэффициент отражения содержит сумму членов вида [1]

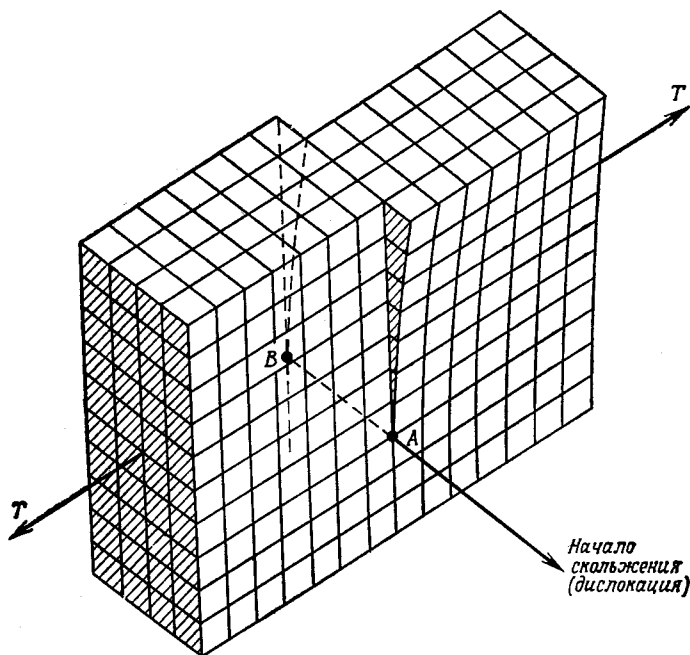
$$|A_g|^2 \sin^2\left(\frac{g \cdot R}{2}\right).$$

Эти эффекты относительно малы (коэффициент отражения порядка нескольких процентов); главный эффект в полупроводниках обусловлен деформацией решетки и изменением ширины запрещенной зоны, что непосредственно влияет на подвижность носителей. Если в материале, таком, как тонкие пленки кремния на сапфировой (фиг. 7.4) или иной подложке, обнаружены сложные двойники, то ясно, что различие в коэффициентах расширения вызывает скольжение решетки при остывании. Таким путем в материале снимаются напряжения. Но часто первоначальные двойники бывают высокоэнергетического типа с частичными дислокациями и боковыми соединительными плоскостями второго порядка. Такие двойники представляют собой локализованные деформированные области, вызывающие сильное рассеяние, а в случае нарушенных связей образующие пространственный заряд. На фиг. 7.4 показан типичный снимок кристалла кремния на сапфировой подложке, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии [7].

В заключение мы можем считать установленным, что идеальный двойник не вызывает измеримых изменений в приборах, использующих диодные  $p-n$ -переходы, или в униполярных приборах. Появление изменений характеристик может быть легко связано с более грубыми дефектами или с наличием нарушенных связей. В этом случае, как показано в § 3—6 данной главы, следует ожидать значительных эффектов.

## § 2. Винтовые дислокации

Как мы видели в гл. 3, § 3, винтовые дислокации подобны двойникам, поскольку при их возникновении не появляются нарушенные связи. Спиральный виток, образуемый при росте винтовой дислокации, считается ступенькой роста, обеспечивающей процесс роста при наименьшей энергии. Франк указал, что в этом случае двумерное образование зародышей более не является необходимым, так как «спиральная лестница» постоянно воссоздает молекулярные террасы, на которых может продолжаться рост при малых энергиях (фиг. 3.7 и 3.8). Спирали роста наблюдаются в подавляющем большинстве процессов роста кристаллов. В винтовой дислокации деформация главным образом чисто сдвиговая, следовательно, атомы могут быть представлены недеформированными кубиками, сдвинутыми один относительно другого. Однако полная деформация больше, чем в случае бокового смещения, подобного тому, которое происходит при двойниковании. Два затравочных кристалла, скрученные таким образом, чтобы вектор скольжения совпадал с вектором трансляции решетки, образуют винтовую границу

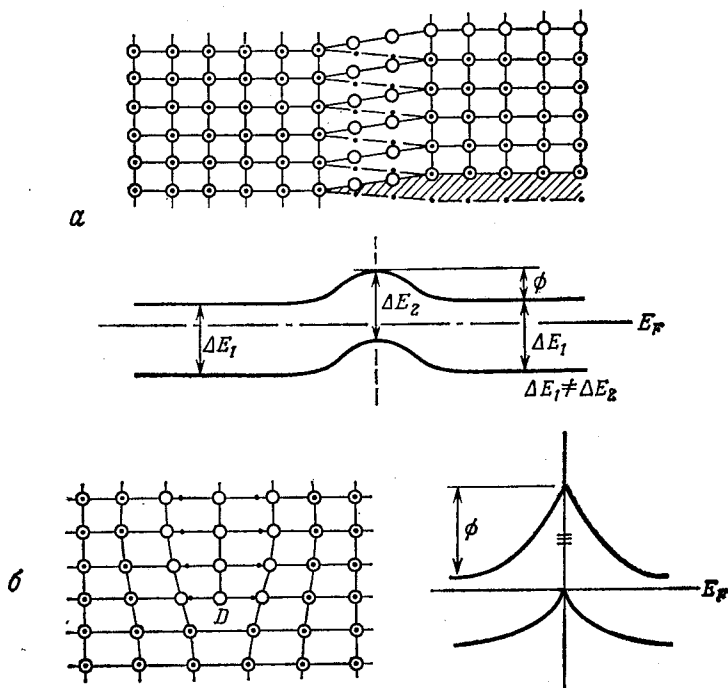


Фиг. 7.7. Два скрученных кристалла с вектором скольжения, равным вектору трансляции решетки ( $T$  — ось кручения).

(фиг. 7.7). Поскольку энергия винтовой дислокации только в  $(1 - \nu)$  раз меньше энергии краевой дислокации ( $\nu$  — коэффициент Пуассона), нарушения решетки, вызываемые деформацией, подобны для обоих видов дислокаций. Однако идеальная винтовая дислокация не дает нарушенных связей с их акцепторными (донорными) уровнями и образованием пространственного заряда.

На фиг. 7.8, а показана модель идеальной винтовой дислокации и ее электронная зонная структура. На фиг. 7.8, б для сравнения показана нарушенная винтовая, или изогнутая, дислокация, которая не лежит в одной плоскости, параллельной вектору скольжения. В этом случае границей поверхности скольжения является краевая дислокация.

Здесь зонная структура должна быть согласована с внутризонными уровнями и большим пространственным зарядом, окружающим поверхность скольжения, как это имеет место в случае рядов краевых дислокаций. Эксперименты с бикристаллами,



Фиг. 7.8. Модель идеальной винтовой дислокации и ее зонная структура (а) и нарушенная винтовая дислокация (б), которая не лежит в одной плоскости, параллельной вектору скольжения.

$\phi$  — высота барьера,  $E_F$  — уровень Ферми.

выращенными методом двойной затравки, показывают, что винтовые дислокации, образуемые скрученной затравкой, имеют электрические свойства, подобные тем, которыми обладают ряды краевых дислокаций. Это обусловлено тем, что в большинстве случаев скольжение не ограничивается одной атомной плоскостью. Поскольку скольжение происходит преимущественно на кристаллографических плоскостях с плотной упаковкой, рост винтовых дислокаций от скрученных затравок подвергается действию сил, которые стремятся отклонить плоскость скольжения в положения с меньшей энергией, образуя при этом краевые дислокации. Поэтому редко удается изучать винтовые дислокации в чистом виде, как это возможно для двойников. Следовательно, основываясь на данных об электронных свойствах, мы должны принять модель винтовой дислокации, показанную на фиг. 7.8, б.

Таким образом, если методом фотоэлектрической инжекции, зондовым методом, электронной инжекцией или другим способом обнаружен заметный пространственный заряд, то характерные электронные свойства будут одинаковыми для краевой и винтовой дислокаций. При отсутствии явлений, характеризующихся пространственным зарядом, создаваемым чередованием тонких слоев типа  $p-n-p$  или  $n-p-n$ , свойства винтовых дислокаций аналогичны свойствам двойниковых границ (§ 1 данной главы).

### § 3. Краевые дислокации

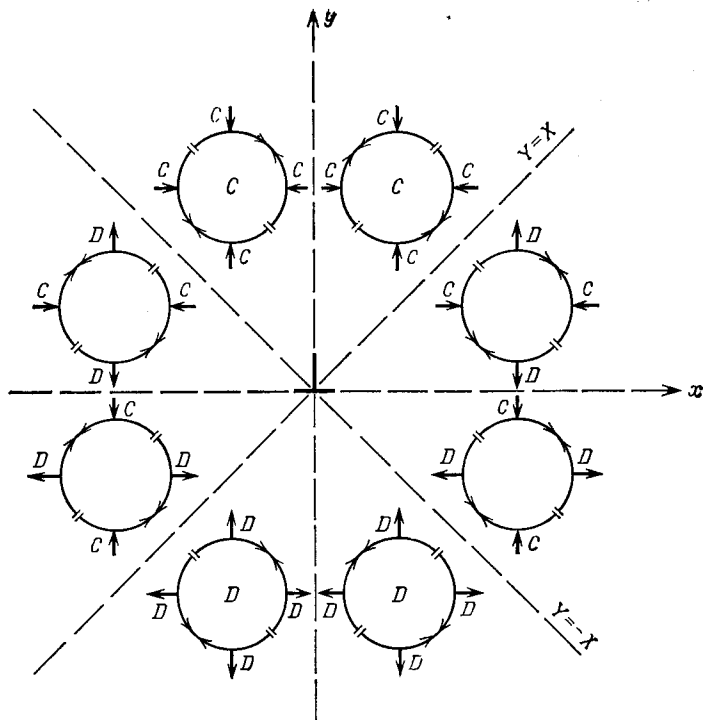
Как мы установили в гл. 3, § 1 и 5, краевые дислокации вызывают следующие нарушения решетки:

1. Локальные поля упругих напряжений вокруг таких дислокаций.

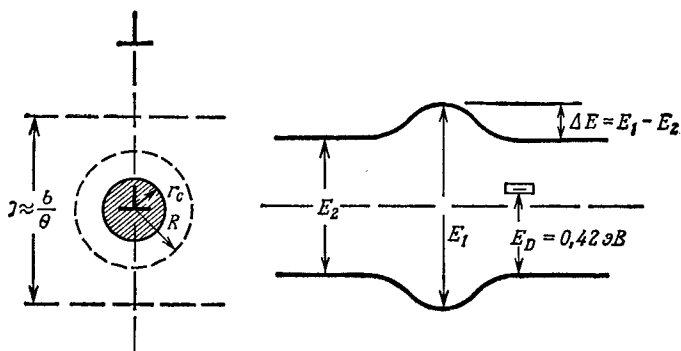
2. Нарушенные или ненасыщенные связи и обусловленные ими пространственные заряды и уровни энергии.

3. Области пространственного заряда, которые сразу образуются в полупроводниках и окружают дислокацию в виде трубки пространственного заряда.

В кристалле с изотропными упругими свойствами краевая дислокация вызывает резкое нарушение распределения локальных напряжений, которое изменяется от чистого сжатия до чистого растяжения вдоль дополнительной полуплоскости (фиг. 7.9). Это приводит к изменению ширины запрещенной зоны полупроводника вследствие локального увеличения сжатия в выражении для потенциала деформации (к уширению зоны для германия). Другой эффект обусловлен свободными или ненасыщенными связями и появлением соответствующего уровня энергии в запрещенной зоне, обычно акцепторного типа (фиг. 7.10 и 7.11). В результате зонная структура вблизи дислокации крайне усложнена. Если расстояние между отдель-

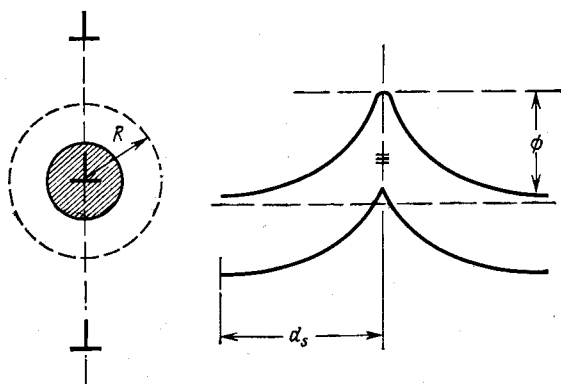


Фиг. 7.9. Локальное поле упругих напряжений вокруг краевой дислокации (для примесного атома).  
 $C$ —сжатие,  $D$ —растяжение.



Фиг. 7.10. Электронные уровни энергии краевой дислокации и зонная структура.

ными дислокациями больше постоянной решетки, то имеет место попеременное расширение и сужение запрещенной зоны. Это можно видеть на фиг. 7.12, где первоначальная запрещенная зона шириной  $E$  изменяется на величину  $\Delta E$  под действием только одного сжатия. Наложение действия близко расположенной зоны растяжения уменьшает это изменение до величины  $\Delta E'_1$  на стороне растяжения или приблизительно до  $\Delta E'_1/2$  для



Фиг. 7.11. Барьерный слой дислокации и созданный ею пространственный заряд.

всей структуры. Поскольку  $\Delta E'_1 \approx \Delta E/2$ , в результате получаем эффективную ширину запрещенной зоны (фиг. 7.12)

$$E_{\text{эфф}} \approx E + \frac{2 \Delta E'_1}{2},$$

или

$$E_{\text{эфф}} \approx E + \Delta E'_1 \approx E + \frac{\Delta E}{2}.$$

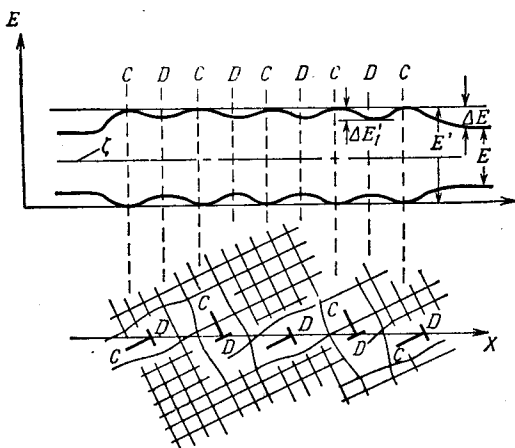
На основании данных, полученных из экспериментов по электронной инжекции и оптических измерений, доказано, что такое возрастание ширины запрещенной зоны существует также на границах зерен, что будет рассмотрено ниже.

Влияние результирующего давления на зонную структуру материала становится довольно сложным, если рассматривать полную зонную структуру в зоне Бриллюэна вдоль направления

$$k[111] \rightarrow k=0 \rightarrow k[100].$$

Изменения свойств, обусловленные давлением, проявляются главным образом в случае использования оптических свойств полупроводников. Например, для границы зерен материал под давлением расположен только в тонком слое (толщиной несколько сотен ангстрем) и образует ядро области дырочной

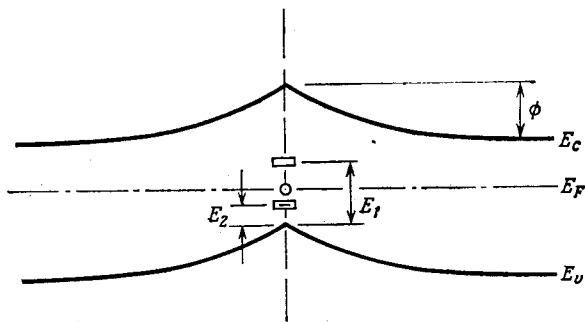
проводимости, хотя примыкающий материал имеет электронную проводимость. Таким образом, слой пространственного заряда, который оптически активирован, охватывает обе области



Фиг. 7.12. Зонная структура границы зерен с учетом влияния сжатия и растяжения на ширину запрещенной зоны ( $E$  — энергия электрона).

зонной структуры и делает возможными новые переходы. Мы изучим этот вопрос в гл. 10, § 7.

Рассматривая краевую дислокацию более подробно, мы заключаем, что неспаренный электрон, представляющий собой



Фиг. 7.13. Пустые и заполненные уровни ненасыщенных связей.

один из четырех валентных электронов, например в германии, имеет малую вероятность выброса в зону проводимости и поэтому не может являться донорным центром. Если уровень энергии  $E_1$  неспаренного электрона расположен выше края валентной зоны  $E_v$  (фиг. 7.13), то энергия, требуемая для его перехода в зону проводимости, равна  $E_c - E_1$ . Однако в большинстве



случаев неспаренный электрон притягивает к себе свободный электрон, понижая энергию до значения  $E_2$ , расположенного ближе к валентной зоне и ниже уровня Ферми  $E_F$ . Его энергия может быть еще более понижена захватом еще одного свободного электрона. Но в этом случае он скорее соответствует *cis*-донору<sup>1)</sup> (см. [9] и фиг. 2.8).

Такое расположение уровней, наиболее вероятное в кристаллах с широкой запрещенной зоной, было обнаружено в кремнии. Здесь и дальше термин «незаполненное состояние» применим только к дислокационной линии с одним неспаренным электроном (активным акцептором), а «заполненное состояние» означает, что такой электрон захватил (присоединил) другой свободный электрон и понизил свою энергию.

Дислокации следует рассматривать, как повторяющиеся линейные дефекты в отличие от точечных дефектов. Плотность таких линейных дефектов выражается через плотность потока или число пересечений  $N$  на единицу поверхности, перпендикулярной его направлению. Если  $c$  — расстояние между ненасыщенными связями, то объемная плотность состояний  $N_s = N/c$ . Не все возможные состояния заполнены свободными электронами с уровнем энергии  $E_2$  (фиг. 7.13). Можно определить степень заполнения

$$f = \frac{c}{a},$$

где  $a$  — промежуток между заполненными состояниями ( $1/a$  — плотность добавочных электронов на единицу длины дислокации). Степень заполнения определяется функцией распределения Ферми [10]

$$f = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_2 - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (7.9)$$

Расстояние  $c$  может изменяться в зависимости от направления скольжения. Угол  $\alpha$  между линией дислокации и ее вектором Бюргерса определяет  $c$ , так как

$$c = \frac{b}{\sin \alpha}.$$

При  $\alpha = 0$  ненасыщенные связи отсутствуют;  $c = \infty$  (винтовая дислокация), а для  $\alpha = 90^\circ$  расстояние  $c$  минимально. Для 60-градусной дислокации (фиг. 2.2)  $c = d$  ( $d$  — межатомное расстояние в решетке); здесь и дальше  $d = b$ , т. е. равно вектору Бюргерса, и, следовательно, для 60-градусной дислокации

$$c \sin \alpha = b \sin 60^\circ. \quad (7.10)$$

<sup>1)</sup> Согласно терминологии Шоттки [21\*], приставка *cis* означает, что уровень энергии лежит в нижней половине запрещенной зоны. — *Прим. перев.*

Для чистой краевой дислокации ( $\alpha = 90^\circ$ )

$$c = 0,866b,$$

т. е. немного меньше межатомного расстояния.

Вообще говоря, не совсем правильно вводить объемную плотность дислокаций, если они проявляются в форме линий или границ зерен, в силу их одномерного или двумерного характера. Это справедливо для больших кристаллических областей, изогнутых или наклоненных одна относительно другой. В этом случае поверхностная плотность дислокаций порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Это соответствует объемной плотности  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Например, если мы примем, что объемная плотность дислокаций равна концентрации примеси  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, то угол между вектором скольжения и дислокационной линией будет очень малым. Из (7.10) имеем

$$\alpha \approx \frac{b}{c}.$$

При  $b = 5 \text{ \AA}$  и  $c = \sqrt[3]{10^{-15}} = 10^{-5}$  см угол  $\alpha$  порядка  $10^{-3}$  радиан. В этом случае дислокация почти полностью винтовая. Чаще две кристаллические области расположены одна относительно другой под очень малым углом  $\theta$ . В этом случае расстояние между дислокациями (фиг. 3.5)

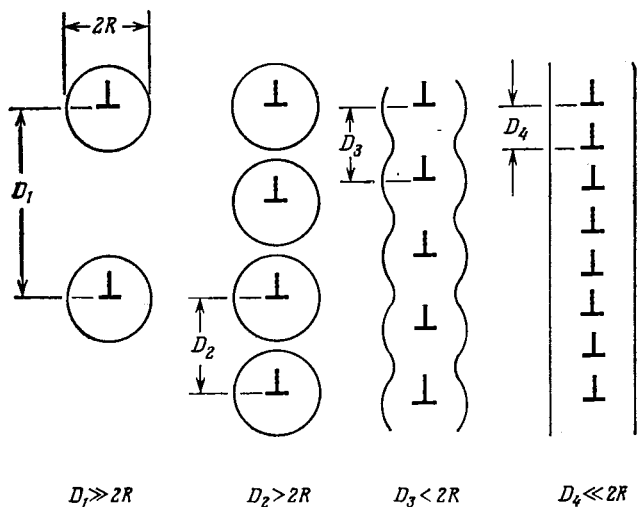
$$D = \frac{b}{2 \sin \theta/2},$$

что соответствует углам наклона в несколько угловых секунд для расстояний  $D$  в несколько микрометров. Протяженность области пространственного заряда вокруг дислокации порядка нескольких микрометров и зависит от легирования — для слаболегированного кристалла она может достигать 100 мкм; поэтому такие дислокационные трубки полностью перекрываются и образуют когерентные дырочные слои ( $p$ -типа) высокой проводимости (гл. 8).

При наложении поперечного электрического поля дислокационная трубка захватывает больше свободных электронов и оценка плотности дислокаций посредством распределения Ферми (7.9) становится несправедливой, так как при этом кулоновские силы отталкивания конкурируют с перекрытием волновых функций, что приводит к размазыванию линейного заряда. Это было впервые установлено посредством зондовых измерений Хогартом и др. [11], которые измеряли толщину слоев локализованного пространственного заряда вокруг отдельных дислокаций и получили значения в области от 10 до 100 мкм, что находится в хорошем согласии с более поздними экспериментами (§ 4 данной главы и гл. 8, § 3).

#### § 4. Малоугловые линейризованные границы и границы зерен

Определение этих видов нарушений решетки, в которых основным компонентом являются краевые дислокации, основано на величине междислокационного расстояния  $D$ , как это было показано в гл. 3, § 2 и на фиг. 3.6. Изолированные дислокационные линии встречаются редко, так как в большинстве слу-



Фиг. 7.14. Перекрывание цилиндров пространственного заряда при уменьшении междислокационного промежутка.

чаев только в трехмерных областях кристалла могут содержаться заряженные плоскости (двумерные образования), созданные из линейных зарядов. Если угол наклона  $\theta$  очень мал и, следовательно,  $D$  очень велико, то боковое перекрывание зон сжатия и растяжения мало; поэтому малы стабилизирующие силы и имеет место сопутствующее им отклонение дислокаций от прямолинейности. В случае линейризованных границ отклонение от прямой линейности происходит во всех направлениях, так как незначительные препятствия, подобные точечным дефектам, могут вызывать отклонение от первоначальной прямолинейной модели.

В случае средне- и большеугловых границ энергия так велика, что имеется резко выраженная тенденция к прямолинейному и плоскостному росту и такие границы отталкивают от себя растущие линейризованные границы (гл. 6, § 2). Можно рассматривать различные диапазоны значений  $D$  и  $\theta$  (фиг. 7.14). Когда  $D$  уменьшается по отношению к радиусу  $R$  трубки про-

пространственного заряда, создаваемого единичной дислокационной линией, отдельные трубки перекрываются и в конце концов образуют двумерную границу внутри кристалла. Возрастание длины экранирования ограничено радиусом  $R$  отдельной трубки пространственного заряда. Когда расстояние между оборванными связями уменьшается, соответствующие акцепторные уровни в запрещенной зоне поднимаются, приближаясь к уровню Ферми. Создается пик валентной зоны, вершина которого выше уровня Ферми, и, таким образом, образуется канал с выроджденной дырочной проводимостью. Дальнейшее возрастание  $\theta$  (или уменьшение  $D$ ) приводит к появлению слоев больших поперечных размеров с высокой концентрацией дефектов, в которых образуются микротрещины в поликристаллическом материале.

Если считать, что первоначальная плотность доноров в материале равна  $N_d - N_a$ , то отрицательно заряженная линия акцепторов отталкивает свободные электроны и образует положительный заряд, усредненное значение которого в единице объема равно

$$e(N_d - N_a).$$

Вокруг дислокации можно построить цилиндр радиуса  $R$ , который определяется из условия равенства положительного заряда цилиндра отрицательному линейному заряду дислокации:

$$e\pi R^2(N_d - N_a) = \frac{ef}{c} = \frac{e}{a}. \quad (7.11)$$

Это приводит к выражению для радиуса цилиндрического пространственного заряда

$$R = [a\pi(N_d - N_a)]^{-1/2}, \quad (7.12)$$

или

$$R = \left[ \frac{f}{c} \frac{1}{\pi(N_d - N_a)} \right]^{1/2}, \quad (7.13)$$

где  $f$  — степень заполнения,  $1/c$  — плотность ненасыщенных связей. Внутри области пространственного заряда примеси, по-видимому, всегда ионизованы, хотя в остальном объеме образца примеси «вымораживаются» (доноры становятся нейтральными) при понижении температуры. Градиент концентрации примесей в трубке или в слое пространственного заряда уменьшается при повышении температуры. Полная плотность заряда  $\rho$  в полупроводнике определяется выражением

$$\rho = e(N_d - N_a + p - n), \quad (7.14)$$

где  $p$  и  $n$  — концентрации свободных дырок и электронов. В интервале нормальных температур и при умеренном легировании

(не приводящем к вырождению) мы пренебрегаем вкладом свободных носителей в пространственный заряд. При более высоких температурах градиент плотности пространственного заряда уменьшается до тех пор, пока не становится размазанным по широкой области и не исчезает. Подстановка функции распределения Ферми в (7.12) или (7.13) приводит к выражению

$$R = \left( \frac{\left\{ 1 + \exp \left[ \frac{E_2 - E_F}{kT} \right] \right\}^{-1}}{c\pi (N_d - N_a)} \right)^{1/2}. \quad (7.15)$$

Типичные значения для германия  $n$ -типа  $N_d - N_a = 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $f \approx 0,5$  (уровень энергии дислокации ниже уровня Ферми) дают при  $c = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

$$R \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ см (1-10 мкм)}.$$

Рид показал, что значение  $f$  отличается от значения, определяемого статистикой Ферми, так как заселенность линии близко расположенных акцепторных центров не подчиняется статистике Ферми. Ниже мы увидим, что действительно такой линейный заряд может принимать большое число добавочных зарядов при наложении электрического напряжения смещения и что в этой ситуации имеет место другой закон распределения заряда. Если оценить полное возрастание свободной энергии, то главный вклад вносит электростатическая энергия дополнительного электрона  $E_s(f)$ , так как полное увеличение энергии

$$E(f) = E_s(f) + E_2 - E_F. \quad (7.16)$$

Здесь  $E_s$  — работа, затраченная электроном на образование пространственного заряда в электрически нейтральном материале:

$$E_s = E_e + E_c + E_{ce} + E_{ec}, \quad (7.17)$$

где  $E_e$  — энергия взаимодействия на один электрон

$$E_e = \frac{1}{2} e\phi_{e0},$$

$$\phi_{e0} = \frac{2e}{ka} \sum_{n=1}^{n=N/2} \frac{1}{n} \quad (7.18)$$

есть потенциал электрического поля, образованного остальными  $n$  электронами в точке расположения данного электрона ( $k$  — диэлектрическая проницаемость);  $E_c$  — энергия положительного пространственного заряда:

$$E_c = \frac{a}{2} \int_0^R \rho \phi_c(r) 2\pi r dr, \quad (7.19)$$

где потенциал пространственного заряда  $\phi_c$  может быть найден путем интегрирования уравнения Пуассона в виде

$$\phi_c(r) = \frac{\pi\rho}{k} (R_0^2 - r^2) \quad (7.20)$$

[ $\rho = e(N_d - N_a)$  — плотность заряда];  $E_{ce}$  и  $E_{ec}$  — энергии взаимодействия электронов и положительного пространственного заряда, которые можно считать равными:

$$E_{ce} = E_{ec} = \int_r \int_z \frac{1}{2} \rho \phi_e(r, z) dr dz. \quad (7.21)$$

Рид [10] оценил выражение для  $E_s$ , используя (7.18), (7.19) и (7.21), и получил

$$E_s = \frac{e^2}{ka} \left( \ln \frac{R}{a} - 0,866 \right). \quad (7.22)$$

Учитывая соотношение (7.12) и формулу для энергии взаимодействия

$$E_0 = \frac{e^2}{kc} \quad (7.23)$$

и определяя функцию распределения  $f_c$  для случая  $f = f_c$  при  $R = a$ , т. е.

$$f_c = c [\pi (N_d - N_a)]^{1/3}, \quad (7.24)$$

а также используя (7.13), получаем

$$\frac{f}{f_c} = \pi^{2/3} R^2 (N_d - N_a)^{2/3}, \quad (7.25)$$

или

$$\frac{3}{2} \ln \frac{f}{f_c} = \ln [\pi R^3 (N_d - N_a)], \quad (7.26)$$

откуда при  $R/a = \pi R^3 (N_d - N_a)$ , согласно (7.13), имеем

$$\frac{3}{2} \ln \frac{f}{f_c} = \ln \frac{R}{a}, \quad (7.27)$$

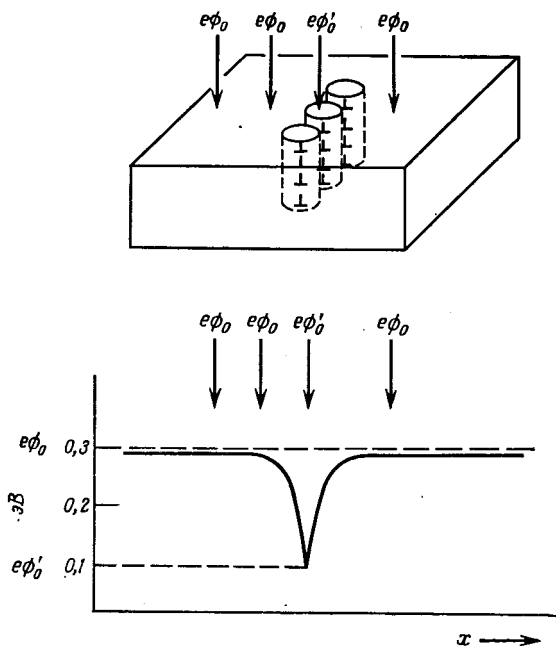
и окончательно

$$E_s = f E_0 \left( \frac{3}{2} \ln \frac{f}{f_c} - 0,866 \right). \quad (7.28)$$

Формула (7.28) определяет работу образования пространственного заряда в нейтральном материале, отнесенную к одному дополнительному электрону. Чтобы найти потенциал поля, создаваемого всеми остальными электронами линейного заряда и положительным пространственным зарядом в точке расположения данного электрона, вычислим полный потенциал

$$\phi_0 = \phi_{e0} + \phi_c, \quad (7.29)$$

где  $\phi_{e0}$  — потенциал, обусловленный остальными электронами,  $\phi_c$  — потенциал, обусловленный пространственным зарядом



Фиг. 7.15. Понижение поверхностного контактного потенциала на линии дислокации.

ионизованной примеси. Вычисляя  $\phi_{e0}$  по формуле (7.18), получаем

$$\phi_{e0} = -\frac{2e}{ka} \left( \ln \frac{N}{2} + 0,577 \right), \quad (7.30)$$

где 0,577 — постоянная Эйлера, и используя (7.20), приходим к выражению для потенциала  $\phi_0$

$$\phi_0 = -\frac{e}{kc} f \left( 3 \ln \frac{f}{f_c} - 1,232 \right), \quad (7.31)$$

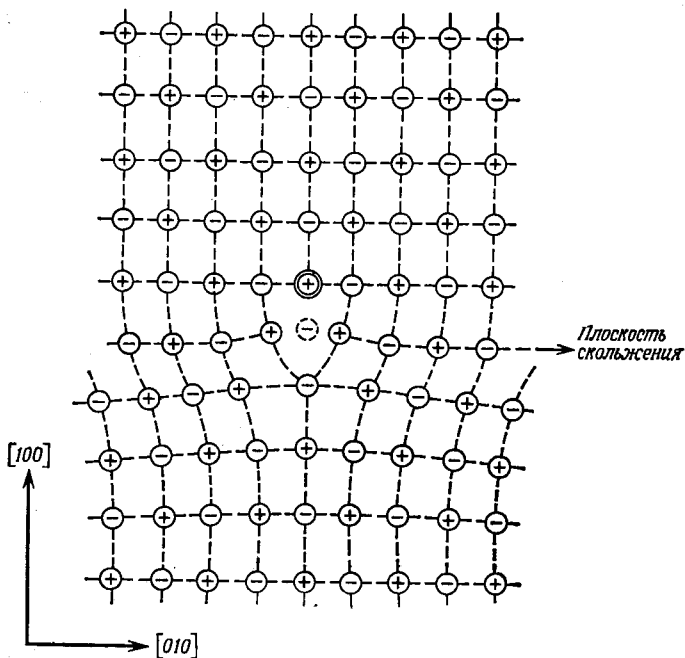
полученному Ридом. Это выражение объясняет возрастание потенциала на линии дислокации и количественно дает увеличение потенциала на поверхности полупроводника в местах расположения линейаризованной границы или границы зерен. Учитывая (7.23), можно написать

$$|e\phi_0| = E_0 f \left( 3 \ln \frac{f}{f_c} - 1,232 \right), \quad (7.32)$$

где величина барьера  $e\phi_0$  выражена в электронвольтах. Однако измерения поверхностного контактного потенциала показали, что не только не имеет места предполагаемое возрастание работы выхода на дислокации, но, наоборот, наблюдается уменьшение работы выхода [12]. Действительно, линейный заряд является областью повышенной проводимости, и контактный потенциал понижается от поверхности внутрь образца, если дислокация перпендикулярна, а не параллельна свободной поверхности [9, 13] (гл. 8). Такое положение схематически изображено на фиг. 7.15. В месте расположения дислокаций контактный потенциал  $e\phi_0$  заметно понижается до значения  $e\phi'_0$  [12].

### § 5. Зависимость дислокационной структуры от типа основной решетки

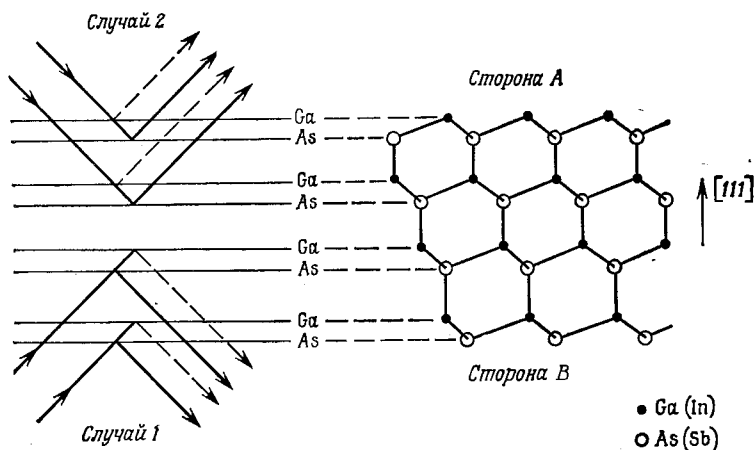
В ионных кристаллах основные свойства дислокаций не отличаются от рассмотренных выше. Механические свойства очень похожи, за исключением незначительных изменений, обусловленных действием кулоновских сил, которые проявляются в тех случаях, когда существенную роль играют деформации решетки,



Фиг. 7.16. Ионная решетка типа NaCl с краевой дислокацией (вектор Бюргерса  $\frac{1}{2}a$  [010]).



например в случае краевой дислокации в направлении  $[010]$  (фиг. 7.16). Механическая деформация на конце дополнительной полуплоскости, которая заканчивается положительным зарядом, приводит к равновесию между кулоновскими силами отталкивания положительных зарядов и силами растяжения решетки.



Фиг. 7.17. Корреляция дифракции рентгеновских лучей в направлениях  $[111]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  и структуры слоев сложного кристалла соединения  $A^{III}B^V$ .

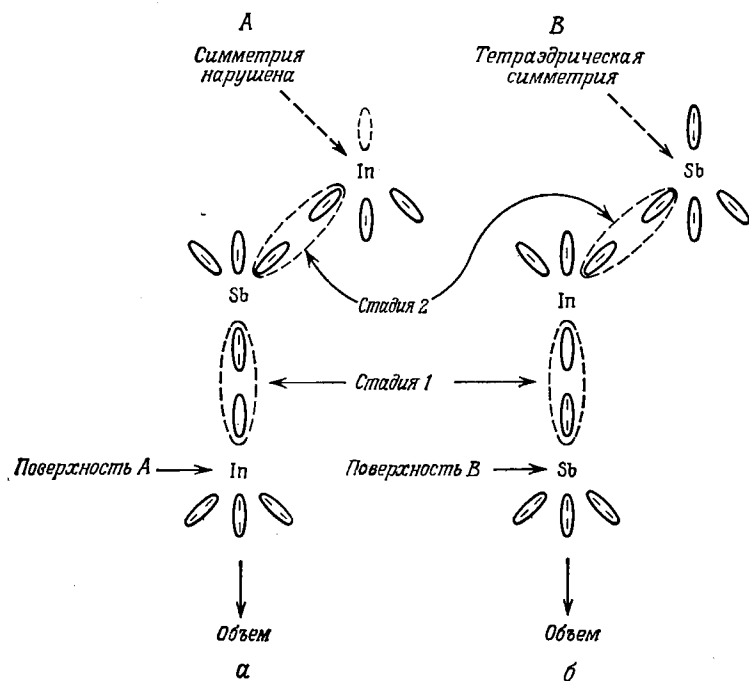
В этом случае область краевой дислокации притягивает свободные электроны, действуя как акцептор. В противоположном случае, когда добавочная полуплоскость оканчивается отрицательным зарядом, к ядру дислокации притягиваются дырки и дефект имеет донорный характер. Подобная ситуация имеет место для дислокации в направлении  $[011]$  [14].

В соединениях элементов III и V групп, таких, как InSb и GaAs, все плоскости  $(111)$  расположены парами: GaAs, ... GaAs, ... GaAs и т. д. По энергетическим причинам дислокации образуются преимущественно в промежутке между этими парами. Данные исследований, проведенных посредством рентгеновских лучей, а также методом поверхностного травления, показали, что эти решетки имеют различные заряды в направлениях  $[111]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . В каждом двойном слое атомы галлия (индия) предшествуют атомам мышьяка (сурьмы) в одном направлении и следуют за ними в другом (фиг. 7.17) [15].

Как показали Уайт и Росс [15] (гл. 2), дифракция рентгеновских лучей вблизи края поглощения обнаруживает это противоположное поведение таких двух кристаллографических плоскостей.

Хорнстра [16, 17] показал, что в решетке алмаза все дислокации могут быть выведены из трех основных дислокаций с общим направлением  $\langle 110 \rangle$  и с вектором Бюргерса  $[110]$ . Это краевая и винтовая дислокации и 60-градусная дислокация.

Шестидесятиградусная дислокация имеет плоскость скольжения  $(111)$ . В структурах типа цинковой обманки направление  $[111]$ , как мы видели (например, фиг. 7.17), является полярной осью и не существует операций симметрии, которые преобразуют направление  $[111]$  в  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . Следовательно, плоскость  $(111)$  является двусторонней полярной плоскостью в гетерополярных кристаллах типа цинковой обманки, и имеются дислокации типа  $\alpha$  или  $\beta$  в зависимости от того, является ли плоскостью скольжения  $A(111)$  или  $B(111)$ . Например, в InSb все атомы плоскости  $A(111)$  являются атомами индия, и все нарушенные связи  $\alpha$ -дислокаций расположены на атомах индия, а все нарушенные связи  $\beta$ -дислокаций — на атомах сурьмы. Краевые дислокации в направлении  $[110]$  в решетке типа цинковой обманки вследствие симметрии имеют два чередующихся типа ненасыщенных связей и, следовательно, не обнаруживают полярного



Фиг. 7.18. Процесс роста в InSb для поверхностей А и В (направление роста  $[111]$ ).

характера. Их линейный заряд уменьшается вследствие того, что знак заряда чередующихся свободных связей меняется, а число дополнительных электронов соответствует только уровню низкой энергии, обусловленному остающимся нескомпенсированным зарядом в дислокационном ряду.

Мюллер и др. [18] исследовали эти особенности на бикристаллах InSb, выращенных из расплава на двойную затравку. Они пришли к заключению, что  $\alpha$ -дислокации притягивают электроны в материале  $n$ -типа и образуют отрицательно заряженное ядро и положительный пространственный заряд. Эти дислокации в материале  $p$ -типа притягивают положительные заряды и снова образуют барьер, причем ядро имеет донорный характер. Однако  $\beta$ -дислокации всегда имеют донорный характер независимо от электронного или дырочного окружения, по крайней мере в пределах обычного интервала легирования.

Эти результаты можно до некоторой степени объяснить на основе модели, разработанной Гатосом и др. [19], согласно которой поверхность  $B$  имеет высокую реакционную способность из-за своих неспаренных электронов. Тетраэдрическая симметрия атомов на поверхности  $A$  нарушена, и только три из четырех  $s-p$ -орбиталей заняты. В процессе роста один атом  $B$  присоединяется к атому  $A$  и восстанавливает тетраэдрическую конфигурацию  $sp^3$ . Более трудным является присоединение атома  $A$  к атому  $B$ , так как это вызывает искажения связей (фиг. 7.18). Гатос и др. установили, что эта модель объясняет также то обстоятельство, что при использовании поверхности  $B$  затравочного кристалла может быть выращен методом Чохральского более совершенный кристалл. Вероятность двойникования заметно возрастает, если кристалл выращен от затравки  $A[111]$ , где существуют три семейства плоскостей  $\{111\}$ , для которых легко удовлетворяются условия двойникования [20].

## Задачи

7.1. В каком отношении изогнутая винтовая дислокация отличается от краевой дислокации?

7.2. Каково влияние увеличения ширины запрещенной зоны, создаваемого полем упругих напряжений, на высоту электронного барьера дислокации (фиг. 7.10 и 7.11)?

7.3. Вычислите угол наклона между двумя областями кристалла для междислокационного расстояния  $2 \cdot 10^{-4}$  см (2 мкм), если вектор Бюргерса составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  см.

7.4. Вычислите радиус  $R$  цилиндра пространственного заряда для объемной концентрации примесей  $N_d - N_a = 10^{17}$  см $^{-3}$  и междислокационного расстояния  $5 \cdot 10^{-8}$  см (степень заполнения  $f \approx 0,05$ ).

7.5. Выясните влияние температуры на радиус трубки пространственного заряда [выражение (7.15)].

7.6. Проинтегрируйте уравнение Пуассона

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = - \frac{2\pi\rho}{\epsilon}$$

в пределах  $r \rightarrow R_0$  ( $R_0$  — радиус пространственного заряда  $\geq r$ ). Проведите интегрирование для случая  $r \geq R_0$  (гл. 8, § 5).

7.7. Нарисуйте схематическую модель краевой дислокации в решетке NaCl, разделенной плоскостью (100), если плоскостью скольжения является (011), а вектор Бюргерса есть  $1/2a [01\bar{1}]$ .

7.8. Выясните различия в росте поверхностей  $A$  и  $B$  кристаллов соединения элементов III и V групп и в свойствах их насыщенных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ziman J. M., *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford, 1960. (Имеется перевод: Дж. Займан, *Электроны и фононы*, ИЛ, М., 1962.)
2. Ogurtani T. O., Huggins R. A., *Physica Status Solidi*, **24**, 301 (1967).
3. Brown R. A., *Phys. Rev.*, **141** (2), 568 (1966).
4. Kohn J. A., *Am. Mineralogist*, **41**, 778 (1956).
5. Kohn J. A., *Am. Mineralogist*, **43**, 263 (1958).
6. Queisser H. J., *Failure Mechanisms in Silicon Semiconductors*, Quarterly Status Report 3, Rome Air Development Center Contract AF30(602)-2556.
7. Nolder R. L., Klein D. J., Forbes D. H., *Journ. Appl. Phys.*, **36** (11), 3444 (1965).
8. Frank F. C., *Proc. Faraday Soc.*, № 5 (1949), London, Apr. 12—14; Butterworth Scientific Publications, 1959.
9. Mataré H. F., *Zs. Naturforsch.*, **10a** (8), 640 (1955).
10. Read W. T., Jr., *Phil. Mag.*, **45**, 775, 1119 (1954); **46**, 111 (1955).
11. Hogarth C. A., Baynham A. C., *Proc. Phys. Soc. (Brit.)*, **71**, 647 (1958).
12. Lagowski J., *Physica Status Solidi*, **5**, 555 (1964).
13. Figielski T., *Physica Status Solidi*, **6**, 429 (1964).
14. Nabarro F. R. N., *Theory of Crystal Dislocations*, Clarendon Press, Oxford, 1967, p. 596.
15. White T. G., Roth W. C., *Journ. Appl. Phys.*, **30** (6), 946 (1959).
16. Hornstra J., *Journ. Phys. Chem. Solids*, **5**, 129 (1958).
17. Hornstra J., *Physica*, **25**, 409 (1959); **26**, 198 (1960).
18. Mueller R. K., Jacobson R. L., *Journ. Appl. Phys.*, **33** (7), 2341 (1962).
19. Gatos H. C., Moody P. L., Lavine M. C., *Journ. Appl. Phys.*, **31** (1), 212 (1960); Moody P. L. et al., *Journ. Appl. Phys.*, **31** (9), 1696 (1960); Gatos H. C. et al., *Journ. Appl. Phys.*, **32** (6), 1174 (1961).
20. Mueller R. K., Jacobson R. L., *Journ. Appl. Phys.*, **33** (3), 550 (1961).
- 21\*. Schottky W., в книге *Halbleiterprobleme*, Bd. 1, Vieweg, Braunschweig, 1945, S. 85.

## § 1. Краевая дислокационная трубка

Прежде чем приступить к более детальному обсуждению влияния дислокаций на явления переноса носителей (проводимость, время жизни, магнитное сопротивление, подвижность Холла и т. п.), мы должны определить основные свойства дислокационной трубки при протекании потока носителей. Результаты измерений дислокационных эффектов в пластически деформированных кристаллах не могут быть в полной мере интерпретированы, исходя из свойств дислокационной трубки. Даже если ориентированные монокристаллы изогнуты относительно определенной оси и направление трубки имеет преимущественную ориентацию, измерения, относящиеся к трубкам малых размеров (радиус трубки порядка нескольких микрометров), имеют статистический разброс измеряемых величин. В этом случае трубки являются главным образом рассеивающими центрами для носителей вследствие их непроницаемости и протяженного пространственного заряда. Высокая продольная проводимость, которая является одним из основных их свойств, не может быть измерена при комнатной температуре в условиях доминирующей проводимости объема образца.

Из первоначальной модели, предложенной Шокли, было получено, что при образовании краевых дислокаций с их добавочным электроном или ненасыщенной связью образец должен становиться более проводящим (см. [10] в списке литературы к гл. 7). Однако в ранних экспериментах на пластически деформированных кристаллах [1] было найдено, что для электронных полупроводников наблюдается уменьшение электронной концентрации и подвижности электронов. Для дырочных полупроводников, если вообще имеют место какие-либо эффекты, то они пренебрежимо малы. Эти результаты теперь могут быть поняты, если учесть, что само образование областей пространственного заряда вокруг дислокационных трубок в значительной степени исключает участие последних в процессах переноса носителей, во всяком случае, до тех пор, пока расстояния между ними достаточно велики. Однако разработанные модели прохождения тока, основанные на представлении о наличии в материале «пустот», т. е. областей, не участвующих в переносе, при-

менимы только тогда, когда допустимо не учитывать поперечную проводимость трубок. Такие модели используются при исследовании процессов рекомбинации или изменений времени жизни [2].

Результаты этих работ показывают, что относительно низкая плотность дислокаций порядка  $10^9$ — $10^{10}$  см<sup>-3</sup> оказывает сильное влияние на время жизни неосновных носителей, так как радиус сечения захвата дислокаций при комнатной температуре составляет  $3,4 \cdot 10^{-8}$  см. Время жизни  $\tau$  в электронном германии

$$\tau = 2,5 N_d^{-1} \text{ с}$$

является функцией плотности дислокаций  $N_d$  см<sup>-2</sup>; в дырочном германии

$$\tau = 0,7 N_d^{-1} \text{ с}$$

в интервале значений  $N_d$  от  $10^3$  до  $10^8$  см<sup>-2</sup>. В кремнии время жизни неосновных носителей несколько меньше; оно также зависит от  $N_d$  и определяется выражением  $\tau = 15 N_d^{-1}$  с [2а].

При рассмотрении модели трубок, очевидно, следует учитывать изменение размеров области пространственного заряда в зависимости от уровня легирования материала и его природы. В германии четко установлено, что дислокации всегда проявляют акцепторные свойства. Даже в дырочных кристаллах были найдены положительно заряженные дислокации ( $p^+$ ), т. е. образование пространственного заряда соответствующего знака. Однако в кремнии атмосфера Коттрела вокруг дислокаций или влияние поля напряжения на распределение примесей вокруг них сильно изменяются от случая к случаю. Термообработка кремния, сопровождающаяся изменением Si—O-связей, вызывает сильное изменение свойств; она может значительно изменить распределение примесей вокруг дислокаций. Например, в кремниевых образцах, легированных алюминием или фосфором, первый отжиг при 1200 °С создает электронные дислокации ( $n$ -типа), а дальнейшая термообработка от 1275 до 1375 °С — дырочные дислокации ( $p$ -типа), или структуру  $n$ — $p$ — $n$ , как в германии [3].

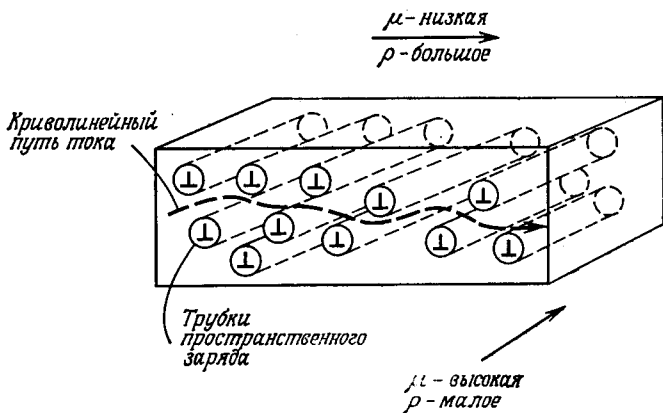
Например, для пластически деформированных образцов, изогнутых вокруг главной оси  $\langle 110 \rangle$ , ямки травления на грани (111) расположены рядами вдоль следов двух активных плоскостей скольжения ( $\bar{1}11$ ) и  $(1\bar{1}1)$ . Различные возможные формы трубок мы рассмотрим ниже. Здесь наше основное предположение заключается в том, что трубки статистически распределены и отделены друг от друга. Действительно, нормальная плотность порядка  $10^6$ — $10^7$  см<sup>-2</sup>, или  $10^{-2}$  мкм<sup>-2</sup>, исключает любое существенное боковое перекрытие областей пространственного заряда, как в случае линейризованных плоскостей и границ зе-

рен. В этом случае имеются следующие два главных эффекта:

1. Средняя длина свободного пробега зависит от направления тока.

2. Подвижность зависит от направления: она меньше в направлении, перпендикулярном трубке, и больше в направлении трубки.

Если поток носителей параллелен дислокации, то она не оказывает влияния на рассеяние компоненты импульса, параллельной ее длине. В ранних измерениях на образцах, подвергнутых пластической деформации, было обнаружено изменение



Фиг. 8.1. Протекание тока в кристалле перпендикулярно линиям дислокации.

удельного сопротивления и подвижности в направлении, перпендикулярном трубкам [4]. Поэтому Рид различает параллельное и перпендикулярное течение тока. Это различие позднее было подтверждено экспериментально Логаном и др. [5]. Значение скорости рекомбинации  $2 \cdot 10^3$  см/с, полученное на малоугловых границах, является условным, так как очевидно, что решающим здесь является междислокационное расстояние или угол наклона границ (общее рассмотрение этих вопросов см. [6, 7]).

Фогель и др. [8] обнаружили влияние линейризованной границы с большим промежутком на время жизни. Зависимость изменения потенциала  $1 - V/V_0$  ( $V$  — действительный потенциал коллектора,  $V_0$  — потенциал в отсутствие линейризованной границы) от расстояния между точкой световой инжекции и границей  $x_b - x_l$  обнаруживает четкое экспоненциальное падение напряжения, и в пределах справедливости уравнения диффузии скорость рекомбинации  $v$  оказывается того же порядка, что и значение, найденное для чистой поверхности.

С возрастанием угла наклона, с боковым перекрытием этих дислокаций и образованием дислокационных плоскостей результаты таких измерений становятся более явными и сложными [9, 10]; они будут рассмотрены ниже. Здесь мы подчеркнем, что рассматриваемая модель (фиг. 8.1) может быть успешно использована для изолированных, случайно распределенных дислокаций и может быть согласована с теорией Рида.

Бардсли [4] подвел итоги исследований эффектов анизотропии, обусловленных свойствами параллельных дислокационных трубок. Экспериментальные работы, главным образом измерение длины диффузии носителей методом движущегося светового пятна, показали, что коэффициент диффузии дырок в направлении, параллельном трубке, в несколько раз больше аналогичной величины для направления, перпендикулярного дислокационному ряду. Типичные значения подвижности  $\mu$  и коэффициента диффузии носителей  $D$  равны:

	Тонкий образец, $\parallel$ дислокациям	Тонкий образец, $\perp$ дислокациям
$\mu$	$\mu_{\parallel} = 1,850 \pm 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\mu_{\perp} = 1,950 \pm 100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$D$	$D_{\parallel} = 400 \pm 100 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$D_{\perp} = 80 \pm 30 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

Хотя подвижность носителей в образцах электронного германия изменяется меньше:  $\mu_{\parallel} \approx \mu_{\perp} \approx \mu_n$  ( $\mu_n$  — подвижность в контрольном кристалле для малых значений поля  $E < 100 \text{ В/см}$ ), коэффициент диффузии неосновных носителей изменяется достаточно сильно:

$$D_{\parallel} > D_{\perp} \approx D_n$$

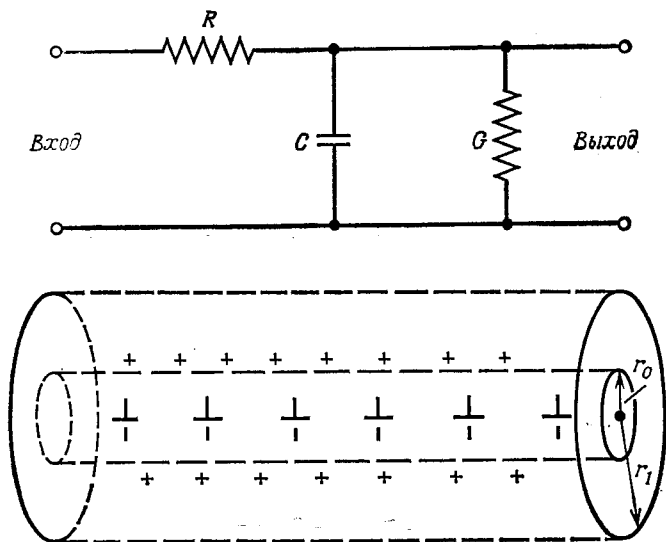
для неосновных носителей в электронном образце, т. е. для дырок. Для больших полей ( $E > 100 \text{ В/см}$ ) имеем  $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel} \approx \mu_n$ , что указывает на изменение подвижности, когда носители дрейфуют с большой скоростью.

Не удивительно, что в дырочных образцах германия коэффициент диффузии  $D$  изотропен и имеет нормальное значение и только  $\tau_{\parallel} > \tau_{\perp}$ .

В обоих образцах германия — дырочном и электронном — проводимость не имеет анизотропии для малых концентраций дислокаций:  $N_D < 10^8 \text{ см}^{-2}$ . Измерения Логана, Пирсона и др. [5], проведенные для  $N_D = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ , показали наличие сильной анизотропии проводимости, заметной также в случае перекрытия дислокационных трубок, как это, в частности, имеет место на границах зерен (гл. 10).



Поскольку мы применяем модель трубки пространственного заряда к дислокационным рядам, некоторые авторы [4] сравнивают трубку с проводящей нитью, аналогичной коаксиальному кабелю, в которой инжектируемые дырки становятся основными носителями (внутри трубки положительный заряд примыкает к



Фиг. 8.2. Модель дислокации и ее эквивалентная электрическая схема.

линии ненасыщенных связей) и движутся вдоль нити. Это означает, что механизм проводимости не зависит от подвижности носителей в объеме, так как внутри линии не может происходить захват носителей. Приемлема модель, показанная на фиг. 8.2, где нить уподобляется цепи с сосредоточенным импедансом ( $R$  — сопротивление на единицу длины внутреннего дырочного проводника радиуса  $r_0$ ). В пространстве, заключенном между цилиндрами радиуса  $r_0$  и  $r_1$ , находится пространственный заряд, или область электронно-дырочного перехода, обедненная свободными носителями с барьерной емкостью  $C$  и проводимостью  $G$  на единицу длины. Характеристический импеданс такой линии

$$Z = (G + i\omega C)^{-1}, \quad (8.1)$$

где  $\omega$  — частота.

Передаваемый вдоль линии сигнал  $S$  определяется выражением

$$S = S_0 \exp \left[ -\frac{l}{r_1} \left( \frac{R}{Z} \right)^{1/2} \right], \quad (8.2)$$

где  $l$  — длина линии. Затухание сигнала на единицу длины записывается в виде

$$\frac{d(\ln S)}{dl} = \left(\frac{RG}{2}\right)^{1/2} \left[ \left(1 + \frac{\omega^2 C^2}{G^2}\right)^{1/2} + 1 \right]^{1/2}, \quad (8.3)$$

а фазовый сдвиг

$$\frac{d\theta}{dl} = \left(\frac{RG}{2}\right)^{1/2} \left[ \left(1 + \frac{\omega^2 C^2}{G^2}\right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2}. \quad (8.4)$$

Для измерения  $D$  и  $\tau$  был использован метод движущегося светового пятна с одновременным измерением фазы и амплитуды (частота модуляции 4 кГц) [4]. Если рассматривать только дырочную проводимость (электронная проводимость в области трубки пространственного заряда в электронном германии мала), то число дырок  $P$  на единицу длины дислокации может быть оценено из условия нейтральности:

$$P = \frac{f}{a} - \pi r_1^2 (N_d - N_a), \quad (8.5)$$

где  $f$  — степень заполнения ненасыщенных связей,  $a$  — расстояние между занятыми состояниями,  $N_d - N_a$  — избыточная концентрация заряженной примеси. Поскольку

$$\pi r_1^2 (N_d - N_a) = \frac{f}{c},$$

где  $c$  — расстояние между ненасыщенными связями, можно написать

$$P = f \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right). \quad (8.6)$$

Величина, обратная  $eP\mu_{pd}$  ( $\mu_{pd}$  — дырочная подвижность в трубке), дает сопротивление  $R$ :

$$R = \left[ f \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{c} \right) e\mu_{pd} \right]^{-1}. \quad (8.7)$$

Метод движущегося пятна позволяет определить  $D$  и  $\tau$  из измерений амплитуды сигнала  $S$  и сдвига фазы  $\theta$  светового пятна с частотой модуляции  $\omega$ :

$$\frac{d \left( \ln \left( \frac{r}{r_0} S \right) \right)}{dr} = (2D\tau)^{-1/2} \left[ \left(1 + \omega^2 \tau^2\right)^{1/2} + 1 \right]^{1/2}, \quad (8.8)$$

$$\frac{d\theta}{dr} = (2D\tau)^{-1/2} \left[ \left(1 + \omega^2 \tau^2\right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2}. \quad (8.9)$$

Сравнивая эти уравнения с уравнениями для эквивалентной цепи (8.3) и (8.4), заключаем, что

$$D_d = \frac{1}{RC}, \quad t_d = CG^{-1}, \quad (8.10)$$

где  $D_d$  — эффективный коэффициент диффузии внутри трубки,  $t_d$  — время дрейфа на всей длине (от входа до выхода).

Эти интересные результаты позволяют объяснить возрастание длины диффузии, измеренной вдоль трубки. Если принять, что введение дырок в цилиндр смещает электронно-дырочный переход в прямом направлении (высота барьера понижается), то дырки покидают область  $p$ -типа, а электроны в нее втягиваются. Если  $t_r$  — среднее время жизни дырок в цилиндре, определяемое рекомбинацией, а  $t_e$  — среднее время пребывания дырок в цилиндре до их ухода из него, то

$$t_e = CG_p^{-1} \quad \text{и} \quad t_r = CG_n^{-1}, \quad (8.11)$$

где  $G_p$  и  $G_n$  — дырочная и электронная проводимости соответственно. Для полного времени дрейфа имеем

$$\frac{1}{t_d} = \frac{1}{t_r} + \frac{1}{t_e}. \quad (8.12)$$

Доля времени, проводимого носителями в цилиндре

$$\eta = \frac{t_d}{t_d + t_c}, \quad (8.13)$$

где

$$t_c = \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \right)^{1/2} r_1 v_T N_D \right]^{-1} \quad (8.14)$$

( $N_D$  — плотность дислокаций,  $v_T$  — тепловая скорость дырок). Отсюда время жизни неосновных носителей

$$\tau = \frac{t_r}{\eta} = \frac{t_r (t_c + t_d)}{t_d}. \quad (8.15)$$

При измерениях дрейфовой подвижности время  $t_e$ , определенное выше, оказывается аналогичным времени захвата. Если дрейфовое поле перпендикулярно дислокационной трубке, то захват не имеет места и дрейфовая скорость

$$v_d < \frac{r_1}{t_e}. \quad (8.16)$$

Если поле вырастает до значения

$$E_c = \frac{v_d}{\mu_p}, \quad (8.17)$$

то происходит захват, подвижность понижается и эффективная дрейфовая скорость определяется выражением

$$v_{\text{эфф}} = \frac{r_1}{t_e} \eta' + v_d (1 - \eta'), \quad (8.18)$$

где

$$\eta' = \frac{t_e}{t_e + t_c}$$

( $v_d$  — нормальная скорость дрейфа).

Если дрейфовое поле параллельно трубке, то эффективная подвижность определяется выражением

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu_{pd}\eta' + \mu_p(1 - \eta'). \quad (8.19)$$

Измерения показывают, что  $\eta' \approx 0,5$ , или  $t_c \approx t_e$ . Поэтому эффективная подвижность (8.19) составляет

$$\mu_{\text{эфф}} \approx 0,5(\mu_{pd} + \mu_p), \quad (8.20)$$

(т. е. она равна среднему значению дрейфовой подвижности в трубке и нормальной дрейфовой подвижности вне ее). Такие измерения были проведены для плотности дислокаций

$$N_D = 10^6 \text{ см}^{-2}$$

и дали следующие значения:

$$r_1 = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см},$$

$$t_c = t_e = 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$$

при  $\eta' \approx 0,5$  и  $\mu_{\parallel} \approx \mu_p$ .

Коэффициент диффузии  $D_d$  в трубке (8.10), вычисленный для германия с удельным сопротивлением  $20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , равен

$$D_d = \frac{1}{RC} = \frac{1}{RG_p t_e} = 200 \text{ см}^2/\text{с}$$

( $R$  выражено в  $\text{Ом}/\text{см}$ , а  $G$  — в  $\text{См}/\text{см}$ ).

Использовались следующие значения:

$$N_d - N_a = 10^{14} \text{ см}^{-3}, \quad p_n = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3},$$

$$E_F - E_V = 0,42 \text{ эВ}, \quad L_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см (длина диффузии)}.$$

При условии, что  $L_0 \gg r_1$ , можно оценить  $G_p$  и вычислить  $D_d$ . При  $f = 0,1$  и  $c = 4 \text{ \AA}$  было найдено, что дислокационный уровень  $E_D$  лежит на  $0,4 \text{ эВ}$  ниже зоны проводимости и

$$R = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом}/\text{см}, \quad \mu_{pd} \approx \mu_p.$$

Поэтому дырки проводят около половины времени в инверсной области (цилиндре). Наблюдаемое значение коэффициента диффузий лежит между приведенным выше значением  $D_d$  и нормальным значением, равным  $47 \text{ см}^2/\text{с}$ , т. е.  $D_{d\text{эфф}} \approx 100 \text{ см}^2/\text{с}$ .

Эти измерения подтверждают результаты более поздних исследований анизотропии переноса носителей в дислокационных плоскостях. Поскольку изучение специально деформированных

и выращенных дислокационных кристаллов дает одинаковые результаты, можно считать, что роль примесной атмосферы в таких экспериментах незначительна.

Согласно выводам ряда авторов [4], энергия связи дислокаций зависит от локального электрического поля, создаваемого пространственным зарядом. Действительно, как мы увидим в гл. 10, область пространственного заряда расширяется при приложении поля, перпендикулярного трубке, а это в свою очередь усиливает действие барьера для дырок, затягивая их в эту область и удерживая их внутри границ дислокационной сетки при больших скоростях дрейфа.

Измерения электронных шумов таких дислокационных образцов, произведенные на кристаллах кремния, показали, что дислокации могут действовать как ряды акцепторов, которые представляют собой центры захвата для электронов ниже комнатной температуры, и как рекомбинационные центры — выше этой температуры. Уровень энергии состояния  $E_{\perp}$  равен  $0,60 \pm \pm 0,03$  эВ (от потолка валентной зоны), а населенность (степень заполнения)  $f$  составляет около 0,05 при комнатной температуре. Высота потенциального барьера  $e\phi$  при комнатной температуре составляет 0,2 эВ для кремния (электронная проводимость, удельное сопротивление 200 Ом·см) [11].

Заканчивая описание свойств краевой дислокационной трубки, следует указать, что область, заключенная в трубке, состоит из близко расположенных ненасыщенных связей или состояний, «вытянутых из зоны проводимости».

Хейне [12] утверждает, что такие состояния обусловлены в основном самим фактом существования особой части материала, занимаемой дислокационным ядром, и, следовательно, эти состояния должны присутствовать также и в случае винтовых дислокаций, где нет нарушенных связей.

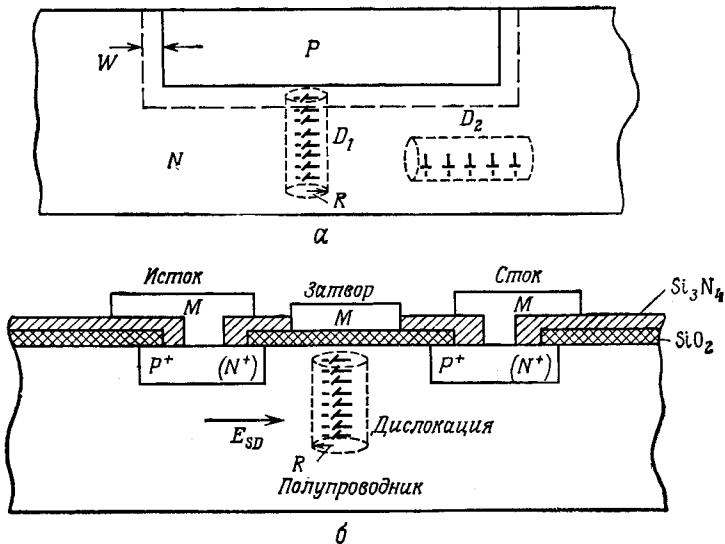
Трудно точно установить, действительно ли винтовые дислокационные границы лишены ненасыщенных связей. Как мы видели в гл. 7, § 2, нарушенная винтовая, или изогнутая, дислокация, не лежащая в одной плоскости, параллельной вектору скольжения, может создавать ненасыщенные связи. Следовательно, результаты измерений свойств винтовых дислокаций необходимо тщательно анализировать с точки зрения возможного присутствия таких изогнутых дислокаций. Измерения свойств краевых дислокаций и двойников ясно указали на большую роль ненасыщенных связей, поэтому есть основания связывать наличие неспаренных электронов с возникновением акцепторных состояний до заполнения и донорных — после заполнения. В последнем случае действие этого уровня, как уровня прилипания для дырок, определяется наличием отрицательного избыточного заряда.

Однако эта модель уже сложнее вследствие зависимости степени заполнения  $f$  от поперечного напряжения, приложенного к области пространственного заряда (см. ниже в тексте). Возрастание  $f$  означает более сильное перекрытие отдельных электронных волновых функций внутри трубки и, следовательно, возрастание ее проводимости. Область, заключенная внутри, ведет себя подобно участку полупроводника с вырожденной концентрацией носителей. Вырождение зависит от поля, приложенного перпендикулярно поверхности цилиндра пространственного заряда. Например, дислокационная трубка, расположенная между электронно-дырочным переходом и омическим контактом, действует двояким образом (фиг. 8.3, а):

1. При увеличении поля между дырочным слоем и контактом по такой трубке начинает течь избыточный ток.

2. Величина тока зависит от поперечного поля, приложенного к области пространственного заряда, причем ток возрастает с увеличением этого поля.

Такое положение может являться основной причиной ухудшения характеристик приборов с электронно-дырочными переходами. Например, если дислокационная трубка пересекает слой пространственного заряда электронно-дырочного перехода (фиг. 8.3, а), ее присутствие может привести к появлению тока,



Фиг. 8.3. Дислокация  $D_1$  как шунт  $p-n$ -перехода, шунт цепи эмиттер — база плоского транзистора или шунт в эмиттерном или коллекторном слое пространственного заряда ( $D_2$  — неактивная трубка) (а); дислокация как шунт в  $N$ -канальном поверхностном барьере МОП-транзистора (б).

плотность которого значительно превышает плотность тока в окружающем инверсном слое высокого сопротивления, а это вызывает сильное возрастание токов утечки. В мощных приборах и полупроводниковых лазерах такие токовые пятна являются местами образования микроплазмы и выгорания кристаллов (ср. гл. 13, § 1 и 2).

Конфигурация, показанная на фиг. 8.3, *a*, относится к случаю диодных структур и транзисторов. В случае полевого транзистора добавочное поперечное поле  $E$  вызывает уширение трубки, и, следовательно, через область пространственного заряда трубки течет больший ток. В планарных транзисторах трубки могут достигать нижнего коллекторного контакта, что невозможно в транзисторных структурах с вынесенными контактами. Поэтому такие структуры логично использовать в тех случаях, когда в кристалле присутствует большое число дислокаций, как это имеет место во всех гетероэпитаксиальных материалах. На фиг. 8.3, *b* показан полевой транзистор на основе структуры металл — окисел — полупроводник (МОП) с каналом  $N$ -типа (электронным) в обедненном слое у затвора. Наиболее неблагоприятно вертикальное расположение дислокаций. В тонкопленочных транзисторах с поверхностными барьерами, создаваемыми каналами  $P$ -типа, эффекты менее резко выражены, но во всех случаях рабочий режим претерпевает значительные изменения, а воспроизводимость и эффективность резко ухудшаются. Мы рассмотрим эти вопросы более подробно в гл. 13.

## § 2. Рассеяние на дислокациях (статистическое распределение)

Если мы обратимся к случаю пространственно разделенных дислокаций, как это было рассмотрено в гл. 7, § 4, то их влияние на движение носителей обусловлено главным образом непроницаемостью трубок пространственного заряда и их активностью как ловушек и рекомбинационных центров. Рассмотрение Рида начинается с предположения, что рассеяние электронов на краях трубки пространственного заряда представляет собой преимущественно зеркальное отражение. Бруды [13] предположил, что рассеяние можно считать диффузным, и ввел «фактор диффузного рассеяния»  $\theta$ .

Как показал Рид, зеркальное рассеяние применимо, когда промежуток между заполненными состояниями  $a = c/f$  внутри цилиндра пространственного заряда мал по сравнению с радиусом цилиндра  $R$ , что обычно имеет место. Рид приводит пример, когда  $N_a - N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (электронный германий, удельное сопротивление 1,7 Ом·см). При  $f \approx 0,1$  и  $0 < T < 150 \text{ К}$  (дислокационный акцепторный уровень на 0,225 эВ. ниже зоны

проводимости)  $R$  имеет значение

$$R = 2830 \text{ \AA},$$

которое велико по сравнению с  $a = c/f = 4 \text{ \AA}/0,1 = 40 \text{ \AA}$ . Промежуток между избыточными химическими донорами при этом равен

$$\sqrt[3]{\frac{1}{N_d - N_a}} = 10^{-5} \text{ см} = 0,1 \text{ мкм} = 1000 \text{ \AA}.$$

При высокой степени легирования  $f$  растет линейно, так как  $f = \pi R^2 c (N_d - N_a)$ , и  $a$  уменьшается при фиксированном  $c$  (число возможных состояний):

$$R \gg (N_d - N_a)^{-1/3}.$$

Следовательно, условие Броди

$$R \gg (N_d - N_a)^{-1/3} \gg a \quad (8.21)$$

должно выполняться при обычных уровнях легирования.

Рассмотрение трубок пространственного заряда как «пор», или «пустот», в изотропном проводнике следует начать с предположения, что доля объема  $\epsilon$ , занятого цилиндрами пространственного заряда, равна

$$\epsilon = R^2 N_s, \quad (8.22)$$

где  $N_s$  — число дислокаций на  $1 \text{ см}^2$ . Определим истинную среднюю концентрацию электронов  $\langle n \rangle$ :

$$\langle n \rangle = n (1 - \epsilon), \quad (8.23)$$

или

$$\epsilon = 1 - \frac{\langle n \rangle}{n}. \quad (8.24)$$

Обеднение электронами  $\delta n$  на  $1 \text{ см}$  дислокации составляет

$$\delta n = \pi R^2 (N_d - N_a) = \frac{f}{c} = \frac{1}{a} \quad (8.25)$$

[см. (7.11)]. Полное относительное обеднение электронами, обусловленное существованием  $N_s$  дислокаций, определяется тогда выражением

$$\epsilon = \frac{\delta n N_s}{N_d - N_a} = N_s \pi R^2 = \frac{N_s f}{c (N_d - N_a)}, \quad (8.26)$$

где  $N_s f / c = N_s / a$  — число дислокационных акцепторов в  $1 \text{ см}^3$ . В этом выражении  $\epsilon$  является мерой степени заполнения дислокаций  $f$ , если известны их число и общая концентрация примесей.

Когда  $\langle n \rangle$  электронов проходят через цилиндр пространственного заряда, их подвижность, а следовательно, и проводимость уменьшаются.



Если поле приложено в направлении  $x$ , то среднее поле  $\langle E_x \rangle$  будет отличаться от локального поля  $E_x$ , а также от среднего поля  $\langle E_x \rangle_n$ , которое относится к объему материала, не содержащему дислокаций. Вводя весовой фактор (фактор искажения)

$$g(\epsilon) = \frac{\langle E_x \rangle_n}{\langle E_x \rangle}, \quad (8.27)$$

который определяет относительный вклад поля в нейтральном электронном материале по отношению к среднему полю, получаем для тока в образце

$$\langle I_x \rangle = e\mu \langle n \rangle \langle E_x \rangle_n \quad (8.28)$$

и

$$\langle I_x \rangle = e\mu \langle n \rangle \langle E_x \rangle g(\epsilon), \quad (8.29)$$

или, учитывая (8.23), находим

$$\langle I_x \rangle = e\mu n (1 - \epsilon) \langle E_x \rangle_n. \quad (8.30)$$

Но  $\langle I_x \rangle / \langle E_x \rangle_n$  определяет эффективную проводимость  $\sigma_{\text{эфф}}$ , поэтому

$$\sigma_{\text{эфф}} = e\mu n (1 - \epsilon), \quad (8.31)$$

и проводимость в объеме электронного материала

$$\sigma = \frac{\langle I_x \rangle_n}{\langle E_x \rangle_n} = e\mu n. \quad (8.32)$$

Следовательно, измеряемая проводимость  $\sigma^*$  записывается в виде

$$\sigma^* = \frac{\langle I_x \rangle}{\langle E_x \rangle} = \sigma_{\text{эфф}} \frac{\langle E_x \rangle_n}{\langle E_x \rangle}, \quad (8.33)$$

или

$$\sigma^* = e\mu n (1 - \epsilon) g(\epsilon) = \sigma (1 - \epsilon) g(\epsilon) \quad (8.34)$$

(при  $\epsilon \rightarrow 0$  имеем  $g(\epsilon) \rightarrow 1$ ,  $\sigma^* \rightarrow \sigma$ ). Отношение измеряемой и локальной проводимостей составляет

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{\langle n \rangle}{n} \frac{\langle E_x \rangle_n}{\langle E_x \rangle} = \frac{\langle n \rangle}{n} g(\epsilon), \quad (8.35)$$

или из уравнений для токов

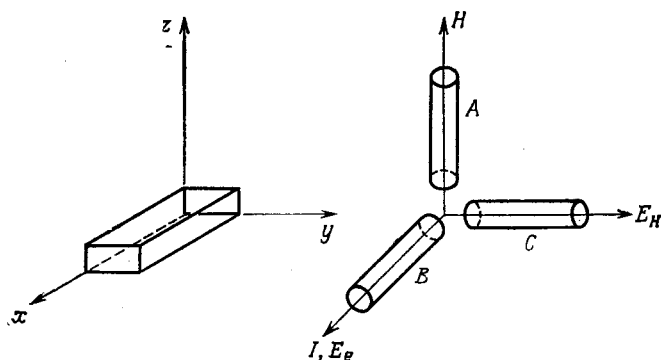
$$\langle I_x \rangle = e\mu \langle n \rangle E_x, \quad \langle I_x \rangle_n = e\mu n E_x \quad (8.36)$$

имеем

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{\langle I_x \rangle}{\langle E_x \rangle} \frac{\langle E_x \rangle_n}{\langle I_x \rangle_n}.$$

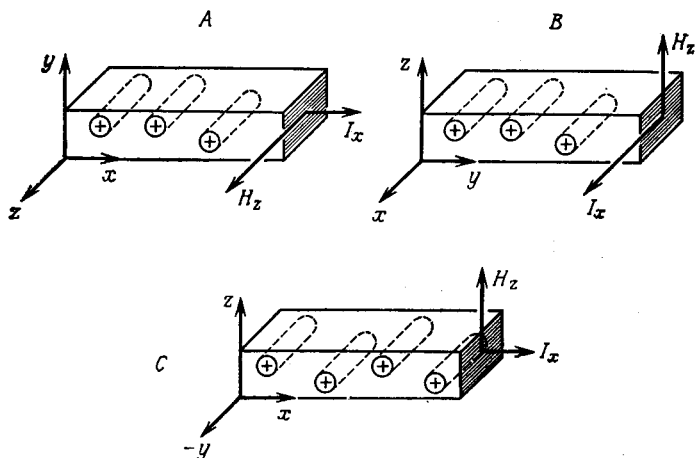
В простой модели с «порами» возрастание числа цилиндров увеличивает  $\epsilon$  и уменьшает  $g(\epsilon)$ . При полном перекрытии, когда

все цилиндры пространственного заряда касаются друг друга,  $g(\epsilon) = 0$ . Для малых значений  $\epsilon$  ( $\epsilon < 0,7$ )  $g(\epsilon)$  может быть представлено в виде  $(1 + \epsilon)^{-1}$ .



Фиг. 8.4. Основные ориентации дислокационных трубок относительно  $I$ ,  $E$  и  $H$  ( $E_H$  — поле Холла).

Бруди [13] на основе модели Рида рассматривает три главных случая ориентации трубок относительно векторов электрического и магнитного полей.



Фиг. 8.5. Три случая ориентации тока и магнитного поля относительно дислокационной трубки, соответствующие трем ориентациям на фиг. 8.4.

Эти случаи показаны на фиг. 8.4 и 8.5. На фиг. 8.4 представлена ориентация образца относительно ориентации трубки. Трубки могут иметь три основные ориентации в образце —  $A$ ,  $B$ .

и  $C$ . Если вектор электрического поля  $E_e$  (вектор тока  $I$ ); вектор магнитного поля  $H$  и вектор поля Холла  $E_H$  приняты за систему координат, то случай  $A$  соответствует обычной конфигурации, когда ток протекает перпендикулярно направлению трубки, а магнитное поле параллельно ее направлению. В случае  $B$  магнитное поле перпендикулярно трубке, и ток протекает в направлении трубки. В случае  $C$  ток направлен так же, как в случае  $A$ , но магнитное поле перпендикулярно направлению трубки. Хотя Рид рассматривает подробно только случаи  $A$  и  $C$ , Броуди обсуждает все три случая.

Логан, Пирсон и Клейнман [5] заметили, что Рид рассматривает только эффект рассеяния носителей и пренебрегает другими эффектами дислокационных трубок. Очевидно, что наличие трубок пространственного заряда увеличивает среднее электрическое поле, что эквивалентно уменьшению подвижности. Следует учитывать также возникающую неоднородность в распределении электронов. Эти эффекты действуют на распределение электронов в импульсном или  $k$ -пространстве. Логан и др. получили выражение для уменьшения подвижности, обусловленного искажением решетки и рассеянием носителей, в котором факторы, учитывающие эти два эффекта, перемножаются.

Другое усовершенствование связано с отношением подвижности Холла к дрейфовой подвижности. При переходе от сферической изоэнергетической формы зоны проводимости в  $k$ -пространстве к многоэллипсоидальной зонной структуре это отношение изменяется от

$$\frac{\mu_H}{\mu_d} = \frac{3\pi}{8} \quad (8.37)$$

до

$$\frac{\mu_H}{\mu_d} = 1. \quad (8.38)$$

В простых случаях

$$а) H = 0, \quad I \parallel D,$$

$$б) H = 0, \quad I \perp D,$$

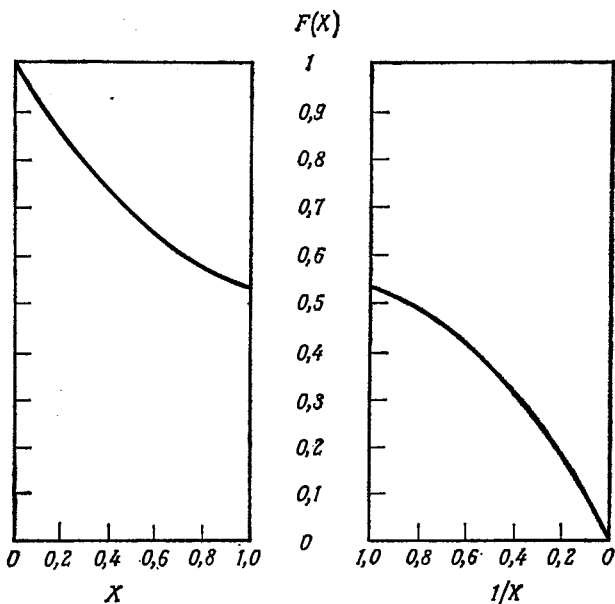
эффективная подвижность  $\mu(\epsilon)$  определяется в виде

$$а) \mu(\epsilon) = \mu, \quad (8.39)$$

$$б) \mu(\epsilon) = \mu g(\epsilon) F(X). \quad (8.40)$$

В случае «а» трубки совсем не учитываются. Для материалов с низкой подвижностью и с большой плотностью дислокаций такой подход может привести к ошибке вследствие относительно высокой подвижности в трубках пространственного заряда.

В случае «б» в конечном результате перемножаются факторы, учитывающие искажение  $g(\varepsilon)$  и рассеяние  $F(X)$ . Фак-



Фиг. 8.6. Зависимость фактора рассеяния  $F(X) = \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^3 \phi}{1 + X \sin \phi} d\phi$  от  $X$ .

тор  $F(X)$  был получен Логаном и др. и определяется выражением

$$F(X) = \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^3 \phi}{1 + X \sin \phi} d\phi, \quad (8.41)$$

где  $X = l/l_D$ ,  $l$  — средняя длина свободного пробега в объеме образца,  $l_D$  — средняя длина свободного пробега, обусловленная рассеянием на дислокациях:

$$l_D = \frac{3}{8} \left( \frac{\pi}{N\varepsilon} \right)^{1/2}, \quad (8.42)$$

$N$  — плотность дислокаций ( $\text{см}^{-2}$ ).  $F(X)$  имеет значения в интервале от 0 до 1 (фиг. 8.6):  $F(X) = 0,5$  при  $X = 1$ ,  $F(X)$  стремится к единице при уменьшении  $X$  и стремится к нулю при

увеличении  $X$ ;  $\phi$  — угол рассеяния. При  $\mathbf{H} \neq 0$  мы всегда принимаем, что  $\mathbf{H} \perp \mathbf{I}$ .

### Магнитное поле, параллельное дислокациям

*Случай А.* Поле Холла перпендикулярно дислокациям и предполагается, что оно имеет малую величину (нет тока в направлении  $z$ ):

$$\mathbf{I} = e\mu n \mathbf{E} - \frac{\mu_H}{c} \mathbf{I} \times \mathbf{H}, \quad (8.43)$$

где  $\mu_H$  — подвижность Холла,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с. Компонента поля  $E$  в направлении  $y$  [см. (8.43)] дает

$$\langle I_x \rangle \frac{\mu_H H_z}{c} = e\mu \langle n E_y \rangle \quad (I_y \equiv 0). \quad (8.44)$$

Поскольку из условия симметрии

$$\frac{\langle n E_y \rangle}{\langle E_y \rangle} = \frac{\langle n E_x \rangle}{\langle E_x \rangle} = \langle n \rangle g(\epsilon), \quad (8.45)$$

мы можем написать

$$\langle I_x \rangle \frac{\mu_H H_z}{c} = e\mu \langle n \rangle \langle E_y \rangle g(\epsilon). \quad (8.46)$$

Угол Холла  $\theta$  определяется выражением

$$\theta = \frac{\langle E_y \rangle}{\langle E_x \rangle}, \quad (8.47)$$

или

$$\theta = \mu_H H_z \frac{1}{c},$$

т. е. остается неизменным при наличии дислокаций.

В данном рассмотрении мы, так же как и Рид, приняли, что ток в направлении, параллельном дислокациям, отсутствует. Это справедливо до тех пор, пока можно считать, что дислокации выстроены точно параллельно друг другу.

### Магнитное поле, перпендикулярное дислокациям

*Случай В.* В этом случае Броуди принимает, что электроны, захваченные на акцепторных дислокационных центрах, дают лишь незначительный вклад в проводимость в направлении  $x$ . Но это не имеет места. Как будет описано ниже, дислокационные трубки действуют подобно линейным зарядам или нитям вырожденного материала с высокой проводимостью. Чем больше

их число, тем больше их доля в потоке носителей в продольном направлении ( $x$  в случае  $B$ ). Напряжение Холла возникает в направлении  $y$ , перпендикулярном оси трубки. Броуди нашел, что константы Холла при наличии дислокаций  $R$  и в отсутствие дислокаций  $R_0$  связаны соотношением

$$\frac{R}{R_0} = \frac{l}{1 - \varepsilon} = \frac{n}{\langle n \rangle}. \quad (8.48)$$

Эта модель не может описать экспериментальные факты в связи со следующим соображением. Если пространственный заряд дислокации (трубка) подвергается действию поперечного поля (здесь поле Холла  $E_y$ ), то область пространственного заряда расширяется подобно электронно-дырочному переходу при действии напряжения смещения и проводимость трубки возрастает.

*Случай С.* Этот случай детально рассмотрен Ридом и приводит к выражению для угла Холла

$$\theta = \frac{\mu_H H_z}{c} g(\varepsilon), \quad (8.49)$$

т. е. к выводу, что наличие дислокаций уменьшает угол Холла, так как  $g(\varepsilon) < 1$  (предполагается, что фактор рассеяния  $F(X)$  равен единице).

Здесь опять поле Холла  $E_y$  будет индуцировать ток вдоль трубки, и так как в этом случае имеется значительно превосходящее по величине поле  $E_x$ , перпендикулярное трубке, то область пространственного заряда заметно расширяется и нельзя не учитывать проводимости трубки. (Это относится также к рассмотрению Логана и др. [5].)

Броуди заметил, что для этого случая ни  $\text{grad } E$ , ни  $\text{rot } I$  не обращаются в нуль, а  $\nabla \times E$  и  $\nabla I$  равны нулю. Учет компоненты тока в направлении  $y$  изменяет все предпосылки. Известно также, что подвижность внутри трубки относительно высока (гл. 10). В табл. 8.1 приведены значения основных констант, представляющие интерес для трех основных случаев  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (Рид, Броуди, Логан и др.). Индекс 0 относится к значениям в материале без дислокаций.

Отношение среднего времени между соударениями  $\tau_c$  к времени релаксации при рассеянии на дислокациях  $\tau_1$  равно параметру рассеяния<sup>1)</sup>:

$$\frac{\tau_c}{\tau_1} = \langle 1 - \cos \theta \rangle.$$

<sup>1)</sup> Подробное рассмотрение параметра рассеяния  $\langle 1 - \cos \theta \rangle$  см. в монографии [52\*]. Общий вид выражения для параметра рассеяния одинаков как для рассеяния на дислокациях (двумерное рассеяние), так и для обычного рассеяния на примесях (трехмерное рассеяние), различие состоит только в величине самого параметра. — *Прим. перев.*

Таблица 8.1

Основные константы переноса в зависимости от направления магнитного поля  $\mathbf{H}$  и тока  $\mathbf{I}$  относительно оси дислокационной трубки  $\mathbf{D}$

Случай	Направление магнитного поля	Направление тока	Угол Холла $\theta$	Константа Холла $R$	Относительная подвижность $\sigma/\sigma_0$	Относительный угол Холла $\theta/\theta_0$	Относительная константа Холла $R/R_0$
A	$\mathbf{H} \parallel \mathbf{D}$	$\mathbf{I} \perp \mathbf{D}$	$\mu_H \frac{H}{c}$	$\frac{\mu_H}{\mu_D} \frac{1}{\epsilon \sin}$	$\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}$	1	1
B	$\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$	$\mathbf{I} \parallel \mathbf{D}$	$\mu_H \frac{H}{c}$	$\frac{\mu_H}{\mu_D} \frac{1}{\epsilon c \langle n \rangle}$	$1-\epsilon$	1	$\frac{n}{\langle n \rangle} = (1-\epsilon)^{-1}$
C	$\mathbf{H} \perp \mathbf{D}$	$\mathbf{I} \perp \mathbf{D}$	$\frac{\mu_H H}{c} g(\epsilon) F(X)$	$\frac{\mu_H}{\mu_D} \frac{1}{\epsilon c \langle n \rangle}$	$\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}$	$g(\epsilon) F(X)$	$\frac{n}{\langle n \rangle} = (1-\epsilon)^{-1}$

Рид идет дальше в своем анализе, чтобы найти выражение для отношения подвижностей Холла в случае рассеяния на тепловых колебаниях и на дислокациях и в случае рассеяния только на тепловых колебаниях. Он делает следующие предположения:

1. Поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  постоянны во всех точках материала.

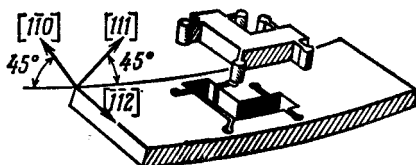
2. Распределение скоростей электронов, падающих на трубку, такое же, как среднее распределение в объеме материала.

Эти предположения разумны, но ограничены случаем больших промежутков между дислокационными трубками. Хотя Рид принимает, что  $\Delta v = \Delta v_1$  (зеркальное отражение), Бруди предполагает, что цилиндр пространственного заряда имеет плавную область перехода длиной  $l$ , которая добавляется к радиусу цилиндра пространственного заряда  $R$ ; принимается, что  $l = 1/6 R$  приблизительно равна длине свободного пробега. Таким образом, можно согласовать данные измерений магнитного сопротивления с теоретическими значениями, полученными на основе простой модели рассеяния.

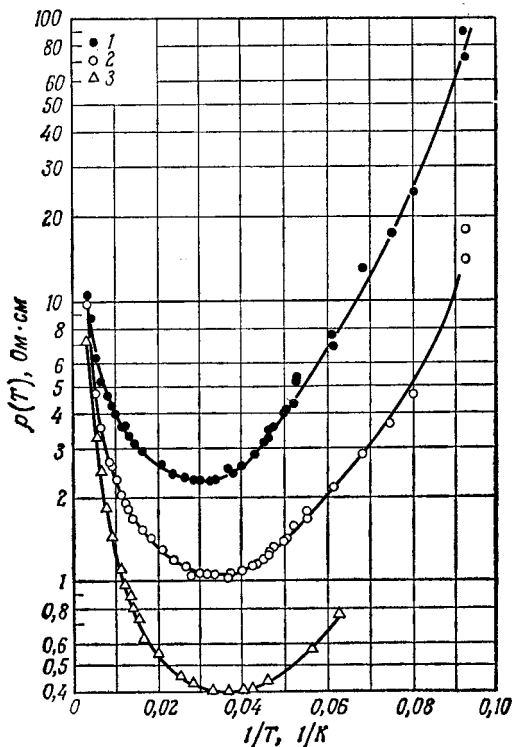
Несомненно, эти модели могут быть использованы для предсказания правильных значений сопротивления и характеристик эффекта Холла в случае больших междислокационных расстояний (малых плотностей), строгой ориентации дислокаций в одном кристаллографическом направлении и простой геометрии, как в случае A.

Логан, Пирсон и Клейнман показали, что изогнутые образцы с дислокациями, расположенными в направлении  $[1\bar{1}2]$  (фиг. 8.7), обнаруживают заметную анизотропию. Протекание тока парал-

тельно оси дислокационной трубки  $D$  дает значительно меньшее возрастание сопротивления, чем в случае тока, перпендикулярного трубке ( $I \perp D$ , фиг. 8.8). Подвижность носителей в случае  $I \perp D$  уменьшается приблизительно в соответствии с выражением (8.40), а в случае  $I \parallel D$  изменения подвижности нет (фиг. 8.9). Этими авторами было обнаружено изменение  $\rho$



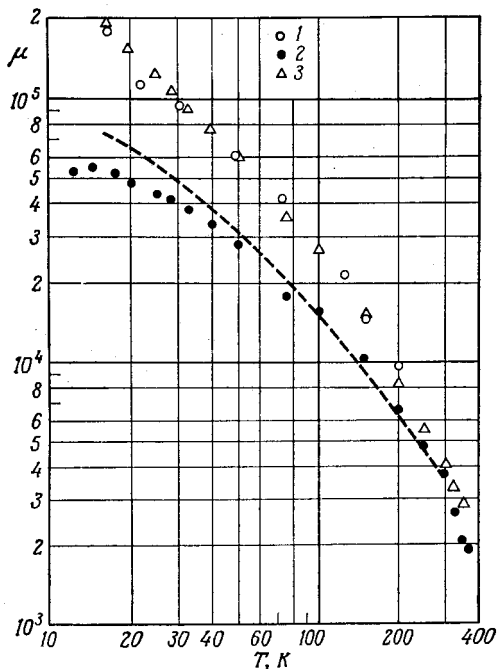
Фиг. 8.7. Образцы, вырезанные из пластинки, равномерно изогнутой относительно оси  $[1\bar{1}2]$  (по Логану, Пирсону, Клейману [5]).



Фиг. 8.8. Экспериментальные кривые зависимости удельного сопротивления от  $1/T$  [5].

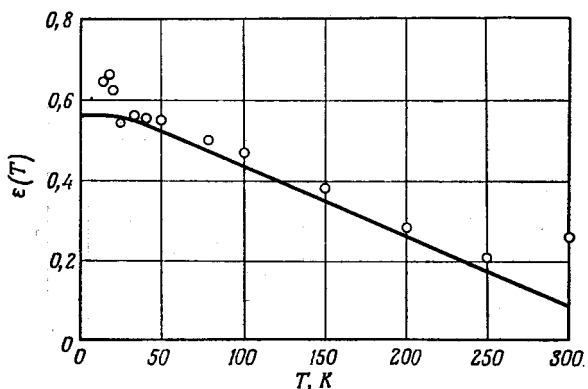
1 —  $I \perp D$ , 2 —  $I \parallel D$ , 3 — контрольные измерения.





Фиг. 8.9. Зависимость подвижности от температуры  $T$  [5].

Теоретическая кривая рассчитана по формуле (8.40). 1— $I \parallel D$ , 2— $I \perp D$ , 3—контрольные измерения.



Фиг. 8.10. Зависимость величины  $\epsilon$ , определяемой соотношением (8.23) от температуры [5].

Экспериментальные точки и теоретическая кривая ( $E_D=0,179$  эВ).

(8.23) с температурой, причем значения  $\epsilon$  при 300 К относительно невелики (фиг. 8.10).

Однако во всех случаях, когда в исследуемых образцах имеются линеаризованные границы или скопления дислокаций и преобладает случайная ориентация, необходимо учитывать очень сильные эффекты пространственного заряда и высокую проводимость трубки, чтобы понять влияние дислокаций на явления переноса. Эти данные рассматриваются ниже в связи с исследованием свойств границ зерен, доступных для измерений (гл. 10).

### § 3. Краевая дислокация и создаваемый ею пространственный заряд

Вопрос о действительной ширине области пространственного заряда и о его влиянии на явления переноса является главным при решении проблем, связанных с рабочими характеристиками приборов, их воспроизводимостью и эффективностью.

В современных микросхемах с высокой плотностью элементов вероятность присутствия в кристалле дислокаций должна быть сведена к минимуму. Например, плотность дислокаций  $10^5 \text{ см}^{-2}$  означает, что каждый  $p-n$ -переход с площадью  $1000 \text{ мкм}^2$  ( $10^{-5} \text{ см}^2$ ) пересекает в среднем одну дислокацию. В мощных приборах больших размеров действие нескольких дислокаций, расположенных перпендикулярно слою пространственного заряда электронно-дырочного перехода, может вызывать постепенные или резкие изменения характеристик, особенно при наложении внешних полей. В области пространственного заряда  $p-n$ -перехода поле достигает больших значений (порядка  $10^5$ — $10^6 \text{ В/см}$ ).

Следовательно, наша задача состоит в том, чтобы оценить реальную роль пространственного заряда дислокаций (в основном краевых) для характеристик кристалла. Ранние исследования свойств дислокаций зондовыми методами неубедительны, так как размеры зонда сравнимы с размерами активной области дислокации, а также вследствие влияния поверхностных потенциалов на результаты измерений (гл. 7). Исследование свойств границ зерен контактным методом и посредством светового пятна обсуждается в гл. 9. Здесь мы приведем описание результатов, полученных путем сканирования электронным пучком отдельных дислокаций на поверхности кристалла.

С применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) был проведен широкий круг исследований поверхности и подповерхности (поверхности раздела полупроводник — подложка) полупроводниковых кристаллов и приборов. Используется также непосредственное зондирование электронным

пучком, примыкающее к методам СЭМ. Пиз [14] рассмотрел три главных способа получения сигналов от образца при изучении его методами СЭМ:

- 1) вторичная электронная эмиссия;
- 2) рекомбинационное излучение;
- 3) индуцированные токи через поверхность или подповерхность образца.

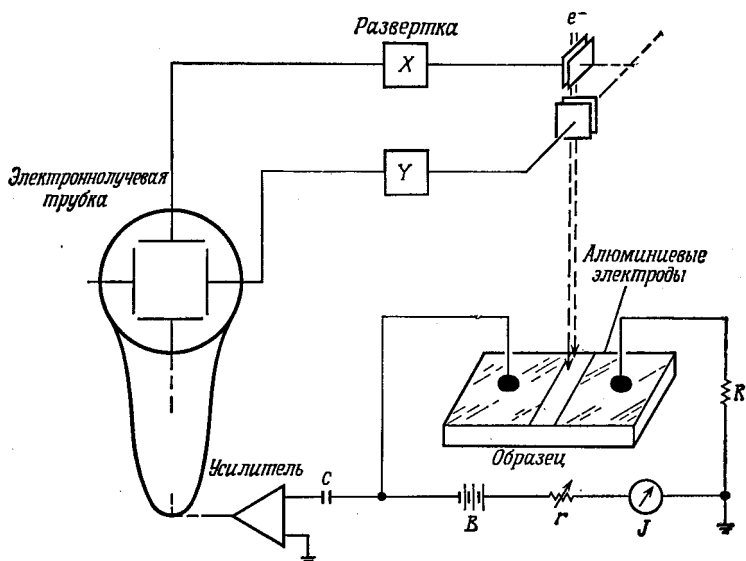
Строго говоря, второй и третий способы не относятся к методам СЭМ. В приведенных здесь случаях был использован электронный микронзонд со сканирующим приспособлением.

Каждый из перечисленных трех способов получения сигналов имеет специфические применения, зависящие от рода материала и исследуемых конфигураций. Для определения неоднородностей в полупроводниках (кристаллах, приборах, микросхемах) очень перспективным и весьма разносторонним оказался третий способ. В этом случае используется метод сканирования электронным пучком (СЭП). Благодаря тому что ток, инжектируемый в образец, автоматически контролируется, метод позволяет обнаружить области с измененной проводимостью, такие, как металлизированные поверхности, запорные слои, а также поверхности полупроводника; создаваемые пучком электронно-дырочные пары изменяют ток в соответствии с числом возбужденных носителей. Это число зависит от состояния поверхности и подповерхности кристалла, причем локальные области высокого поля более эффективно генерируют носителей. Были получены многочисленные осциллограммы полупроводниковых приборов и микросхем с использованием всех трех способов [15, 16].

Хотя дефекты, вызывающие металлизацию, неупорядоченное расположение переходов, области пробоя, легко установить, отдельные дислокации можно увидеть только в том случае, если они расположены внутри или вблизи областей пространственного заряда диффузионного электронно-дырочного перехода [17]. Ниже мы опишем, как получают изображение отдельных дислокаций с их областями пространственного заряда путем одновременного применения больших локальных поверхностных полей и возбуждения свободных носителей при сканировании электронным пучком.

Общий вид установки показан на фиг. 8.11. Исследуемый полупроводниковый кристалл или пленка покрываются двумя металлическими электродами (слой алюминия или другого металла, нанесенный методом вакуумного напыления); электроды разделены узким промежутком (порядка нескольких миллиметров), чтобы к сканируемой поверхности можно было приложить достаточно большое электрическое поле ( $E \approx 10^3$  В/см). Таким образом, локализованные области пространственного заряда во-

круг дислокаций и дефектов поляризуются, создавая видимую разницу в плотности свободных носителей по обе стороны барьера. Здесь не используется диффузия для создания высокого поля. При использовании метода СЭП барьер, обусловленный наличием пространственного заряда дислокации, уширяется и становится видимым. Диффузионный электронно-дырочный переход не позволил бы четко выявить локализованный барьер в



Фиг. 8.11. Схема установки со сканирующим электронным микроскопом.

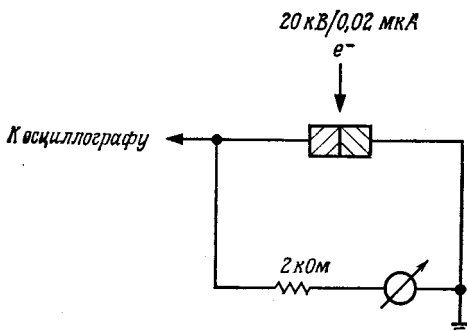
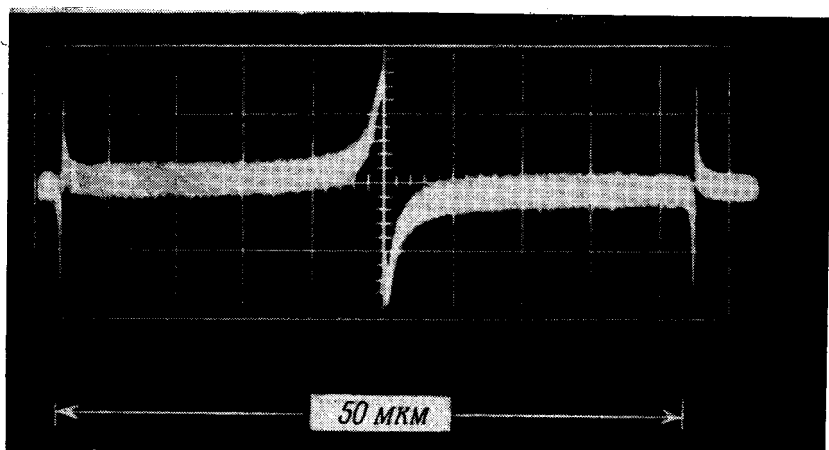
условиях изменения поля на поверхности при сканировании. Электронный пучок создает электронно-дырочные пары, которые разделяются на  $p-n$ -переходе дислокации или дефекта. Необходимо помнить, что поверхностные дефекты, например царапины, также образуют ненасыщенные связи, которые в свою очередь, как мы покажем ниже, создают вокруг себя пространственный заряд.

В этом случае использовался электронный микрозондовый рентгеновский анализатор производства Лаборатории прикладных исследований, который имел основной микрозонд, блок управления сканирующим пучком, аналоговый регистратор, цифровую записывающую систему с дополнительным оборудованием для связи с централизованной ЭВМ или с системой подачи смещения на образец. Напряжение пучка было порядка  $10-30$  кВ при токе около  $10^{-7}$  А.

Для калибровки этого метода желательно начинать с образцов, имеющих хорошо известные дефектные структуры. Поэтому

сначала для калибровки был использован бикристалл германия, искусственно выращенный на двойную затравку, состоящую из двух разориентированных друг относительно друга совершенных кристаллов. Чтобы избежать двойникования, был выбран угол разориентации кристаллов затравки  $\theta = 10^\circ$  при ориентации затравок по оси [100]. Угол скручивания и разориентации на вращение (винтовые компоненты) не превышал  $1^\circ$  для каждой затравки [18]. Легирующим материалом являлась сурьма; удельное сопротивление объема образца составляло  $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Плотность дислокаций в образце  $N_D < 6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ .

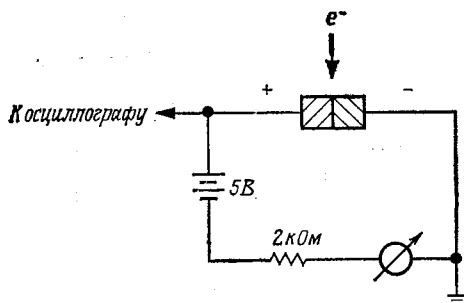
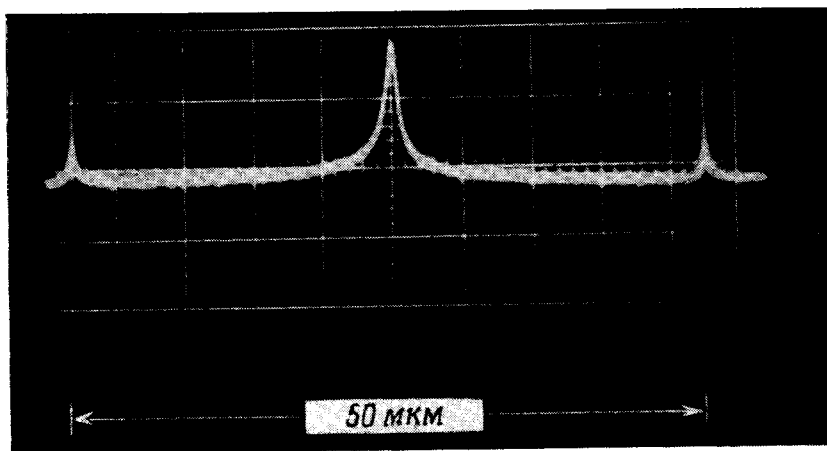
<sup>1)</sup> Такие бикристаллы выращены фирмой «Металлуржи Хобокен» (Бельгия) и были любезно предоставлены нам для исследования.



Фиг. 8.12. Сканирование бикристалла германия в направлении  $x$  при отсутствии смещения (структура  $n-p-n$ ).  
Развертка: горизонтальная  $0,5 \text{ мс/см}$ , вертикальная  $10 \text{ мВ/см}$ . Связь на переменном токе.

Эти бикристаллы выращиваются для изготовления фотоэлектрических приборов и имеют достаточно малые размеры ( $1 \times 1 \times 0,5$  мм), чтобы после нанесения на их поверхность контактов можно было использовать их в режиме  $n-p-n$ -структур с крайне тонким центральным дырочным слоем [18, 19]. Такая структура создает двойной барьер в центре кристалла при отсутствии смещения. При движении электронного пучка через барьер границы зерен (в горизонтальном направлении без сканирования) появляются два ясно выраженных запиорных барьера (фиг. 8.12). Малые сигналы на обеих границах осциллограммы вызваны действием обратного сигнала и могут не учитываться.

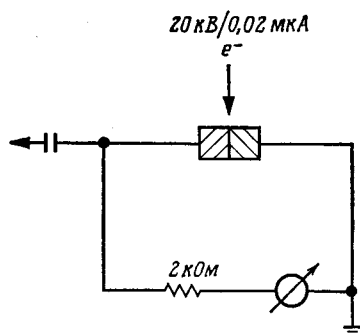
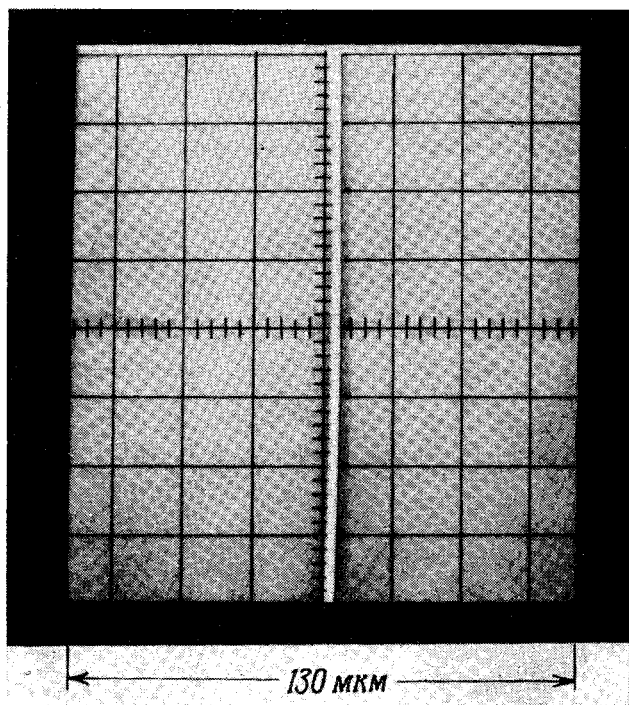
Когда приложено напряжение смещения, один из  $n-p-n$ -барьеров смещен в прямом направлении и поэтому не дает



Фиг. 8.13. Сканирование бикристалла германия в направлении  $x$  при наличии смещения (виден левый барьерный слой).  
Развертка: горизонтальная 0,5 мс/см, вертикальная 10 мВ/см. Связь на переменном токе.

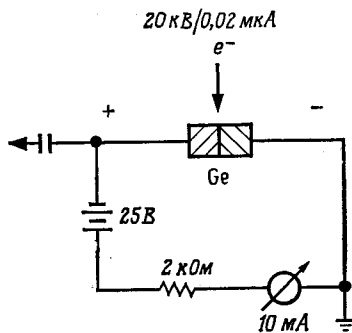
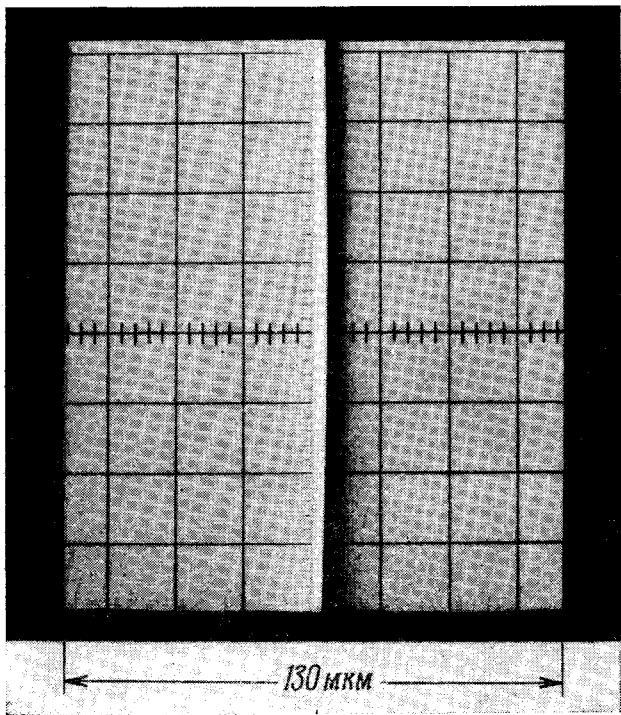
падения напряжения. В этом случае может появиться только один пик (фиг. 8.13).

При сканировании выявляется весь барьер границы зерен (фиг. 8.14). Здесь напряжение смещения не приложено и дислокационная плоскость на снимке изображается как яркая



Фиг. 8.14. Сканирование бикристалла в плоскости  $xu$  при отсутствии смещения (структура  $n-p-n$ ).

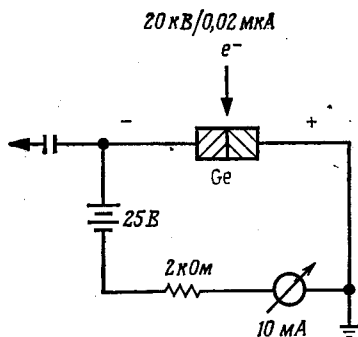
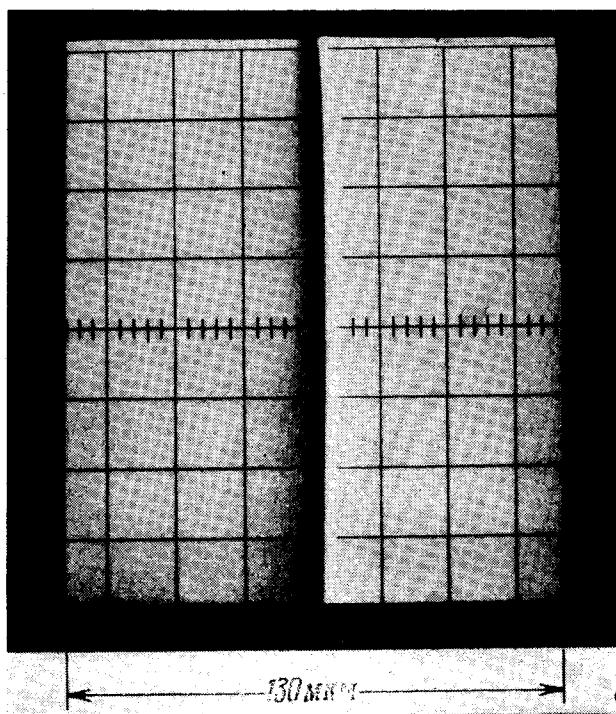
линия в центре. Ее ширина около 2 мкм, что соответствует барьерному слою, расположенному по обе стороны центральной границы зерен, ширина которого составляет приблизительно 100 А.



Фиг. 8.15. Сканирование бикристалла в плоскости  $xu$  при наличии смещения (барьерный слой виден слева),

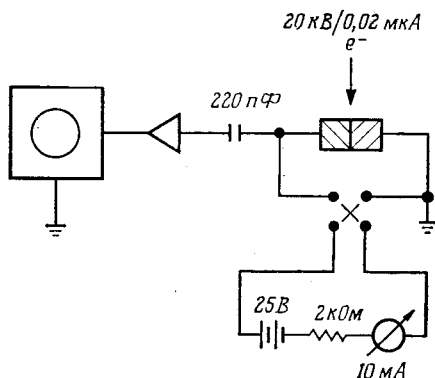
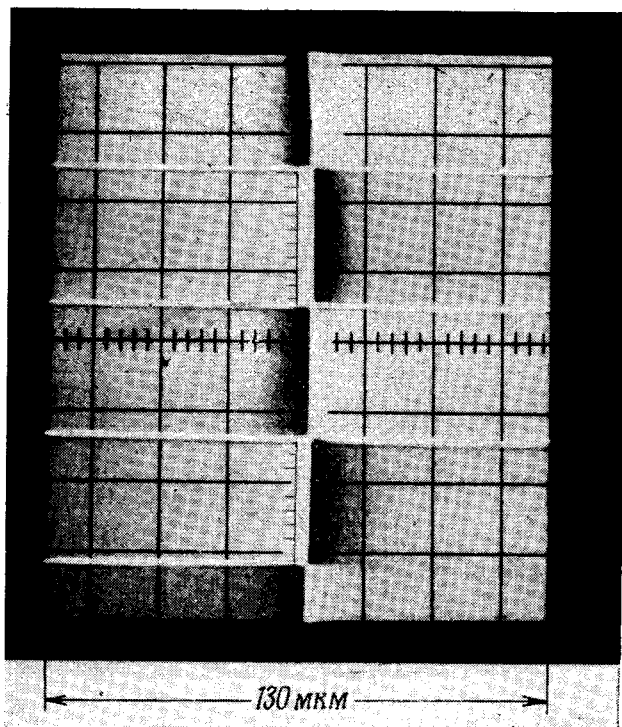


При напряжении смещения, приложенном в одном направлении, появляется темная линия справа от яркой линии (фиг. 8.15), а при перемене знака напряжения смещения темная линия перемещается влево от центральной границы зерен



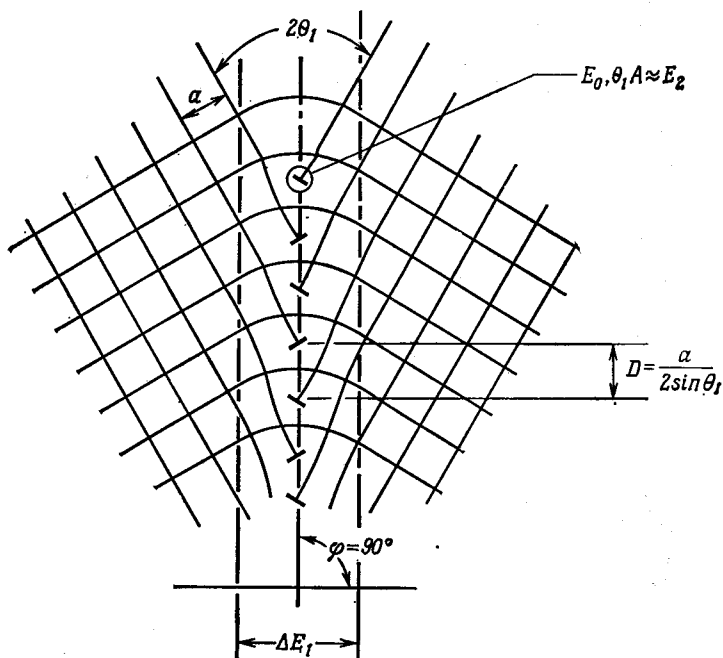
Фиг. 8.16. Сканирование бикристалла в плоскости  $xy$  при наличии смещения в запертом направлении (барьерный слой справа).

(фиг. 8.16). На приведенной осциллограмме ясно видно изменение в расположении области обеднения (светлая сторона) при переключении полярности смещения (фиг. 8.17).



Фиг. 8.17. Сканирование бикристалла германия в плоскости  $xz$  при периодическом изменении знака смещения.

В таких образцах, в которых граница зерен проходит через весь образец, для получения видимой картины не обязательно прикладывать внешнее напряжение. Работая с малыми сопротивлениями, как в схеме фиг. 8.14, и используя постоянный ток



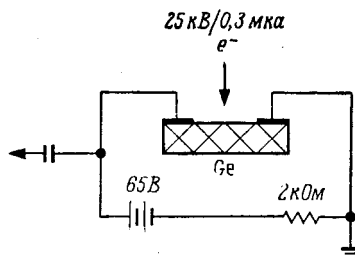
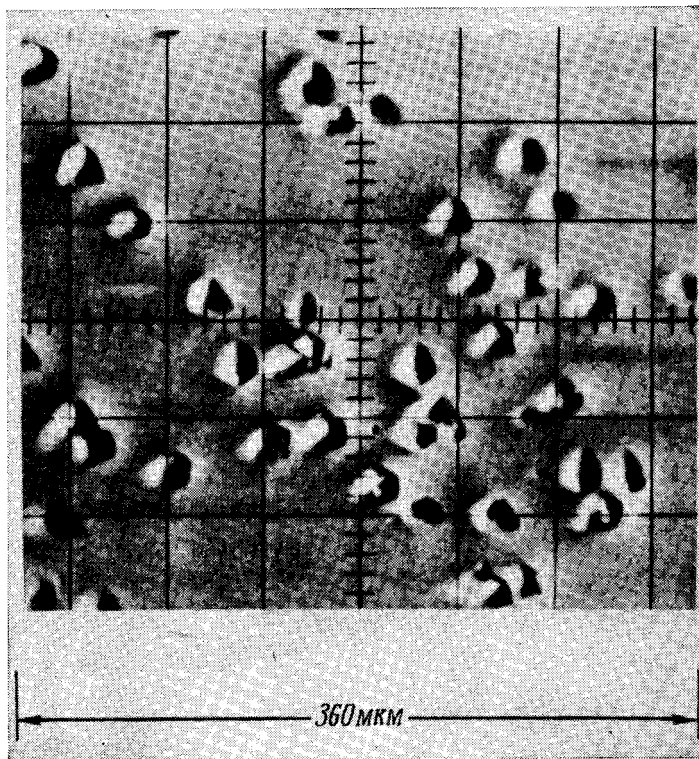
Фиг. 8.18. Модель симметричной границы зерен в гипотетической кубической решетке.

$$\Delta E_1 \approx -E_0 \theta_1 \ln \theta_1 = E_0 \theta_1 \ln \frac{1}{\theta_1}.$$

вместо переменного, можно также получить резкое изображение барьера. Этого следовало ожидать в соответствии со строением симметричной границы зерен, что схематически изображено на фиг. 8.18 [18, 19]. В то время как ширина внутренней нарушенной области равна только примерно 100 Å (энергия  $\Delta E_1$  на фиг. 8.18), протяженность области пространственного заряда составляет много микрометров.

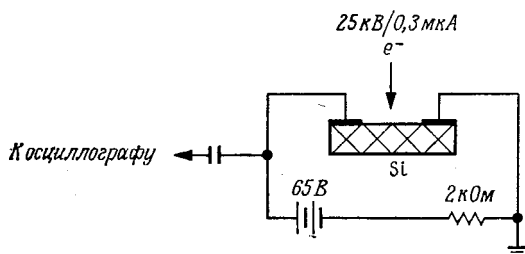
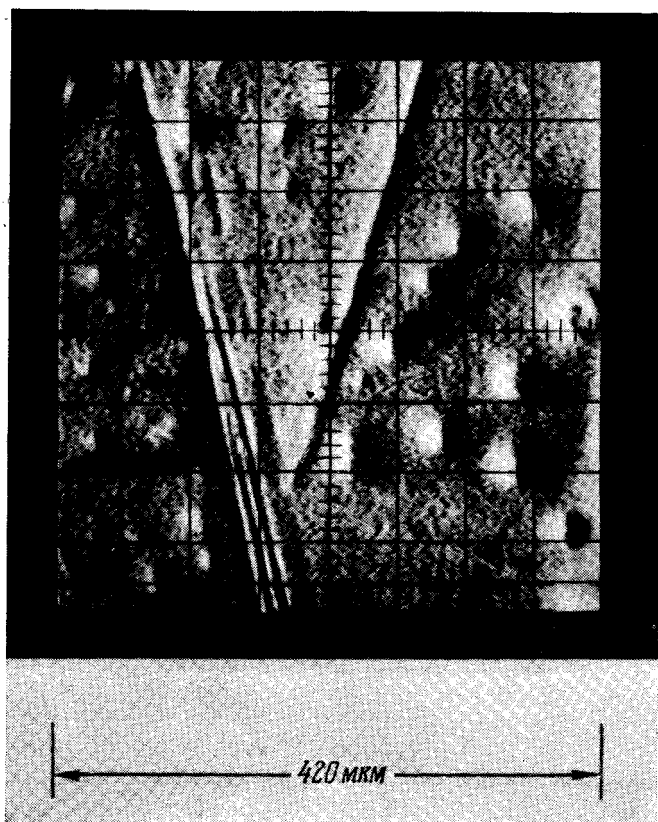
Отдельные краевые дислокации не легко подвергнуть действию смещающего поля, особенно если они расположены перпендикулярно поверхности. Однако при соответствующих смещениях и условиях на поверхности подобные картины СЭП можно получить также и для таких круговых областей пространственного заряда.

Можно изготовить германиевые и кремниевые монокристаллы с малым числом дислокаций, в которых группы дислокаций можно подвергать действию поля на поверхности образца. Напряжение, которое можно подавать на контакты, нанесенные методом вакуумного осаждения, в известной мере зависит от



Фиг. 8.19. Картина СЭП монокристалла германия ( $\rho = 2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , легированный сурьмой) с треугольными дислокациями (микродвойниками) при поперечном смещении.

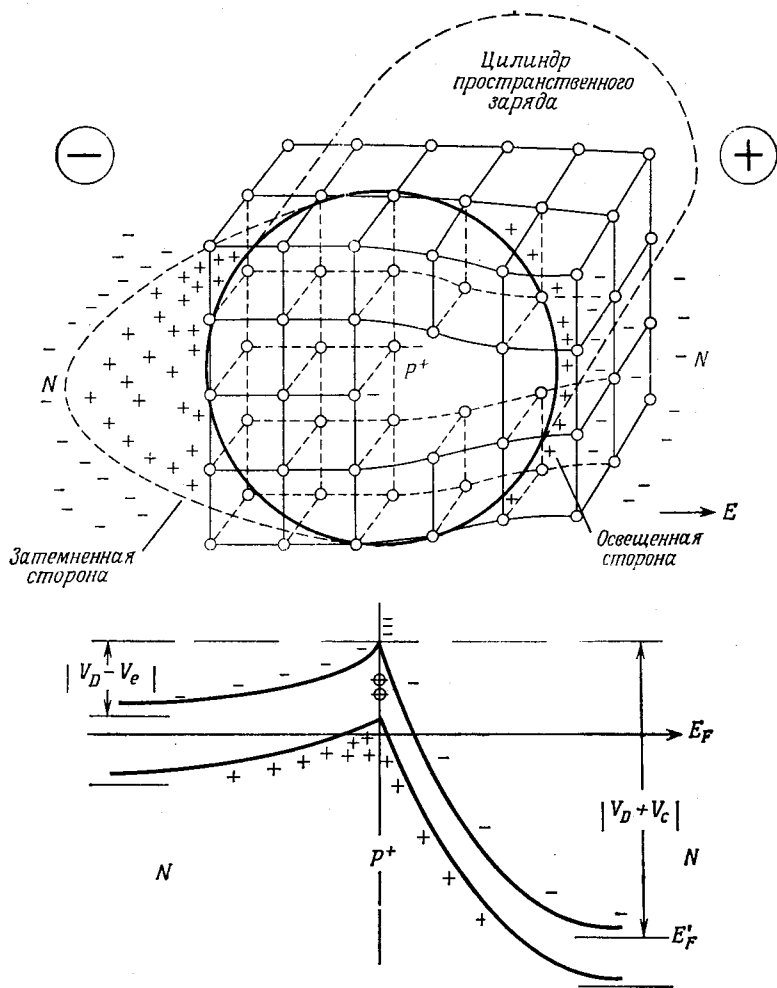
сопротивления материала. Например, для германия с сопротивлением  $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и кремния с сопротивлением  $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и промежутка между электродами  $1,5 \text{ мм}$  оказалось достаточным



Фиг. 8.20. Картина СЭП монокристалла кремния ( $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) с краевыми дислокациями на поверхности при поперечном смещении.

напряжения 65 В (или поля 400 В/см), при котором ясно видны области пространственного заряда вокруг дислокационных линий.

На фиг. 8.19 показан результат сканирования образца германия, имеющего треугольные ямки травления в направлении [111], обычно видимые в микродвойниковых областях. Из характера расположения светлых и темных областей видно, что они обусловлены пространственным зарядом и нарушенными



Фиг. 8.21. Модель и зонная схема трубки пространственного заряда краевой дислокации в гипотетической кубической решетке.

связями. В образце кремния (фиг. 8.20) видны области пространственного заряда того же размера (20 мкм), расположенные вокруг краевой дислокации в направлении [111]. Видны также малые дислокационные пятна диаметром, не превышающим несколько микрометров. Диаметр трубки пространственного заряда зависит также от величины разориентации и направления дислокационной линии относительно поверхности. Наклонное расположение дислокации увеличивает пятно, а перпендикулярное поверхности положение соответствует минимальным размерам пятна, приближающимся к теоретическому значению размера трубки пространственного заряда. На фиг. 8.20 видны также поверхностные нарушения в виде царапин, которые мы обсудим несколько ниже.

Рассматривая модель краевой дислокации в гомополярной решетке, мы приходим к заключению, что дополнительная полуплоскость, вводящая в кристалл цепочку свободных или ненасыщенных связей, приводит к появлению пространственного заряда. Отрицательный заряд ядра дислокации в германии, а в большинстве случаев также в кремнии, образуется посредством притяжения свободных электронов к ненасыщенным связям в гибридованных связях. Последние создают локализованный пространственный заряд. В кристаллах с дислокациями точки решетки, расположенные на дополнительной полуплоскости, образуют линейный заряд, вокруг которого устанавливается цилиндрический пространственный заряд. Свойства этих цилиндрических пространственных зарядов впервые были описаны Ридом [21], а исследования их электронных свойств стали предметом дальнейших работ [19, 22—24]. Согласно модели Рида, краевые дислокации образуют трубку пространственного заряда, как это видно на фиг. 8.21. В действительности трубка пространственного заряда включает в себе сотни точек решетки; на фиг. 8.21 она уменьшена по очевидным причинам.

Приложение поля указанного на фиг. 8.21 знака смещает одну сторону  $n-p-n$ -структуры в прямом направлении, ограничивая пространственный заряд, сжимает барьер и уменьшает число носителей, создаваемых электронным пучком. Однако на другой стороне (справа на фиг. 8.21) высокая скорость генерации и рекомбинации носителей увеличивает ток образца, в результате чего осциллограмма становится более яркой. Если  $c$  — промежуток между ненасыщенными связями, а  $a$  — расстояние между захваченными электронами, то их функция распределения имеет вид

$$f = \frac{c}{a}; \quad (8.50)$$

в первом приближении можно принять, что распределение Ферми определяется выражением

$$f_0 = \left( 1 + \exp \left\{ \frac{E_D - E_F}{kT} \right\} \right)^{-1}, \quad (8.51)$$

где  $E_D$  — уровень энергии дислокации,  $E_F$  — уровень Ферми. (Это предположение [21] не справедливо для плотно расположенных сеток, таких, как границы зерен, поскольку там плотность заряда ограничена кулоновским взаимодействием.) Если каждая дислокация имеет заряд  $e$ , то средняя плотность положительного заряда цилиндра пространственного заряда составляет

$$\frac{e}{a} = e(N_d - N_a - n + p)\pi R^2 = e \frac{f_0}{c}, \quad (8.52)$$

где  $R$  — радиус цилиндра,  $e$  — заряд электрона,  $N_d - N_a$  — разность концентрации доноров и акцепторов.

Пренебрегая плотностями свободных носителей  $n$  и  $p$ , получаем радиус цилиндра пространственного заряда в виде

$$R = \left[ \frac{f_0}{\pi c (N_d - N_a)} \right]^{1/2}, \quad (8.53)$$

где  $f_0 \sim 1/10$  при 300 К, что дает при концентрации носителей  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  величину радиуса цилиндра порядка нескольких микрометров. Высота барьера может быть найдена из величины потенциала линейного заряда. Если ввести величину  $r_k$ , определяемую неравенствами  $R > r_k > a$ , то можно определить потенциал, обусловленный  $n$  электронами, захваченными ненасыщенными связями. Для  $r < r_k$  и  $n > n_k$ , где  $n_k$  — достаточно большое число электронов на линии дислокации, и принимая  $n_k \gg r_k/a$ , получаем [25]

$$\Phi_e(r) = -\frac{2e}{\kappa a} \left[ \sum_{n=1}^{n=n_k} \frac{1}{\sqrt{n^2 + (r/a)^2}} + \ln \frac{N}{2n_k} \right], \quad (8.54)$$

где  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость,  $N$  — полное число электронов на дислокационных уровнях. Потенциал  $\Phi_c(r)$ , создаваемый положительным пространственным зарядом [21], выражается в виде

$$\Phi_c(r) = \frac{e}{\kappa a} \left[ 1 + 2 \ln N \frac{a}{R} - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (8.55)$$

Поскольку полный потенциал  $\Phi(r) = \Phi_e(r) + \Phi_c(r)$ , для предельного случая  $n_k \rightarrow N/2$ ,  $r_k \rightarrow R$  имеем

$$\Phi(r) = -\frac{e}{\kappa a} \left[ 2 \sum_{n=1}^{n=N/2} \frac{1}{\sqrt{n^2 + (r/a)^2}} + 2 \ln \frac{R}{Na} + \left( \frac{r}{R} \right)^2 - 1 \right]. \quad (8.56)$$



Из выражения (8.56) можно найти потенциальный барьер  $\varphi = \varphi(0)$  и вычислить высоту барьера в электронвольтах. Численные оценки [25, 26] показывают, что в большинстве случаев при отсутствии напряжения смещения  $e\varphi$  составляет менее одного электронвольта, а это означает, что барьер может сохраняться только при малых напряжениях смещения в обратном направлении. В этой модели не учитывается влияние внешнего электрического поля на пространственный заряд [27]. Рассматривая контакт между вырожденным ядром дислокационной трубки и объемом полупроводника, получаем ширину барьерного слоя Шоттки  $W_b$  в виде

$$W_b = \left[ \frac{e(V_D + V_e)}{2\pi\epsilon(N_d - N_a)} \right]^{1/2}, \quad (8.57)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость (для германия  $\epsilon = 16$ ),  $V_D$  — напряжение диффузии. Если внешнее напряжение  $V_e \approx 10 \text{ В} \gg V_D$ , то мы получаем большие значения ширины области пространственного заряда:

$$W_b \approx 10^2 - 10^3 \text{ мкм.}$$

Однако правильная модель должна учитывать зависимость от напряжения действительного числа носителей в граничных состояниях, которое заметно влияет на функцию распределения  $f_0$ . Если отношение действительной плотности заряда к равновесной определяется выражением

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right] = \frac{f}{f_0}, \quad (8.58)$$

где  $f_0$  — равновесное распределение Ферми,  $\phi$  — высота барьера в электронвольтах [19, 22], то действительное распределение  $f$  записывается в виде

$$f = \frac{1}{2} \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{E_D - E_F}{kT} \right\} \right]^{-1} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right], \quad (8.59)$$

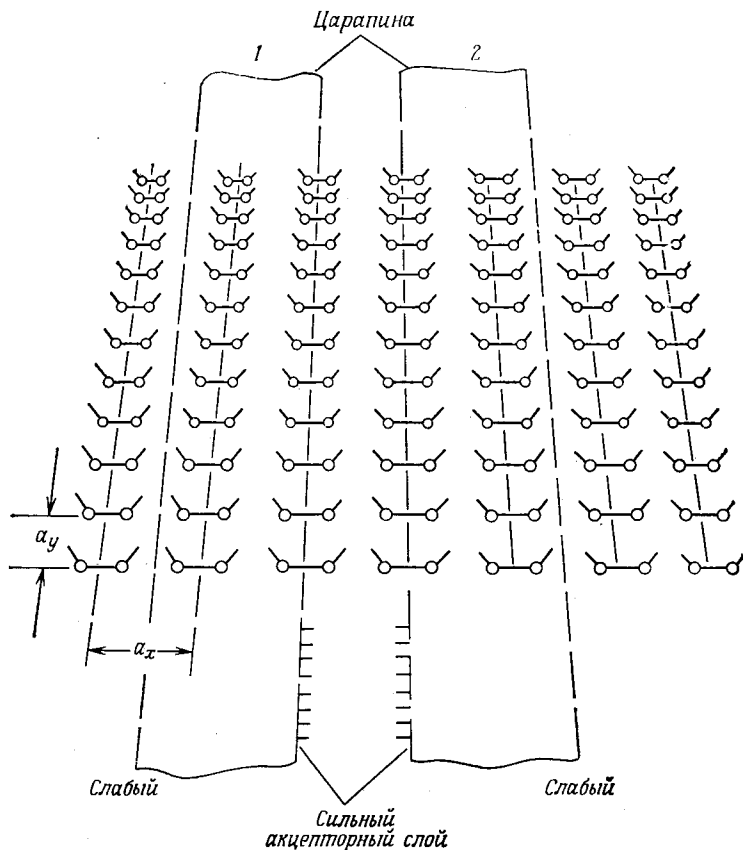
а следовательно, протяженность области пространственного заряда

$$R = \left[ \frac{1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2}}{2\pi\epsilon(N_d - N_a) \left\{ 1 + \exp \left( \frac{E_D - E_F}{kT} \right) \right\}} \right]^{1/2}. \quad (8.60)$$

При больших значениях внешнего напряжения  $V_e$  и высоте барьера порядка десятых долей электронвольта  $R$  может значительно превышать 1 мкм. Непосредственные измерения ширины барьерного слоя электронно-дырочных переходов границы

зерен подтверждают такие большие значения. Локальные изменения работы выхода германия и кремния, вызванные дислокациями, были измерены Лаговским [26], который обнаружил области пространственного заряда радиусом порядка долей миллиметра [22].

Более точным является определение высокой проводимости, параллельной границе зерен, посредством измерений потенциала двухзондовым методом, которое дает значения  $W_b \approx 60$  мкм [27], что согласуется с данными фиг. 8.19 и 8.20. Внутренний ствол трубки пространственного заряда является областью высокой проводимости кристалла благодаря перекрытию волновых функций ненасыщенных связей [22—24]. Это объясняет несостоятельность работы Лаговского [26], а также тот



Фиг. 8.22. Структура нарушенных связей на поверхности (100),  $2a_y = a_x$  [28].

факт, что ему не удалось измерить возрастание работы выхода на линии дислокации, и он измерил лишь уменьшение поверхностного потенциала.

Царапины на поверхности полупроводника проявляют себя таким же образом, как и рассмотренные дефекты решетки при наложении поперечного поля (фиг. 8.20). Протяженность барьера находится в согласии с вычисленными размерами области пространственного заряда. Для царапин, показанных на фиг. 8.20, наблюдается ситуация, характерная для смещения в заперном направлении. В модели нарушенной решетки для поверхности полупроводника положение царапин существенно при определении направления ненасыщенных связей, нарушенных царапинами, и приводит к появлению различных боковых зарядов (см. модель на фиг. 8.22) [28].

В сложных соединениях, подобных GaAs, полярность решетки усложняет картину, но существенные черты краевой дислокации остаются прежними. Заряд ядра дислокации может быть разным в зависимости от того, пересекает ли вектор скольжения  $\alpha$ - или  $\beta$ -поверхность, а также от легирования (гл. 7, § 5). При этом образуется трубка краевой дислокации с цилиндром пространственного заряда, и по обе стороны от границы имеются слои высокой проводимости [24].

Кэйзи [29] сообщил, что в его экспериментах по рекомбинационному излучению белые области, окружающие черные пятна дислокации (размерами от 3 до 6 мкм), настолько широки (10—50 мкм) и яркие, что они не могут вызываться лишь атомами дополнительной полуплоскости. Пятна дислокаций, показанные на фиг. 8.19 и 8.20, имеют такие же размеры, как на картинах рекомбинации Кэйзи, а сигналы тока, используемые в нашем случае, позволяют локализовать эффект непосредственно в области пространственного заряда. Однако в случае Кэйзи очень широкие яркие области, окружающие дислокации, совпадают с областями, свободными от ямок травления, вокруг дислокаций на травленной поверхности. Следовательно, эти поверхности должны быть либо деформированными, либо содержать выделения (атомы теллура) легирующего материала, которые вводят уровни энергии, необходимые для излучательной рекомбинации. Хотя в опытах Кэйзи яркие области обусловлены высокой эффективностью излучательной рекомбинации  $\eta_q$ , в наших экспериментах яркие пятна соответствуют низкой эффективности излучательной рекомбинации  $\eta_q$ . Поскольку  $\eta_r = 1 - \eta_q$ , находим для эффективности безызлучательной рекомбинации

$$\eta_r = 1 - \frac{C}{n_i^2} \tau_{nr} n_0 \int_0^{\infty} \alpha(h\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d(h\nu), \quad (8.61)$$

где  $C$  — константа,  $n_i^2$  — произведение равновесных концентраций электронов и дырок,  $\tau_{nr}$  — время жизни, определяемое безызлучательной рекомбинацией,  $\alpha(h\nu)$  — коэффициент поглощения для кванта энергии  $h\nu$ . В этом случае мы ожидаем, что  $\eta_q \ll 1$  для большого токового сигнала, что противоположно данным опытов Кэйзи.

#### § 4. Заполнение дислокационных центров электронами

Линия ненасыщенных связей, введенная в совершенную периодическую структуру кристалла, может рассматриваться как изолированное нарушение для носителей заряда в континууме зоны проводимости.

Точечные заряды ненасыщенных связей  $q_i$  расположены в решетке на расстояниях  $r_{ij}$ , которые определяются коэффициентом заполнения  $f$ , представляющим собой отношение числа заполненных связей к числу незаполненных связей. При комнатной температуре это отношение может достигать значения порядка 0,1. Полная электростатическая энергия ряда точечных зарядов дается выражением

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_i \psi_i q_i, \quad (8.62)$$

где  $\psi_i$  — потенциал, имеющий вид

$$\psi_i = \sum_{j(\neq i)} \frac{q_j}{kr_{ij}}. \quad (8.63)$$

Таким образом, для энергии  $E_i$  получаем выражение

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_i q_i \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{kr_{ij}}, \quad (8.64)$$

где  $k$  — диэлектрическая проницаемость материала.

Диаметр этого линейного заряда в совершенной кристаллической структуре порядка 100 Å. Однако диаметр электронного цилиндра пространственного заряда может быть в 100 раз больше. Предположим, что некоторая часть  $f$  всех имеющихся ненасыщенных связей заполнена вторым электроном и образует двойные ненасыщенные связи:

$$f = \frac{c}{a}, \quad (8.65)$$

где  $c$  — расстояние между уровнями ненасыщенных связей,  $a$  — промежуток между заполненными уровнями; например,  $c = 10$  с при 300 К и  $f = 0,1$ .

Определяя электростатическую энергию на один добавочный электрон в виде

$$E_s = E(f)$$

и принимая, что распределение плотности пространственного заряда равномерно, т. е.

$$\rho = e(N_d - N_a),$$

Рид получил следующее выражение для  $E_s$ :

$$E_s = \frac{e^2}{ka} \left( \ln \frac{R}{a} - 0,866 \right) \quad (8.66)$$

[см. (7.22) и (7.28)]; здесь  $e^2/kc = E_0$  — энергия взаимодействия электронов внутри линейного заряда (8.64) ( $k$  — диэлектрическая проницаемость; для германия  $k = 16$ ), которая может быть записана в виде

$$E_0 = \frac{e^2}{kaf}. \quad (8.67)$$

Здесь

$$f = c\pi R^2(N_d - N_a) \quad (8.68)$$

[см. (7.11)]. Введем обозначение

$$f_c = c\pi^{1/2}(N_d - N_a)^{1/2}, \quad (8.69)$$

соответствующее случаю, когда  $R = a$ , т. е. когда расстояние между заполненными уровнями равно радиусу цилиндра пространственного заряда. Тогда получим

$$\left( \frac{f}{f_c} \right)^{1/2} = \pi R^3(N_d - N_a),$$

или

$$\left( \frac{f}{f_c} \right)^{3/2} = \frac{R}{a};$$

подставляя это последнее выражение в (8.66), найдем

$$E_s = fE_0 \left( \frac{3}{2} \ln \frac{f}{f_c} - 0,866 \right). \quad (8.70)$$

Согласно распределению Ферми, свободная энергия на одну связь определяется выражением

$$f[E_D - E_F + E_s(f)], \quad (8.71)$$

где  $E_D$  — дислокационный акцепторный уровень, энергия которого отсчитывается вверх от края валентной зоны. Минимизируя (8.71) относительно  $f$ , получаем

$$E^*(f) = E_F - E_D = \frac{d}{df} \{fE_s(f)\}. \quad (8.72)$$

В интервале, где справедливо выражение (8.66),  $E_s$  приближенно можно считать линейной функцией  $f$ . Следовательно, электростатическая энергия  $fE_s$  на дислокацию изменяется как  $f^2$ , и  $E^*(f)$  имеет такой же вид, как  $E_s$ , что приводит к выражению

$$E^*(f) = \frac{e^2}{ka} f \left( 3 \ln \frac{f}{f_c} - 0,232 \right), \quad (8.73)$$

которое также было получено Ридом.

Логан, Пирсон и Клейнман [5] получили кривую температурной зависимости доли объема кристалла  $v$ , занятой цилиндрами пространственного заряда (8.30). Они нашли, что для энергии дислокационного уровня  $E_D = 0,179$  эВ измеренная кривая (фиг. 8.11) дает очень хорошее совпадение с теорией. Соответственно они заключили, что при комнатной температуре  $v$  находится в интервале от 0,1 до 0,2.

Следует отметить, что положение дислокационного уровня известно с некоторой неопределенностью. Не может быть сомнений в том, что редко расположенные дислокации образуют уровни, имеющие меньшую энергию, чем более плотно расположенные дислокационные трубки. Как мы увидим ниже, при слиянии отдельных трубок пространственного заряда возникают новые уровни энергии, в частности возникает уровень, который расположен дальше от валентной зоны, чем все остальные.

Логан, Пирсон, Клейнман указали также на трудности, возникающие при подсчете дислокаций по ямкам травления и при оценке величины  $X = l/l_D$ , где  $l$  — средняя длина свободного пробега в материале без дислокаций, а  $l_D$  — при наличии дислокаций.

Используя время релаксации  $\tau$ , согласно теории потенциала деформации, имеем

$$\tau = \frac{l_D}{v(E)},$$

где  $v(E) = (2E/m^*)^{1/2}$  — скорость вдоль поверхности постоянной энергии,  $E$  — энергия электрона,  $m^* = (m_1, m_2, m_3)^{1/3}$  — эффективная масса.

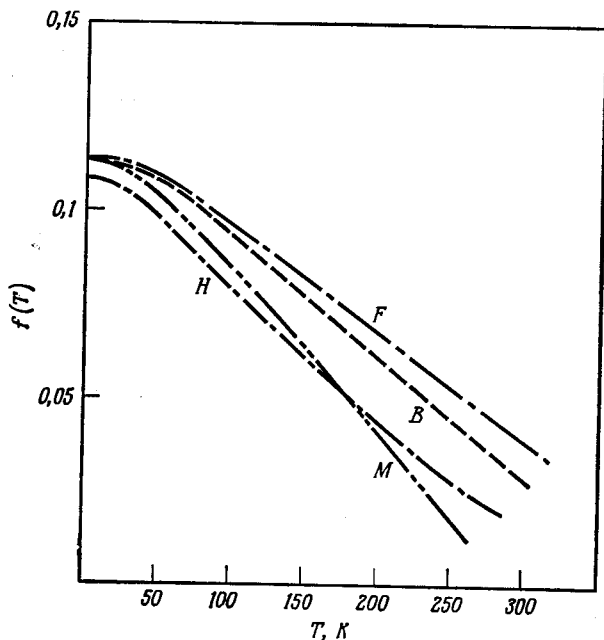
Возникает вопрос о правильном определении значений эффективной массы, связанной с деформацией зоны в полях упругих напряжений дислокаций. Обычно принимается, что для плотности дислокаций в интервале от  $5 \cdot 10^7$  до  $3,5 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup> существует дислокационный уровень 0,2 эВ.

До сих пор мы применяли статистику Ферми для функции  $f$ . Как заметил уже Рид, близко расположенные линии акцепторов не могут описываться статистикой Ферми. Рид сравнил различные методы расчета  $f(T)$  (фиг. 8.23).

Существует несколько областей значений  $f = c/a$ , соответствующих изменению промежутка  $a$  между заполненными уровнями. Для энергии взаимодействия (8.64) или энергии электростатического взаимодействия

$$fE_0$$

можно выделить несколько областей в зависимости от отношения энергии взаимодействия между соседними электронами,



Фиг. 8.23. Степень заполнения дислокационных уровней энергии (функция распределения)  $f(T)$  для различных статистик.

$F$ —статистика Ферми,  $B$ —Больцмана,  $H$ —приближение гармонического осциллятора,  $M$ —уровни, полученные из условия минимума энергии системы.

расположенными в местах ненасыщенных связей, к тепловой энергии:

1.  $fE_0 \ll kT$ ,
2.  $fE_0 < kT$ ,
3.  $fE_0 \approx kT$ ,
4.  $fE_0 > kT$ .

В первом случае промежуток между заполненными связями велик (или температура высока) или имеет место сильное размывание электронного облака вдоль линии связей. В этом слу-

чае можно использовать статистику Максвелла для невырожденного электронного газа. Применимо рассмотрение посредством минимума энергии; при этом  $f$  приближенно можно представить в виде

$$f \approx \int k \ln \left( \frac{N_d - N_a}{N_a} \right) dT. \quad (8.74)$$

Рид показал, что такое рассмотрение лучше всего подходит для случая низких температур. Во втором случае применима статистика Ферми, так как здесь  $f$  уже настолько велико, что  $W$  способов размещения  $N$  электронов по связям имеют приблизительно одинаковую энергию.

Другие решения, соответствующие условиям, промежуточным между условиями применения статистики Ферми и метода минимума энергии, используют приближение Больцмана и приближение гармонического осциллятора [21]. Экспериментальные данные показывают, что при комнатной температуре степень заполнения в лучшем случае равна приблизительно  $10^{-2}$  для разумных значений приращения свободной энергии. В действительности измерены много большие значения. Хотя для нормального распределения Ферми

$$f = \frac{1}{1 + \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{kT} \right\}}, \quad (8.75)$$

где  $\Delta E = E_F - E_D \approx 0,3$  эВ (для германия), можно получить предельное значение  $f = 1/2$ ; измерения в случае границ зерен при приложении поперечного напряжения смещения дают более высокие значения.

Следовательно, третий и четвертый случаи, указанные выше, применимы не только при низких температурах, но и при большой плотности дислокаций и высокой степени заполнения связей. Если в случае близкого расположения дислокаций имеет место боковое перекрытие, то степень вырождения может быть заметно увеличена при расширении области пространственного заряда (поперечное напряжение смещения отлично от нуля). В предельном случае заполнения, когда  $a = c$ , что соответствует полному перекрытию волновых функций, происходит переход от дискретных уровней к непрерывной зоне энергии ( $f$  — среднее число квантов энергии, приходящихся на один электрон). В этом случае разумно предположить, что для электронных состояний справедливо распределение Планка и

$$f = \frac{1}{\exp \left( \frac{\Delta E}{kT} - 1 \right)} \approx \frac{1}{1 + \frac{\Delta E}{kT} - 1} \approx \frac{kT}{\Delta E} \quad (8.76)$$



для малых  $\Delta E$ . Считая, что и степень заполнения подчиняется функции распределения Ферми, получаем

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_2 - E_F}{kT}\right)}, \quad (8.77)$$

где  $E_2$  — дислокационный уровень,  $E_F$  — уровень Ферми.

Размеры цилиндра пространственного заряда вокруг дислокационного ряда зависят от величины, обратной промежутку между заполненными уровнями,  $1/a$ . Поэтому, можно положить

$$\pi R^2 (N_d - N_a) = \frac{1}{a}, \quad (8.78)$$

откуда следует, что при уменьшении промежутка между заполненными связями радиус цилиндра должен возрастать:

$$R^2 = \frac{1}{\pi a (N_d - N_a)}. \quad (8.79)$$

Записывая  $a = c/f$  и подставляя выражение (8.77) в (8.79), получаем формулу для радиуса цилиндра пространственного заряда

$$R = \left[ \pi c (N_d - N_a) \left\{ 1 + \exp\left[\frac{E_2 - E_F}{kT}\right] \right\}^{1/2} \right]^{-1/2}. \quad (8.80)$$

Типичные значения этого радиуса для электронного германия ( $N_d - N_a \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) с  $f = 0,1$  при температуре 300 К лежат между  $10^{-4}$  и  $10^{-3}$  см.

Радиус такого цилиндра пространственного заряда велик не только по сравнению с  $a$  (средним промежутком между заполненными уровнями), но и по сравнению со средним расстоянием между избыточными донорами в объеме образца при обычных интервалах легирования:

$$(N_d - N_a)^{-1/3} \approx (10^{15})^{-1/3} = 10^{-5} \text{ см.}$$

В вырожденном материале (концентрация носителей больше  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) примесные атомы находятся на расстоянии друг от друга, равном 10 постоянным решетки ( $10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответствует  $2,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ ; при межатомном расстоянии  $a = 5 \cdot 10^{-8}$  см расстояние между атомами примеси равно 10 постоянным решетки). Такая плотность примесных атомов сравнима с плотностью заполненных уровней на границе зерен и поэтому исключает обнаружение электронных свойств последних вследствие следующих причин:

1. Объемная проводимость сравнима с проводимостью вдоль уровней ненасыщенных связей.

2. Пространственный заряд и барьерный слой не могут быть определены, так как вырожденный материал уменьшает ширину области пространственного заряда до длины туннелирования через барьер.

Другой аспект рассматриваемого вопроса связан с образованием пространственного заряда, а именно с возрастанием  $f$  при приложении внешнего напряжения. Если  $q_0$  — равновесное число зарядов, локализованных на границе, а  $q$  — число зарядов при приложении напряжения смещения  $V_e$ , то имеем

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right], \quad (8.81)$$

где  $\phi$  — высота барьера,  $e$  — заряд электрона,  $V_e$  — внешнее напряжение (вывод см. в гл. 10, § 2). Это изменяет радиус цилиндра пространственного заряда до значения

$$R = \left\{ \frac{\frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]}{c\pi(N_d - N_a)} \right\}^{1/2}. \quad (8.82)$$

Рассматривая плоскость границы зерен в целом как суперпозицию цилиндров пространственного заряда, заключенных между двумя плоскостями, можно определить новый коэффициент заполнения  $f'$ . Если расстояние между свободными связями определяется выражением

$$D = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)}, \quad (8.83)$$

где  $b$  — вектор Бюргера (гл. 3, § 2), то промежуток между заполненными связями равен

$$a' = \frac{D}{f'}. \quad (8.84)$$

Плотность состояний в плоскости границы зерен  $N_D$  определяется тогда выражением

$$N_D = \frac{ff'}{Dc} \text{ см}^{-2}. \quad (8.85)$$

При  $\theta > 1^\circ$  расстояние  $D$  приближается к величине вектора Бюргера  $b$ , который в случае простой кубической решетки равен вектору трансляции решетки и, следовательно, приблизительно совпадает с  $c$ . При наложении внешнего напряжения  $V_e$  как  $f$ , так и  $f'$  зависят от  $V_e$ , что следует из соотношения (8.81). Следовательно, плотность состояний  $N_D$  в области границы зерен выражается формулой

$$N_D = \frac{ff'}{D^2} = \frac{\frac{1}{4} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]^2}{b^2}, \quad (8.86)$$

где  $f = f'$  для средних углов наклона, что дает

$$N_D \approx \frac{f^2}{b^2}.$$

При  $f = 0,1$  и  $b = 5 \cdot 10^{-8}$  см получаем

$$N_D \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2},$$

или в пересчете на единицу объема

$$N_D^* \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}.$$

Эта плотность уровней почти соответствует вырождению и объясняет высокую проводимость и другие вырожденные свойства таких границ зерен (или трубок); при этом

$$f = \frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]. \quad (8.87)$$

Согласно выражению (8.87), степень заполнения может достигать значений, превышающих 1; при  $f = 1$  для плотности состояний  $N_D^*$  имеем

$$N_D^* = 8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}.$$

Это объясняет, почему даже при вырожденном состоянии объема образца с концентрацией примесей  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  границы зерен все еще являются областями высокой проводимости и образуют пространственный заряд. В этом случае даже в вырожденном материале имеется приблизительно 10 дислокационных зарядов на один примесный.

Из информации о свойствах вырожденных полупроводников можно сделать вывод о том, что удельное сопротивление и подвижность практически не зависят от температуры. Слабую зависимость  $\rho$  и  $\mu_n$  от температуры ранее наблюдала для кристаллов вырожденного германия и кремния Конвелл [30] и объясняла это слиянием примесных уровней с зоной проводимости. Полное перекрытие волновых функций является критерием такого рода явления для проводимости.

Основные вопросы, касающиеся пространственного заряда, высоты барьера, магнетосопротивления, проводимости слоев, подвижности и т. п., рассматриваются в гл. 10.

### Приложение.

#### Перенос электронов через дислокационные кулоновские цилиндры

При рассмотрении задачи о переносе носителей через область линейного заряда принимается, что свободные носители возникают в области пространственного заряда совершенного кристалла и проникают в область дислокации. Свойства носителей

определяются решением уравнения Шредингера для случая, когда зона разрешенных энергий деформирована возмущающим потенциалом, в данном случае потенциалом границ зерен  $V(x, y, z)$ . Использование метода Слетера [49] позволяет получить решение волнового уравнения

$$\nabla^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m} [V_p(x, y, z) + V(x, y, z)] \psi = -E\psi \quad (8.88)$$

$[V_p(x, y, z)$  — периодический потенциал,  $E$  — полная энергия,  $\hbar = h/2\pi]$  для одномерного случая в виде волновой функции

$$\psi(x) = \sum_k \phi(x_k) a(x - x_k). \quad (8.89)$$

Здесь  $a(x - x_k)$  — функции Ванье [27], которые определяются выражением

$$a(x - x_k) = \sum_p \exp\left(\frac{ipx_k}{\hbar}\right) \psi_0(p, x). \quad (8.90)$$

Поэтому решение уравнения (8.88) в виде функции эффективного импульса  $p$  и координаты  $x$  имеет вид

$$\psi(p, x) = \sum_k \phi(x_k) \sum_p \exp\left(\frac{ipx_k}{\hbar}\right) \psi_0(p, x) \quad (8.91)$$

и представляет собой суперпозицию блоховских волн; здесь  $\phi(x_k)$  — коэффициенты амплитуды и фазы волновых функций вблизи  $k$ -го атома, которые удовлетворяют условию

$$E_{0p} \phi(x) + V(x) \phi(x) = E \phi(x), \quad (8.92)$$

где оператор

$$E_{0p} = E_0 \left( -i\hbar \frac{\delta}{\delta x} \right) \quad (8.93)$$

заменяет  $E_0(p)$  в невозмущенном случае.

Можно получить решение уравнения (8.92) методом Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна [50—53], если принять, что  $E_0(p)$  является периодической функцией  $p$  вида

$$E_0(p) = E_0(-p) = \sum_n b_n \cos \frac{pna}{\hbar} = \sum_n c_n p^n, \quad (8.94)$$

где  $b_n$  и  $c_n$  — константы, зависящие от вида периодического потенциала  $V_p(x)$ ,  $a$  — постоянная решетки.

Принимая во внимание (8.93) и (8.94), можно записать уравнение (8.92) в виде

$$\sum_n c_n \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right)^n \phi(x) + V(x) \phi(x) = E \phi(x). \quad (8.95)$$

Это операторное уравнение бесконечно высокого порядка может быть решено, если задать периодический возмущающий потенциал  $P(E - V)$ , зависящий от  $V$ , в виде

$$E - V = \sum_n c_n P^n. \quad (8.96)$$

Если функция  $P$  удовлетворяет условию (8.96), то  $\pm(P + 2m\pi\hbar/a)$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2$  и т. д. также удовлетворяют этому условию. Поскольку возмущающий потенциал  $V$  зависит от  $x$ ,  $P$  также является многозначной функцией  $x$ , т. е.

$$E - V(x) = \sum_n c_n P^n(x). \quad (8.97)$$

Таким образом, решение уравнения (8.95) можно записать в виде

$$\phi(x) = C \left( \frac{dV}{dp} \right)^{-1/2} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int P(x) dx \right], \quad (8.98)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования.

В случае зоны, искаженной, например, линией нарушенных связей, можно написать общую функцию, удовлетворяющую (8.97), в виде

$$P(x) = \pm p(x) + \frac{2\pi m\hbar}{a} \quad (m = 0, \pm 1, \dots). \quad (8.99)$$

Это дает решение уравнения (8.95), соответствующее (8.98):

$$\phi(x) = C \left( \frac{dV}{dp} \right)^{-1/2} \exp \left[ \pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right] e^{2\pi i m x/a}. \quad (8.100)$$

Но мы имеем

$$\frac{dV}{dp} = - \frac{d(E - V)}{dp}, \quad (8.101)$$

и для возмущенного кристалла правая часть уравнения (8.101) соответствует локальному значению скорости блоховских волн:

$$\frac{d(E - V)}{dp} = v(x). \quad (8.102)$$

Отсюда получаем преобразованное выражение (8.100) в виде

$$\phi(x) = \frac{C}{[v(x)]^{1/2}} \exp \left[ \pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx + \frac{2\pi i m x}{a} \right], \quad (8.103)$$

являющееся решением уравнения (8.92). Оба эти выражения имеют бесконечно высокий порядок. Рассматривая только решения для некоторых точек решетки, представляющих интерес, можно записать (8.103) в виде линейной комбинации двух функций:

$$\phi(x) = \frac{C}{[v(x)]^{1/2}} \exp \left[ \pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right]. \quad (8.104)$$

Для преобразованной локальной скорости волнового пакета  $v(x)$ , согласно (8.102) и (8.64), имеем

$$v(x) = \frac{d}{dp} \left[ E - \frac{1}{2} \sum_i q_i \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{kr_{ij}} \right]; \quad (8.105)$$

при наличии дислокационного ряда мы получаем решение

$$\phi(x) = \frac{C \exp \left( \pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx \right)}{\left\{ \frac{d}{dp} \left[ E - \frac{1}{2} \sum_i q_i \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{kr_{ij}} \right] \right\}^{1/2}}. \quad (8.106)$$

Отсюда сразу можно получить, что в отсутствие возмущающего потенциала [ $V(x) = 0$ ]  $p(x) = \text{const}$ ,  $v(x) = \text{const}$ , и выражение (8.104) записывается в виде

$$\phi(x_k) = c_1 e^{ipx_k/\hbar} + c_2 e^{-ipx_k/\hbar}, \quad (8.107)$$

т. е. представляет собой линейную комбинацию двух независимых блоховских волн.

При наличии возмущающего потенциала локальная скорость волнового пакета сильно зависит от вида возмущения. Для некоторых специальных случаев, как мы видели, можно оценить электростатическую энергию границы зерен  $E = 1/2 \sum \psi_i q_i$  и рассмотреть решение (8.106).

В общем случае зависящая от времени волновая функция может быть преобразована таким образом, чтобы она включала потенциальную энергию возмущения (8.62)

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \psi_i q_i;$$

в результате мы получаем

$$\begin{aligned} \psi_{p_x}(x_1, t) &= u_{p_x}(x) \exp \left[ \frac{2\pi i}{\hbar} (E - E_{p_x} t) \right] = \\ &= u_{p_x}(x) \exp \left[ \frac{2\pi i}{\hbar} \left( \frac{1}{2} \sum_i \psi_i q_i - E_{p_x} t \right) \right], \end{aligned} \quad (8.108)$$

где  $u_{p_x}(x)$  — периодическая амплитуда решетки.

## § 5. Дислокации и безызлучательная рекомбинация

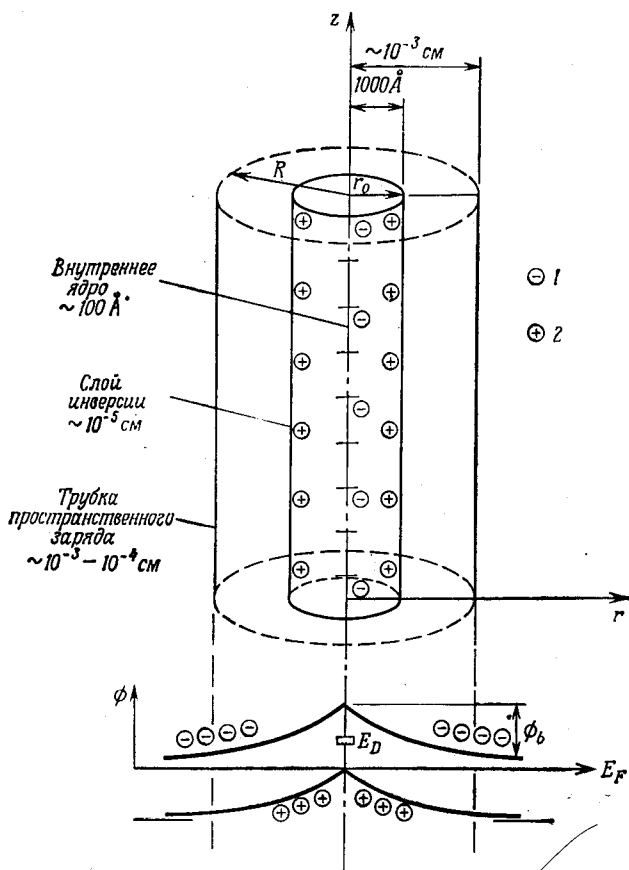
В данном параграфе рассматривается только случай статистически распределенных и достаточно удаленных друг от друга дислокаций. Это означает, что расстояние между отдельными дислокационными трубками больше, чем радиус трубки:

$$d_D > R$$

(фиг. 7.14). Случай скоплений дислокаций, линейаризованных и малоугловых границ рассматривается в гл. 9 и 10. Мы начнем с рассмотрения барьерного слоя вокруг дислокаций, который лежит в основе всех проблем рекомбинации и захвата.

Моррисон [31] показал, что расхождения с теорией рекомбинации Шокли — Рида в случае малого затухания инжектированных носителей могут быть объяснены на основе модели пространственного заряда. В этом случае нет необходимости вводить неизвестные ловушки с уровнями, расположенными в глубине запрещенной зоны.

Если начать с представления, иллюстрируемого фиг. 8.24, то можно получить потенциал барьера  $\phi_b$  при интегрировании



Фиг. 8.24. Модель дислокационной трубки пространственного заряда.  
1 — свободные электроны, 2 — свободные дырки.

уравнения Пуассона

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \phi_b}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \phi_b}{dz^2} = - \frac{2\pi\rho(r)}{\varepsilon}, \quad (8.109)$$

где  $\rho$  — радиальная плотность заряда дислокационного ряда,  $\pi R^2 \rho = e/a$ ,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $R$  — радиус пространственного заряда дислокации.

В случае  $r \leq R$

$$\phi_b(r) = \frac{\pi\rho}{\varepsilon} (R^2 - r^2). \quad (8.110)$$

В случае  $r \geq R$

$$\phi_b(r) = \frac{\pi\rho R^2}{\varepsilon} \int_{-Na/2}^{+Na/2} \frac{dz}{\sqrt{r^2 + z^2}} \quad (8.111)$$

(фиг. 8.24) и

$$\phi_b(r) = \frac{2\pi\rho R^2}{\varepsilon} \ln \left\{ \frac{z}{r} + \left[ \left( \frac{z}{r} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \right\} \Big|_0^z; \quad (8.112)$$

здесь  $z$  — расстояние вдоль трубки, измеряемое как произведение числа зарядов  $N$  на расстояние  $a$  между ними, т. е.

$$\phi_b(r) = \frac{2\pi\rho R^2}{\varepsilon} \ln \frac{Na}{r}. \quad (8.113)$$

Рассматривая дислокационный ряд как линейный заряд и оценивая потенциал барьера на малых расстояниях  $\lambda$  от ряда, можно, как это сделал Моррисон [31], найти высоту барьера  $\phi$  из уравнения

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{dV}{dr} = \frac{\rho^*}{2\pi\varepsilon r},$$

так как

$$V = - \frac{\rho^*}{2\pi\varepsilon} \ln \frac{R}{\lambda}. \quad (8.114)$$

Здесь  $\rho^* = eN_E$ , где  $N_E$  — число захваченных электронов на единицу длины дислокации:

$$N_E = \pi N_D R^2 = N \frac{f}{c} = N \frac{1}{a}. \quad (8.115)$$

Электроны, имеющие достаточно высокую энергию, могут проникнуть в цилиндр пространственного заряда и остаться там захваченными. Произведение скорости захвата  $R_e$  на время жизни  $\tau_n$  может быть аппроксимировано суммой квантовых состояний с энергией, превышающей значение  $\alpha V_0$ :

$$R_e \tau_n \approx n \sum_{\xi=\alpha V_0}^{\xi=\alpha V} \exp \xi, \quad (8.116)$$

где  $\alpha = e/kT$ ,  $V_0$  — равновесное значение потенциала,



Выражение (8.116) можно заменить интегралом с пределами  $\alpha V_0$  и  $\alpha V$ , т. е.

$$R_e \tau_n \approx n \int_{\alpha V_0}^{\alpha V} e^{\xi} d\xi, \quad (8.117)$$

$$R_e \tau_n \approx n \exp \frac{eV}{kT} - n_0 \exp \frac{eV_0}{kT}. \quad (8.118)$$

Подставляя выражение (8.114), получаем

$$R_e \tau_n \approx n \exp \left[ \left\{ -\frac{\rho^*}{2\pi e} \ln \frac{R}{\lambda} \right\} \frac{e}{kT} \right] - n_0 \exp \left[ \left\{ -\frac{\rho_0^*}{2\pi e} \ln \frac{R}{\lambda} \right\} \frac{e}{kT} \right]. \quad (8.119)$$

Но  $\rho^* = eN_E$  и, следовательно,

$$R_e \tau_n \approx n \exp(-yN_E) - n_0 \exp(-yN_{E_0}), \quad (8.120)$$

где

$$y = \frac{e^2}{2\pi e kT} \ln \frac{R}{\lambda}. \quad (8.121)$$

Моррисон связывает расстояние  $\lambda$  с длиной волны электрона ( $y$  порядка  $10^{-7} 1/kT$  [см], где  $kT$  выражено в электронвольтах). Равновесное число электронов  $n_0$  и истинное число электронов  $n$  меньше, чем  $N_E$ , но так как  $yN_E > 1$  (при  $T < 300$  К), то экспоненциальный множитель изменяется достаточно сильно и выражение (8.120) можно считать правильным.

Для захвата дырок получается аналогичное выражение

$$R_h \tau_p \approx p - p_0 \exp[y(N_{E_0} - N_E)], \quad (8.122)$$

где  $p$  — концентрация дырок,  $p_0$  — равновесная концентрация дырок.

Здесь предполагается, что дырки не захватываются на дислокационные уровни (что несправедливо при низких температурах), и сечение захвата не зависит от энергии дислокационного уровня, которая изменяется при изменении высоты барьера. При таких предположениях можно связать  $\tau_n$  и  $\tau_p$  с временами жизни  $\tau_{n0}$  и  $\tau_{p0}$  Шокли — Рида [12] в электронном материале, т. е.  $\tau_{n0} = \tau_n$ ,  $\tau_{p0} = \tau_p$ .

Принимая, что в стационарном состоянии  $R_e = R_h$  и  $\tau_n \approx \tau_p$ , из (8.120) и (8.122) получаем

$$\exp(-yN_E) = \frac{p + n_0 \exp(-yN_{E_0})}{n + p_0 \exp(yN_{E_0})}, \quad (8.123)$$

Используя формулу (8.123) для вычисления  $R_e$  и  $R_h$  из (8.119) и (8.120), находим

$$R_e = R_h = \frac{\Delta p}{\tau} \frac{n_0}{n + p_0 \exp(yN_{E_0})} = \\ = \frac{n_0}{\tau} [\exp(-yN_{E_0})] [\exp(y\Delta N_E) - 1] \quad (8.123a)$$

при  $n_0 \gg p$ ; здесь  $\Delta p = p - p_0$ ,  $\Delta N_E \equiv N_{E_0} - N_E$ , причем  $\Delta N_E > 0$  для инжекции в электронный материал;  $n \approx n_0$  при  $\tau_p \approx \tau_n$ . При инжекции  $\Delta p'$  дырок они распределяются по имеющимся дислокационным уровням и в валентной зоне:

$$\Delta p' = \Delta p + N_D \Delta N_E, \quad (8.124)$$

где  $N_D$  — плотность дислокаций ( $\text{см}^{-2}$ ).

Избыточная проводимость  $\Delta\sigma = e\mu\Delta p$  обусловлена  $\Delta p'$  электронами, приходящими в зону проводимости, чтобы нейтрализовать  $\Delta p$  дырок, находящихся в валентной зоне:

$$\frac{\Delta\sigma}{e\mu} = 2\Delta p + N_D \Delta N_E. \quad (8.125)$$

Соединяя (8.125) и (8.123), получаем

$$\frac{\tau}{e\mu} \frac{d\Delta\sigma}{dt} = n_0 \exp(-yN_{E_0}) \left( \exp \frac{y\Delta\sigma}{e\mu N_D} - 1 \right), \quad (8.126)$$

где принимается, что  $N_D \Delta N_E \gg \Delta p$ . Уравнение (8.126) показывает, что в этом случае затухание не является просто экспоненциальным. Однако при  $N_D \Delta N_E \ll \Delta p$  имеет место простое экспоненциальное затухание (Шокли — Рид). Из оценки температуры, при которой медленное затухание переходит в быстрое, Моррисон заключил, что его модель соответствует рекомбинации на дислокациях. Действительно, при температуре выше 200 К медленное затухание переходит в нормальное (экспоненциальное), что согласуется с экспериментами Фэна и др. (гл. 10, § 2).

Другим интересным результатом является то, что измерения зависимости фотопроводимости от освещенности могут быть интерпретированы на основе этой модели, что приводит к правильному значению высоты барьера 0,3 эВ (экспериментальное значение 0,27 эВ). Из модели барьера следует также отсутствие медленного затухания в дырочном материале, так как в сильно легированном дырочном материале не может образоваться заметный слой пространственного заряда (случай германия).

Уточнения этой теории в основном касаются временной зависимости захвата дырок при низких температурах или особой

дырочной проводимости внутри трубки пространственного заряда. Фигельский [32] использовал выражение для потенциала Рида

$$\phi_0 = -\frac{e}{\epsilon} \frac{f}{c} \left( 3 \ln \frac{f}{f_c} - 1,232 \right), \quad (8.127)$$

где  $f$  — степень заполнения,  $f_c = c \sqrt[3]{\pi(N_d - N_a)}$  (гл. 7, § 4). Выражение (8.127) дает потенциал, создаваемый всеми другими электронами и положительным пространственным зарядом в точке расположения одного из электронов. При этом используется модель электронного захвата и пренебрегается туннелированием через барьер и возможным вкладом случайных полей упругих напряжений и атмосферы Коттрела. Тогда выражения для скоростей захвата электронов  $R_e$  и дырок  $R_h$  имеют вид

$$R_e = \frac{N_d}{a} [c_e n_b (1 - f) - c'_e N_c f], \quad (8.128)$$

$$R_h = \frac{N_d}{a} [c_h p_b f - c'_h N_v (1 - f)], \quad (8.129)$$

где  $N_d$  — концентрация доноров в объеме образца,  $a$  — промежуток между занятыми дислокационными состояниями,  $c_e$  — вероятность захвата электрона незаполненным состоянием дислокации в единицу времени (коэффициент захвата),  $c'_e$  — вероятность выброса из заполненного состояния в зону проводимости (коэффициент выброса),  $c_h$ ,  $c'_h$  — то же для дырок,  $f$  — функция распределения,  $n_b$ ,  $p_b$  — концентрации электронов и дырок на дислокациях (внутри области пространственного заряда),  $N_c$ ,  $N_v$  — плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне.

Концентрации электронов и дырок на дислокациях, выраженные через потенциал барьера, имеют вид

$$\begin{aligned} n_b &= n \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right), \\ p_b &= p \exp\left(\frac{e\phi}{kT}\right). \end{aligned} \quad (8.130)$$

При термодинамическом равновесии  $R_e = R_h$ , и, следовательно, из (8.128) и (8.129) можно получить выражения для коэффициентов выброса

$$\begin{aligned} c'_e &= \frac{c_e n_{b0} (1 - f_0)}{N_c f_0}, \\ c'_h &= \frac{c_h p_{b0} f_0}{N_v (1 - f_0)}. \end{aligned} \quad (8.131)$$

Подставляя выражение (8.131) в (8.128) и (8.129) и учитывая, что  $f_0 < 1$ , получаем

$$\begin{aligned} R_e &= \frac{c_e N_d}{a} \left[ n_b (1 - f) - \frac{n_{b0} b f}{f_0} \right], \\ R_h &= \frac{c_h N_d}{a} \left[ p_b f - \frac{p_{b0} (1 - f) f_0}{1 - f_0} \right]. \end{aligned} \quad (8.132)$$

Эти выражения для скоростей дислокационного захвата можно преобразовать, подставляя  $\Delta p = p_0 - p$ ,  $\Delta f = f_0 - f$ ,  $\Delta \phi = \phi_0 - \phi = \eta \phi_0$ ,  $\beta = e/kT$ ,  $\Delta n = n_0 - n$ ,  $\eta = \Delta f/f_0$  (коэффициент прилипания). Тогда выражения (8.132) принимают вид

$$\begin{aligned} R_e &= \frac{c_e n_0 N_d}{a} \exp[-\beta \phi_0 (1 - \eta)] [1 - (1 - \eta) \exp(-\beta \phi_0 \eta)], \\ R_h &= \frac{c_h p_0 f_0 N_d}{a} \exp[\beta \phi_0 (1 - \eta)] \left[ \left(1 + \frac{\Delta p}{p_0}\right) (1 - \eta) - \exp(\beta \phi_0 \eta) \right]. \end{aligned} \quad (8.133)$$

При стационарном режиме  $R_e = R_h = G$  (скорость генерации электронно-дырочных пар в единице объема). Тогда систему уравнений (8.133) можно решить относительно  $\Delta p$ ; в результате получим

$$\Delta p = \frac{c_e n_0}{c_h f_0 (1 - \eta)} \exp[-2\beta \phi_0 (1 - \eta)] [1 - (1 - \eta) \exp(-\beta \phi_0 \eta)]. \quad (8.134)$$

Учитывая выражение для  $R_e$  (8.133), из (8.134) можно получить соотношение

$$\Delta p = G \tau_h, \quad (8.135)$$

где  $\tau_h$  — время жизни дырок в стационарных условиях, а именно

$$\tau_h = \frac{a \exp[-\beta \phi_0 (1 - \eta)]}{c_h f_0 N_d (1 - \eta)}. \quad (8.136)$$

Выражения (8.133) и (8.135) играют основную роль при стационарном режиме. Их можно переписать в виде

$$G = \frac{c_e n_0 N_d}{a} \exp[-\beta \phi_0 (1 - \eta)] [1 - (1 - \eta) \exp(-\beta \phi_0 \eta)], \quad (8.137)$$

$$\tau_h = \frac{a \exp[-\beta \phi_0 (1 - \eta)]}{c_h f_0 N_d (1 - \eta)}. \quad (8.138)$$

Зависимость  $\eta$  от скорости генерации  $G$  при различных температурах можно получить из (8.137). (Предполагается, что  $\phi_0(T)$  известно.) Таким образом, можно получить  $\eta = f(T) |_{G=\text{const}}$ . Используя затем зависимость  $\eta(T)$ , можно определить из (8.138) температурную зависимость времени жизни дырок  $\tau_h$ .

При однородном освещении кристалла изменение удельной проводимости записывается в виде

$$\Delta\sigma = e \left[ \Delta\rho (\mu_e + \mu_h) + \Delta f \frac{N_d}{a} \mu_e \right]. \quad (8.139)$$

Первый член в правой части описывает обычную фотопроводимость электронно-дырочных пар, второй определяет вклад тех электронов, которые компенсируют избыточный заряд дырок, захваченных дислокациями. Используя соотношения  $\mu_e/\mu_h \approx 2$ , (8.135) и  $\eta = \Delta f/f_0$ , находим

$$\Delta\sigma = e\mu_e \left[ 1,5G\tau_h + f_0 \frac{N_d}{a} \eta \right]. \quad (8.140)$$

Введение безразмерных величин

$$G^* = \frac{Ga}{c_e n_0 N_d}, \quad \tau_h^* = \tau_h \frac{c_h N_d}{a}$$

приводит к выражению для относительного изменения проводимости

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{1,5G^* \tau_h^* c_e}{f_0 c_h} + f_0 \frac{N_d}{a n_0} \eta, \quad (8.141)$$

которое позволяет сравнивать измеренные значения  $\Delta\sigma$  для различных интенсивностей света с вычисленными значениями  $\eta(G^*)$  и  $\eta(\tau_h^*)$ .

При сравнении вычисленных значений функции  $\eta = f(G^*)$  при температуре  $T = 125$  К с измеренной зависимостью от освещенности монополярного электронного фототока в пластически деформированном германии получается хорошее согласие.

Фигельский указал, что в случае неоднородной генерации само понятие средней длины диффузии является неопределенным, так как диффузия носителей происходит преимущественно вдоль дислокационных линий. Дырки легко проходят вдоль внутренней трубки, и по мере понижения температуры их вклад в общий перенос носителей становится все более существенным (гл. 10).

Необходимо также выяснить, как изменяются коэффициенты  $c'_e$ ,  $c_e$  и  $c'_h$ ,  $c_h$ , которые определяют вероятности прилипания и выброса электронов и дырок. Фигельский предположил, что они не зависят от температуры. Сравнивая значения этих коэффициентов, определенные из измерений фотопроводимости, со значениями, вычисленными из уравнений для скоростей захвата, учитывающих зависимость скорости захвата от высоты барьера

$$c_h \approx c_e \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^3,$$

Вертхейм и Пирсон [33] нашли, что если время жизни определяется соотношением

$$\tau \approx N_D^{-1}$$

и плотность дислокаций  $N_D$  составляет приблизительно  $10^7 \text{ см}^{-2}$ , то при комнатной температуре время захвата порядка  $7 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ , а радиус захвата равен  $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  (сечение захвата  $3,3 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ ).

Для такой плотности дислокаций коэффициент захвата  $c_e \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^3$  соответствует  $400 \text{ с}^{-1}$  на дислокацию. Фигельский показал, что дислокация с точки зрения ее влияния на электронные свойства представляет собой большое нарушение, распространяющееся на большое число межатомных расстояний, роль которого весьма сильно зависит от его зарядового состояния. Число электронов на единицу длины дислокации может изменяться непрерывным образом от нуля до  $10^6$  в зависимости от поля пространственного заряда (высоты барьера и его квазиуровня Ферми). Следовательно, скорость захвата электронов и дырок зависит от величины электростатического потенциала на дислокации. Свойства таких дефектов, проявляющих себя при высоких температурах как рекомбинационные центры, а при низких температурах как центры захвата, тесно связаны между собой [36].

Теория гигантских ловушек, развитая Лэксом [34], вводит понятие захвата на возбужденные состояния, или, что эквивалентно, понятие большого радиуса захвата, обусловленного возбужденными состояниями с постепенной передачей энергии решетке посредством каскадных однофононных переходов. При таком подходе могут быть исключены маловероятные многофононные переходы. Лэкс объяснил крайне высокие значения сечений захвата в интервале  $10^{-15} - 10^{-12} \text{ см}^2$ , которые были обнаружены экспериментально для различных примесей. Наибольшие значения, полученные в дырочном германии (77 К) для примесных центров, таких, как In и Ni, по-видимому, можно связать с дефектами решетки, так как во многих процессах легирования легко возникают дефекты, обусловленные процессами диффузии или введением атомов примеси. Фигельский [32, 35], аналогично Лэксу, также вводит возбужденные состояния дислокаций для объяснения гигантских ловушек и рекомбинационных центров.

Лэкс начинает с предположения, что сечение захвата можно представить в виде

$$\sigma(E_0) = \int 2\pi b db P_c(E_0, b), \quad (8.142)$$

где  $b$  — параметр удара (радиус сечения),  $P_c(E_0, b)$  — вероятность того, что электрон, имеющий параметр  $b$ , испытывает неупругое соударение (захват) на своей орбите с энергией  $E_0$ .

Предполагается, что выражение (8.142) справедливо на расстояниях, значительно превосходящих боровский радиус (классическая трактовка). Подчеркнем, что боровский радиус для дислокации, несомненно, больше, чем для примесного атома. Для расчета поля, создаваемого положительно заряженным атомным ядром, расположенным в кристаллической среде, заряд ядра  $Z$ , отвечающий изолированному атому, должен быть заменен на эффективное значение  $Z_{\text{эфф}} = Z/\epsilon$ . Ослабление кулоновского поля увеличивает радиус первой боровской орбиты до значения

$$a_0 = \frac{1}{Z_{\text{эфф}}} \frac{\hbar^2}{m^* e^2} = \epsilon \frac{\hbar^2}{m^* e^2}. \quad (8.143)$$

Для  $\epsilon = 16$  (германий)

$$a_0 \approx 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Волновая функция водородного атома для состояния  $1s$  имеет вид

$$\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}. \quad (8.144)$$

Протяженность зарядового облака составляет  $3/4$  ее значения внутри сферы радиуса

$$2a_0 = 17 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Например, элементарная ячейка германия представляет собой куб со стороной  $5,62 \cdot 10^{-8}$  см и содержит восемь атомов, поэтому зарядовое облако включает в себя

$$\frac{4}{3} \pi \left( \frac{17 \cdot 10^{-8}}{5,62 \cdot 10^{-8}} \right)^3 = 925 \text{ атомов.}$$

Поскольку дислокация имеет поле упругих напряжений, значение  $\epsilon$  оказывается даже большим, чем предполагалось. Кроме того, вблизи дислокации значение эффективной массы изменяется. Под влиянием давления пик валентной зоны  $\Gamma'_{25}$  сдвигается в направлении отрицательных энергий (гл. 10), увеличивая вклад малой массы от расщепленной валентной зоны. Можно сделать заключение, что значение 1000 атомов для размера зарядового облака дислокации представляет собой очень осторожную оценку.

Рассмотрение Лэкса не учитывает пространственный заряд, как это имеет место в случае дислокаций, и не может быть согласовано с тем фактом, что дислокация имеет большое сечение захвата для дырок, но отталкивает от себя электроны. Фигельский [35] предложил интересную модель для «возбужденных состояний дислокаций». Делая предположение о перекрытии

электронных волновых функций нарушенных связей внутри дислокационного ряда или границы зерен (для малых значений  $D$ ), мы должны предположить также наличие сильного кулоновского взаимодействия между всеми электронами внутри ряда. Фигельский исходит из предположения о коллективном движении, допускающем распространение электростатической волны вдоль дислокационной линии, и использует формулу, полученную Ридом [21] для энергии, обусловленной неоднородностью линейного заряда:

$$eE(x) = \frac{4,8}{c^2} E_0 f^3 x \left[ 1 + 1,72 \left( \frac{x}{a} \right)^2 + \dots \right], \quad (8.145)$$

где  $E_0 = e^2/\epsilon c$  — энергия взаимодействия электронов с ближайшими соседями. Подставляя  $f = c/a$ , мы можем записать

$$eE(x) = \alpha x \left[ 1 + 1,72 \left( \frac{x}{a} \right)^2 + \dots \right], \quad (8.146)$$

где  $\alpha = 4,8 e^2/\epsilon a^3$ .

Рассматривая теперь отклонение  $\delta x$  от равновесного положения зарядов в занятых состояниях  $a = c/f$ , можно написать выражение для силы

$$F = -\alpha \delta x \left[ 1 + 1,72 \left( \frac{\delta x}{a_0} \right)^2 + \dots \right], \quad (8.147)$$

где  $a_0$  — равновесное расстояние между занятыми состояниями, равное  $c/f_0$ . Поэтому для линейной системы максимальная частота колебаний составляет

$$\omega_{\text{макс}} = 2 \left( \frac{\alpha}{m^*} \right)^{1/2}, \quad (8.148)$$

что дает для дислокации с  $a_0 = 4 \text{ \AA}$  при 200 К и при  $m^* \approx m_e$  (масса свободного электрона)

$$\hbar \omega_{\text{макс}} = 0,078 \text{ эВ.}$$

Даже если  $m^* \gg m$ , энергия  $\hbar \omega_{\text{макс}}$  превышает  $kT$  при этой температуре. Следовательно, при переходе из зоны проводимости на дислокационный колебательный уровень электрон может потерять всю энергию в одном акте, так что нет необходимости вводить каскадный процесс по Лэксу. Если рассматривать электрон как независимый гармонический осциллятор со спектром энергии

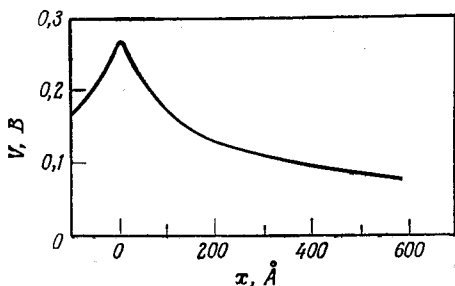
$$E = \hbar \omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.149)$$

где  $\omega_0 = (\alpha/m^*)^{1/2}$ , то можно оценить вероятность процесса захвата на дислокациях. Для вероятности захвата  $c_e$  Фигельский получил выражение

$$c_e = \frac{\omega_0 f_0 V}{\pi} \exp \left( \frac{e\phi_0 + E_F - E_D}{kT} \right), \quad (8.150)$$



где  $V$  — объем элементарной ячейки в пространстве импульсов ( $E, E + dE$ ),  $\phi_0$  — высота барьера,  $E_F$  — уровень Ферми,  $E_D$  — дислокационный уровень.

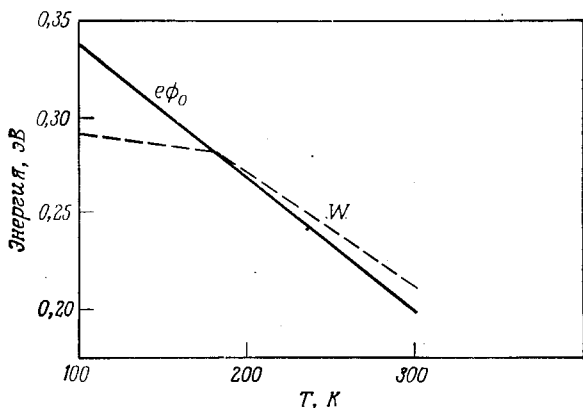


Фиг. 8.25. Зависимость электростатического потенциала от расстояния от дислокации.

Это выражение можно переписать в виде

$$c_e = \frac{\omega_0 f_0 V}{\pi} \exp\left(-\frac{\xi f_0}{kT}\right), \quad (8.151)$$

где  $\omega_0 f_0$  изменяется не более чем в 3 раза в температурном интервале от 100 до 300 К.



Фиг. 8.26. Высота потенциального барьера  $e\phi_0$  и энергия  $W$ , определяемая из условия, что тепловой поток электронов с энергиями больше  $W$  равен туннельному потоку через барьер.

Хотя  $\xi f_0 = f_0 e^2 / \epsilon a$ , энергия кулоновского взаимодействия соседних электронов на дислокационной линии порядка  $kT$ , но в целом  $c_e$  изменяется с температурой лишь незначительно в согласии с ранее сделанным предположением.

Вопрос о возможном вкладе туннелирования через барьер также был рассмотрен Фигельским [25] и было показано, что дислокационный барьер почти непроницаем для электронов при температурах выше 180 К. В § 3 данной главы мы рассмотрели его метод расчета потенциала барьера. Потенциал барьера можно вычислить по формуле (8.56). Такой потенциал для  $N_a - N_a = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $a = c/f = 28,5 \text{ \AA}$  (или  $f = 0,14$ , при расстоянии между нарушенными связями  $c = 4 \text{ \AA}$ ) и  $E_D = 0,4 \text{ эВ}$  ниже границы зоны проводимости показан на фиг. 8.25.

Согласно оценкам Фигельского, вклад туннельного тока в процессы захвата мал, если потенциал барьера меньше, чем энергия  $W$ . При этом  $W$  определяется из условия, что тепловой поток всех электронов, имеющих энергию больше  $W$ , равен туннельному току через барьер.

Вплоть до температуры 180 К (точка пересечения) не видно заметного влияния туннельного тока. Наоборот, при  $e\phi_0 > W$  (низкие температуры) доля туннельного тока в процессах захвата вполне ощутима (фиг. 8.26).

## § 6. Дислокации и излучательная рекомбинация

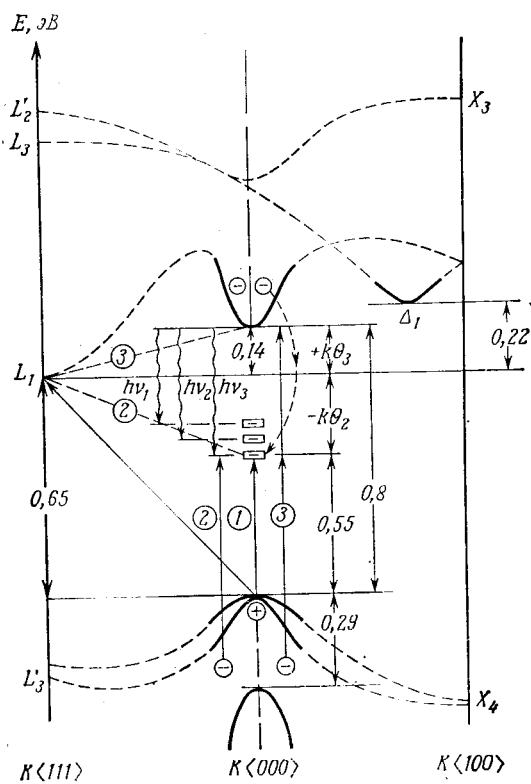
До сих пор мы не предполагали, что энергия электронов, освобождаемая при захвате, переходит в энергию фотонов. Однако этот процесс весьма вероятен, особенно в случае дислокаций. Для этого имеется несколько причин.

В общем случае дислокация создает изолированные центры, в которых электроны могут находиться в возбужденном состоянии. Такие состояния, отделенные от невозмущенной решетки, захватывают электроны аналогично тому, как это происходит на возбужденных состояниях в газах или на ионизованных примесях, таких, как, например, медь в ионных кристаллах типа ZnS [37]. Поскольку связь с решеткой посредством фононов уменьшается, такие центры становятся эффективными центрами излучательной рекомбинации. Возможно, что такая рекомбинация происходит в две ступени с безызлучательной компонентой для перехода валентная зона — центр или зона проводимости — центр (фиг. 8.27).

В отличие от гомополярных полупроводников, например германия, в соединениях типа  $A^{III}B^V$ , подобных GaAs, преобладает излучательная рекомбинация вследствие увеличенной скорости рекомбинации, обусловленной прямыми переходами ( $\Delta k = 0$ ), и в соответствии с малым временем жизни неосновных носителей.

Хорошо известно, например, что в ZnS интенсивность рекомбинационного излучения больше всего в местах расположения дислокаций или дислокационных рядов [37]. Дислокационные

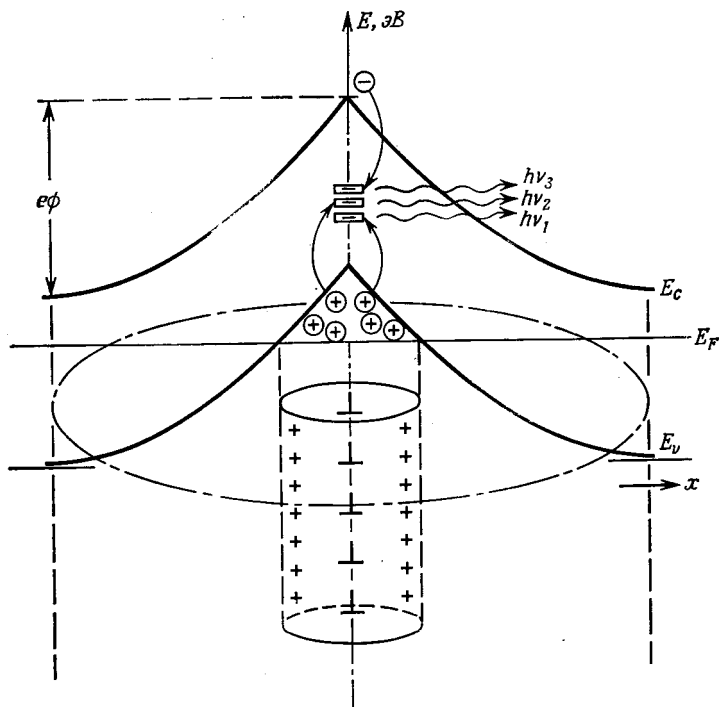
уровни, расположенные в середине запрещенной зоны, являются идеальными для электронно-дырочной рекомбинации с равным числом партнеров из валентной зоны и зоны проводимости. Инжекция носителей вблизи таких центров захвата или реком-



Фиг. 8.27. Прямые (1) и не прямые (2), (3) переходы для германия.

бинационных центров приводит к увеличению скорости рекомбинации любых пар носителей из обеих зон или из ловушек, имеющих уровни в середине запрещенной зоны, которые могут служить промежуточными ступенями в каскадном процессе перехода из зоны проводимости в валентную зону. Другой причиной повышения излучательных процессов, обусловленных дислокациями, является наличие трубок пространственного заряда вокруг дислокаций. Здесь, как в электронно-дырочном переходе, сильные локальные поля ускоряют электроны до тех пор, пока они не приобретут импульс, достаточный для возбуждения других электронов в зону проводимости.

Боковое перекрытие волновых функций дислокационных уровней внутри ряда и необычайно сильная продольная проводимость для дырок вносят вклад в перенос носителей в направлении, параллельном дислокациям, а поперечное электри-



Фиг. 8.28. Распределение энергетических уровней вокруг цилиндра пространственного заряда и процессы излучательной рекомбинации.

ческое поле увеличивает число связанных электронов и пространственный заряд (гл. 10), что в конечном счете приводит к возрастанию рекомбинации в области пространственного заряда и протеканию большого числа носителей вдоль трубки пространственного заряда.

На фиг. 8.27 показаны для германия возможные междузонные процессы в  $k$ -пространстве. Переход дырки (1) из точки [000] валентной зоны делает возможным переход электрона из зоны проводимости на уровень самой дислокации или на соседние излучательные уровни  $h\nu$ , которые становятся активными вследствие возбуждения. Следовательно, этот прямой переход становится более вероятным, чем непрямой переход электрона (2) из валентной зоны на дислокационный уровень с испусканием фонона  $k\theta_1$  или чем процесс (3) (переход с помощью фонона).

Следовательно, даже в кристаллах типа германия и кремния рекомбинационное излучение осуществляется преимущественно на дислокационных линиях или на границах зерен [36]. Здесь, как и в электронно-дырочных переходах, сильное поле области пространственного заряда обуславливает приобретение носителями импульса, соответствующего излучательному переходу, а также появление межзонных состояний (в большинстве тянутых или диффузионных электронно-дырочных переходов граница перехода покрыта дислокациями [38]).

Таким образом, зонная структура в области дислокационного цилиндра пространственного заряда хорошо описывается схемой фиг. 8.28. Дырки из вырожденной части (пика) валентной зоны переходят на дислокационные уровни, тем самым вынуждая электроны проникать в область пространственного заряда. При этом освобождается энергия излучения  $h\nu$ , равная разности энергий между зоной проводимости и уровнем внутри запрещенной зоны.

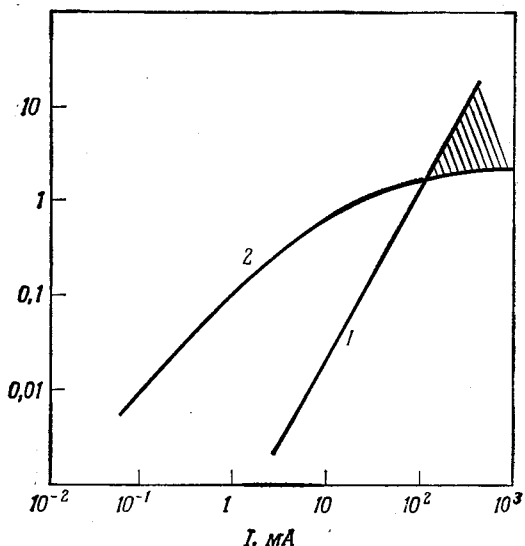
Уровни в запрещенной зоне и соответствующие частоты  $\nu_n$  зависят от свойств самого материала и легирующей примеси, а также от степени легирования. Когда уровень Ферми смещается вверх, заполнение уровней, расположенных вблизи зоны проводимости, возрастает и они начинают играть существенную роль в процессах рекомбинации [39]. Например, для германия измерены следующие значения:

Степень легирования, $\text{см}^{-3}$	Длина волны, мкм		Степень легирования, $\text{см}^{-3}$	Длина волны, мкм	
	основной пик	побочные пики		основной пик	побочные пики
$5 \cdot 10^{13}$	2,42		$3,4 \cdot 10^{15}$	2,12	2,24; 2,37
$2 \cdot 10^{14}$	2,4		$9 \cdot 10^{15}$	2,1	2,25; 2,36
$5 \cdot 10^{14}$	2,35				

Для выяснения вопроса о снижении порогового тока полупроводниковых лазеров и исследования их деградации представляет интерес то обстоятельство, что интенсивность света, излучаемого точками, где расположены дислокации, т. е. соответствующая полосе дислокационных уровней, относительно высока для малых значений инжекционных токов, а интенсивность излучения фундаментальной полосы становится больше интенсивности излучения с дислокационных уровней только при очень больших значениях плотности тока (фиг. 8.29).

Видно также, что эффективность преобразования света (квантовый выход) много больше в полосе дислокационных уровней. В этом случае только для тока больше 100 мА интен-

сивность излучения фундаментальной полосы превышает интенсивность излучения дислокационной полосы. Поэтому плоский



Фиг. 8.29. Зависимость интенсивности рекомбинационного излучения от тока инжекции для электронного образца германия [39].

1 — излучение фундаментальной полосы, 2 — излучение дислокационной полосы ( $n = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ).

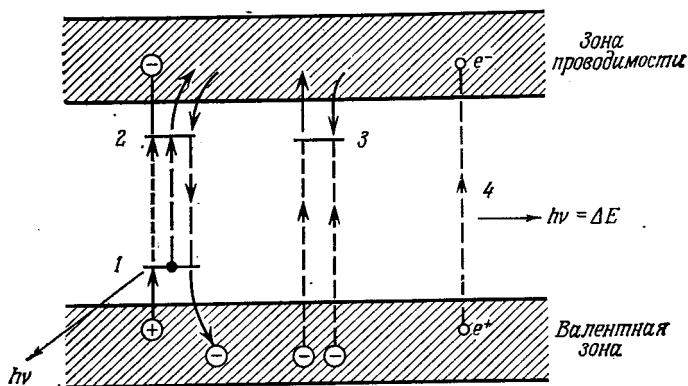
дислокационный  $p-n$ -переход должен быть значительно эффективнее обычного объемного электронно-дырочного перехода.

Эти выводы были подтверждены Ивановым [40], а также тем фактом, что с увеличением тока инжекции частота излучения возрастает.

На арсениде галлия была проведена интересная работа [41], в которой исследовались дислокации типа  $\alpha$  и  $\beta$  и их влияние на рекомбинационное излучение. Образцы кристаллов GaAs, выращенные по методу Чохральского, были пластически деформированы, и посредством диффузии создавался электронно-дырочный переход вдоль кристаллографических направлений  $[001]$  и  $[110]$ , так что расположение дислокаций было параллельно или перпендикулярно электронно-дырочному переходу.

Важным результатом изучения этих излучателей было установление того факта, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокации оказывают противоположное влияние на мощностные характеристики в зависимости от их ориентации относительно плоскости перехода. Подводя итоги, можно сказать, что  $\alpha_{\perp}$ -дислокации дают высокий

квантовый выход, а  $\alpha_{\parallel}$ -дислокации — низкий;  $\beta_{\perp}$ -дислокации дают низкий квантовый выход, а  $\beta_{\parallel}$ -дислокации — высокий. Однако наивысший квантовый выход, по-видимому, дают  $\alpha_{\perp}$ -дислокации. Такое различие обусловлено разными зарядами ядер  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокаций. Отрицательный заряд ядра  $\alpha$ -дислокаций, по-видимому, создает эффективный цилиндр пространственного за-



Фиг. 8.30. Четыре возможных процесса излучательной рекомбинации.

ряда в материале  $n$ -типа внутри обедненной области, что повышает рекомбинацию носителей. Зависимость от ориентации обусловлена влиянием разной величины пространственного заряда и его расположением в поле  $p$  —  $n$ -перехода.

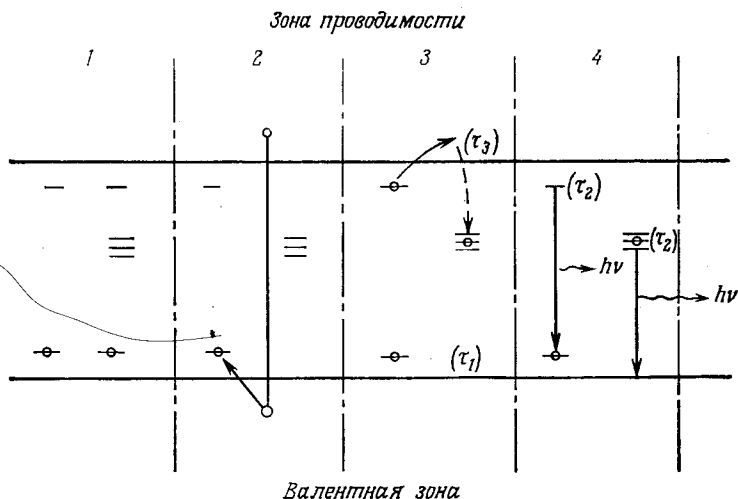
Чтобы суммировать роль уровней, расположенных внутри запрещенной зоны, на фиг. 8.30 показаны некоторые каналы рекомбинации. Здесь рассмотрены следующие возможные случаи:

1. Поглощение решеткой квантов энергии, создающих свободные электроны и дырки. Мигрирующие дырки поглощают электроны из основного состояния центров, опустошая эти центры и делая возможным поглощение ими электронов с последующим излучением, когда электроны переходят в основное состояние центра. (Дырки могут также взаимодействовать с электронами, захваченными на ловушках, и, высвобождая при безызлучательной рекомбинации избыток энергии, делают невозможным переход электронов в зону проводимости посредством теплового возбуждения или других видов активации.)

2. Поглощение квантов энергии в центрах излучения. Центры освобождаются от электронов, но свободные дырки не образуются до тех пор, пока температура не становится достаточно высокой, чтобы перевести электроны из валентной зоны на опу-

стошенные центры. В этом случае образующиеся дырки могут мигрировать к ловушкам и нейтрализовать захваченные на них электроны посредством процесса, рассмотренного в п. 1.

3. Поглощение квантов энергии электронами валентной зоны и перевод их в ловушки. Этот процесс создает подвижные дырки, которые могут опустошать ловушки, как в п. 1. Излучательная рекомбинация.



Фиг. 8.31. Четыре ступени излучательной рекомбинации.

4. Поглощение квантов энергии непосредственно центрами, переводящее электроны в возбужденные состояния. Не создается свободно перемещающихся электронов или дырок. Излучательная рекомбинация.

Эти процессы, помимо прочих, объясняют явление электролюминесценции [42].

Из этой общей схемы становится очевидным, что уровни, расположенные в середине запрещенной зоны, в том числе и дислокационные уровни, могут быть активными центрами излучательной рекомбинации. Важность донорных и акцепторных состояний, расположенных в середине запрещенной зоны, очевидна, и можно принять, что имеет место такая последовательность событий, показанная на фиг. 8.31: 1) заполненные примесные центры с уровнями энергии, расположенными вблизи валентной зоны, опустошаются свободными дырками; 2) эти дырки могут быть обусловлены возбужденными состояниями, например за счет возбуждения излучением или вследствие ускорения полем в дислокационных трубках; 3) пустые ловушки с уровнями энергии вблизи края зоны проводимости могут служить промежуточными



ступенями для перехода в эту зону и для последующего заполнения дислокационных уровней, расположенных в середине запрещенной зоны; 4) оба перехода из заполненных ловушек и с дислокационных уровней являются излучательными переходами.

При возбуждении зона — зона, как это имеет место в полупроводниковом лазере, энергия, необходимая для перевода некоторого числа электронов на ловушки или на дислокационные уровни, поставляется извне, а сильное индуцированное излучение возникает только в том случае, если  $\tau_2 > \tau_3$  (условие лазерного действия).

Многие свойства электролюминесцентных материалов становятся понятными, если предположить, что имеет место сильное коллективное действие дислокационных уровней, расположенных в середине запрещенной зоны. Высокий квантовый выход люминесцентных порошков, по-видимому, обусловлен бесчисленными внутренними границами между кристаллитами, которые усиливают процессы излучательной рекомбинации.

Картина границ зерен, приведенная ниже в тексте, объясняет роль межзеренных границ в явлении электролюминесценции.

Другие явления, например триболюминесценция, также показывают, что энергия, высвобождаемая на дислокационных уровнях, может вызывать световое излучение. Этот эффект, возникающий, когда раскалывается или ломается кварц или когда царапают кристаллы, может быть объяснен следующим образом. Дислокационные границы, возникшие в процессе выращивания кристалла, являются местами, где запасена электрическая энергия. Их уровни энергии всегда заполняются электронами проводимости во время процесса выращивания. При снятии упругих напряжений и перестройке зоны эти электроны захватываются мелкими ловушками или переходят в валентную зону с излучением энергии  $h\nu$ .

Возникает вопрос, каким образом получают высокие поля  $\sim 10^7$  В/см, необходимые в электролюминесценции, чтобы непосредственно активировать излучающие центры в кристалле. Допуская существование областей пространственного заряда вокруг дислокаций, легко объяснить наличие локальных полей такой величины, когда к электродам материала приложено обычное малое напряжение (типичное значение 100 В), так как барьерные слои вокруг дислокаций имеют толщину порядка  $10^{-5}$  см.

В большинстве случаев излучательной электронно-дырочной рекомбинации простая модель переходов зона — зона, учитывающая соответствующие плотности состояний и принцип детального равновесия, оказывается неприменимой [43]. В особенности это относится к случаю, когда имеется большая концентрация электронов в локализованных областях, что соответствует почти

вырожденным полупроводникам. Здесь учет только кулоновского взаимодействия двух частиц не всегда достаточен, так как экранирование уменьшает взаимодействие. Хвосты состояний, уходящие в глубину запрещенной зоны, которые наблюдались в GaAs и которые обычно используются в диодах рекомбинационного излучения и лазерах, нельзя считать находящимися в тепловом квазиравновесии.

Плотность занятых состояний на единицу энергии, особенно при низких температурах, может непрерывно возрастать вплоть до проникновения в зону проводимости, так что полная равновесная тепловая концентрация носителей становится неопределенной.

Саутгейт [43] рассмотрел многочисленные предпринятые попытки описания хвостов плотности состояний и края полосы поглощения. Например, измеренные спектры поглощения и излучения в электронном GaAs соответствовали хвостам, содержащим уровни, расположенные друг от друга на расстоянии, меньшем, чем средняя ширина запрещенной зоны. Сравнение спектров показывает, что состояния с наименьшей энергией, которые составляют около 5% всех состояний, участвующих в излучательной рекомбинации при 77 К, не находятся в равновесии с невозмущенной зоной. Когда излучение исходит из объема кристалла, большая часть наблюдаемого излучения обусловлена именно этими состояниями.

Если хвосты состояний обусловлены малыми локальными изменениями ширины запрещенной зоны, то они могут соответствовать данным, полученным из измерений фотолюминесценции. При этом должно иметь место уменьшение ширины запрещенной зоны, особенно в материалах с вырожденной концентрацией носителей. Константа скорости излучательной рекомбинации  $B$  определяется из уравнения

$$\frac{dn}{dt} = -Bnp;$$

максимальная поправка на этот эффект дает значение  $B$ , которое уменьшается с увеличением вырождения.

Эти факты и наблюдаемая слабая температурная зависимость наклона кривой поглощения хвостами плотности состояний указывают на возможную роль дислокаций в образовании этих хвостов в зонах.

## § 7. Электронные шумы и дислокации

Вследствие важности проблемы электронных шумов в полупроводниковых приборах мы приводим небольшую сводку известных фактов, свидетельствующих о вкладе дислокаций в электронные шумы кристаллов.

Теперь надежно установлено, что рекомбинационные центры типа дислокационных уровней оказывают сильное влияние на электронные шумы вследствие возникновения генерационно-рекомбинационных шумов (ГР-шумов).

В литературе приводятся многочисленные экспериментальные факты, которые в некоторых случаях кажутся противоречивыми. Последнее обусловлено тем, что не учитывается ориентация дислокаций относительно направления тока. Если основные носители движутся перпендикулярно цилиндру пространственного заряда дислокации, то они испытывают максимальное рассеяние и соответственно достигают максимума и ГР-шумы. Носители частично задерживаются в ядре дислокации после проникновения в область пространственного заряда и снова выходят из нее после некоторого числа таких последовательных проникновений.

В общем виде это выражается как влияние дислокаций на среднее время свободного пробега электронов  $\tau_n$ . Импульс тока, создаваемый движущимися свободными носителями заряда за время  $\tau_n$ , записывается в виде

$$\int_{t_0}^{t_0 + \tau_n} I dt = \frac{q}{l} \mu_n n_0 E \tau_n, \quad (8.152)$$

где  $n_0$  — концентрация электронов,  $q$  — заряд электрона,  $l$  — длина полупроводникового кристалла,  $\mu_n$  — подвижность электрона,  $E = V/l$  — напряженность электрического поля.

Поэтому импульс тока пропорционален локальному полю в полупроводнике и среднему времени свободного пробега носителей. Дислокации, рассматриваемые как центры рассеяния и рекомбинации, уменьшают  $\tau_n$ , но в то же время создают добавочные импульсы тока. Хотя шумовой ток  $\bar{i}^2$  линейно зависит от  $\tau_n$ , его зависимость от произведения заряда на скорость квадратична:

$$\bar{i}^2 \approx (q\mu_n E)^2. \quad (8.153)$$

Таким образом, чем больше число перемещений отдельных зарядов, тем сильнее шумовой ток  $\bar{i}^2$ , который определяется суммой всех компонент Фурье от  $f$  до  $f + \Delta f$ :

$$\bar{i}^2 = \frac{1}{l} q^2 \mu_n^2 E^2 n_0 \tau_n C \int_f^{f + \Delta f} \frac{\sin^2 \frac{\omega \tau_n}{2}}{\left(\frac{\omega \tau_n}{2}\right)^2} d\omega, \quad (8.154)$$

где  $C$  — поперечное сечение кристалла,  $n_0 = Z\tau_n/Cl$  — средняя концентрация электронов,  $Z$  — число предполагаемых импуль-

сов тока в единицу времени (см., например, обзорную статью Заутера [44], где приведена также литература).

Ранее рассматривалось влияние на шумовой ток уровней донорного и акцепторного типов, расположенных внутри запрещенной зоны, причем были получены соответствующие выражения для среднего времени между соударениями и среднего квадрата шумового тока. В случае ловушек, имеющих уровни в запрещенной зоне, применима модель Шокли — Рида, а величину флуктуаций плотности носителей определяют переходы как из зоны проводимости на ловушки (и обратные), так и из валентной зоны на ловушки (и обратные). При двух различных временах релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  выражение для среднего квадрата шумового ток имеет вид

$$\bar{i}^2 = \frac{4q^2 E^2}{l^2} \left[ g_1 \frac{\tau_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + g_2 \frac{\tau_2}{1 + (\omega\tau_2)^2} \right] \Delta f. \quad (8.155)$$

Здесь  $g_1$  и  $g_2$  — функции шумовых амплитуд в выражениях для флуктуаций плотности носителей [42].

Вообще говоря, частотная зависимость шумового тока может быть представлена в виде

$$F(f) = \frac{\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2}. \quad (8.156)$$

При  $\omega\tau_0 \gg 1$   $F(f) \sim 1/\omega^2$ , а при  $\omega\tau_0 \ll 1$   $F(f) = \text{const}$ . Здесь при низких частотах следует добавить шум, пропорциональный  $1/f$ , который в свою очередь может быть вычислен из модели четного равномерного распределения среднего свободного времени между значениями  $\tau_1$  и  $\tau_2$ :

$$\bar{i}^2 \approx \int_{\tau_1}^{\tau_2} g(\tau) \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \quad (8.157)$$

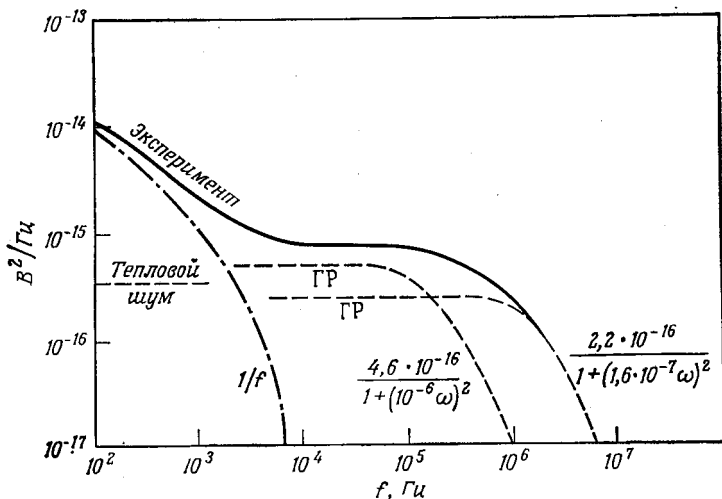
где  $g(\tau)$  — функция распределения [ср. (8.155)].

Недавно Ю, Иордан и Лонжини [45] провели тщательное исследование шумов в присутствии дислокаций (см. также литературу, приведенную в этой статье). Параллельные ряды краевых дислокаций были введены в электронный кремний посредством пластической деформации в вакууме (при  $950^\circ\text{C}$  для кремния). Направление дислокационных рядов контролировалось оптически (по ямкам травления). Данные измерений проводимости в направлении, перпендикулярном трубкам, подтверждают, что концентрация носителей уменьшается в отношении  $(1 - \epsilon)$ , согласно модели Рида. Здесь  $\epsilon$  — доля объема, занятая пространственным зарядом:

$$\epsilon = \pi R^2 d_{\perp},$$

где  $R$  — радиус цилиндра пространственного заряда,  $d_{\perp}$  — средняя плотность дислокаций (§ 2 данной главы). Чтобы исключить влияние термообработки во время пластической деформации, были проведены измерения на контрольных образцах.

Оказалось, что дрейфовая подвижность в направлении, параллельном дислокациям, такая же, как для контрольного на-



Фиг. 8.32. Разложение полного избыточного шума на шум, пропорциональный  $1/f$ , и две компоненты ГР-шума ( $106^{\circ}\text{C}$ ).

гретого образца, а та же величина в перпендикулярном направлении, как и ожидалось, уменьшается в  $(1 + \epsilon)$  раз (§ 2 данной главы).

Результаты измерений шумов на образцах, содержащих дислокации, ясно показывают, что при высоких частотах ГР-шумы преобладают над шумом, пропорциональным  $1/f$ . Однако соответствующий частотный интервал может изменяться, и иногда контрольные образцы также дают ГР-шумы при таких низких частотах, как  $10^2$ — $10^3$  Гц.

Эти авторы разработали метод графического разделения полного избыточного шума дислокационных образцов на две компоненты: шум, пропорциональный  $1/f$ , и ГР-шумы (фиг. 8.32). Во многих случаях такого разделения для достижения согласия с экспериментальными кривыми необходимы две или более компоненты ГР-шумов. Это обусловлено присутствием нескольких рекомбинационных уровней.

Анализируя свои результаты, Ю, Иордан и Лонжини использовали функции адмиттанса Ван Флита [46] в обобщенной тео-

реме Найквиста. Эта теорема устанавливает, что спектральные плотности флуктуирующих параметров в  $4kT/h\omega$  раз больше вещественной части функций адмиттанса, которая связывает силы и потоки в возмущенной системе.

Исходя из предположения, что шум обусловлен флуктуациями  $\varepsilon$ , можно написать выражение для среднеквадратичного значения флуктуаций тока

$$\langle (\Delta I_m)^2 \rangle = \left\langle \frac{I_m^2}{F^2(\varepsilon)} \right\rangle \langle (\Delta F)^2 \rangle. \quad (8.158)$$

Здесь угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю всех  $\Delta I$  и  $\Delta F$ ;  $F(\varepsilon) = (1 - \varepsilon)/(1 + \varepsilon)$  — токовый множитель, определяемый дислокациями (случай, когда направление тока перпендикулярно линии дислокации):

$$I_m = I_0 F(\varepsilon) = I_0 (1 - \varepsilon) g(\varepsilon). \quad (8.159)$$

(§ 2 данной главы).

Физическая интерпретация этого предположения основана на том факте, что дислокации, случайно распределенные на линии тока, кроме отражения носителей вызывают также и рекомбинацию и захват (при температуре ниже комнатной). Флуктуация  $\varepsilon$  статистически связана с несколькими ансамблями, так как эффективное  $\varepsilon$  для одного носителя изменяется при попадании в трубку пространственного заряда другого носителя. Это может объяснить, почему иногда шумовой ток пропорционален току образца в степени  $n \geq 2$ . Вообще говоря,

$$\bar{i}^2 \approx CI_s^2,$$

где  $I_s$  — ток образца, но было обнаружено [44], что в некоторых случаях шумовой ток пропорционален  $I_s$  в более высокой степени, а именно

$$\bar{i}^2 \approx CI_s^4.$$

Объяснение такой пропорциональности  $I_s$  в более высокой степени может быть найдено путем анализа механизмов шумового взаимодействия, где один ансамбль вызывает случайные колебания в другом [47]. Например, можно рассчитать обмен носителями между зоной проводимости (1) и дислокационным уровнем (3), расположенным в запрещенной зоне, если предположить, что для электронов проводимости имеет место бoльцмановское распределение по энергиям. Тогда вероятности перехода имеют вид

$$\begin{aligned} P_{13} &= k_{13} n \exp(-\beta\phi) \left( \frac{d_{\perp}}{a - n_{\perp}} \right), \\ P_{31} &= k_{31} N_c n_{\perp}, \end{aligned} \quad (8.160)$$

где  $k_{13}$ ,  $k_{31}$  — коэффициенты перехода,  $n$  — мгновенная концентрация электронов ( $\text{см}^{-3}$ ),  $n_{\perp} = (d_{\perp}/a) f_{\perp}$  — полное число захваченных электронов во всех дислокациях с плотностью  $d_{\perp}$  ( $\text{см}^{-2}$ ),  $a$  — расстояние между заполненными состояниями вдоль дислокаций,  $f_{\perp}$  — степень заполнения (приближенно определяемая распределением Ферми),  $N_c$  — эффективная плотность состояний ( $\gg n$ ),  $\beta\phi = e\phi/kT$  — высота барьера (в единицах  $kT/e$ ).

Используя выражения для высоты барьера цилиндра пространственного заряда (гл. 7, § 4 и § 3 данной главы), можно получить спектральную плотность флуктуаций тока [44], зависящую от  $\varepsilon$ , высоты барьера  $\phi$  и времени релаксации  $\tau$  для затухания флуктуаций  $\Delta n_{\perp}$  при приближении к равновесному значению  $n_{\perp 0}$ :

$$\tau^{-1} = \left( \frac{dP_{31}}{dn_{\perp}} \right)_{n_{\perp} \rightarrow n_{\perp 0}} - \left( \frac{dP_{13}}{dn_{\perp}} \right)_{n_{\perp} \rightarrow n_{\perp 0}}. \quad (8.161)$$

В случае когда ток перпендикулярен линиям дислокации, выражение для спектральной плотности шумового тока имеет вид

$$S_{I_{\perp}}(\omega) = \left( \frac{4I_m}{(1-\varepsilon)^2} \right)^2 \left( \frac{\varepsilon}{\theta n_0 \beta \phi_0} \right) \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (8.162)$$

где  $\theta$  — объем образца.

Соответствующая спектральная плотность шумового напряжения определяется простым выражением

$$S_{U_{\perp}}(\omega) = S_{I_{\perp}}(\omega) R_{\perp}^2, \quad (8.163)$$

где  $R_{\perp}$  — сопротивление образца для тока, перпендикулярного линиям дислокации.

Временные константы для процессов перехода из зоны проводимости (1) на дислокационный уровень (3) имеют вид

$$\tau_n = \frac{f_{\perp 0}}{k_{13} n_0 \beta \phi_0} \exp(\beta \phi_0) \quad (8.164)$$

( $n_0 = n + n_{\perp}$ ), а для переходов с дислокационного уровня (3) в валентную зону (2)

$$\tau_p = \frac{1}{k_{32} n_{\perp 0}} \exp(-\beta \phi_0). \quad (8.165)$$

Форма спектра шумов для тока, перпендикулярного дислокациям, и для тока, параллельного им, одинакова, но шум в четыре раза больше для тока, перпендикулярного дислокациям. Ю, Иордан и Лонжини не проводили измерений при низких температурах, когда имеет место захват носителей. Сравнение с экспериментом они провели для случая рекомбинации при более

высоких температурах. Различие заключается в вычислении средней флуктуации заполнения  $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle$ . В случае рекомбинации

$$\varepsilon = \frac{n_{\perp}}{n_0} = \frac{(d_{\perp}/a) f_{\perp}}{n_0} \quad (8.166)$$

и

$$\varepsilon = \frac{n_d - n_a + p - n}{n_0}; \quad (8.167)$$

поэтому средняя флуктуация заполнения определяется выражением

$$\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = \left( \frac{1}{n_0} \right)^2 \{ \langle (\Delta p)^2 \rangle + \langle (\Delta n)^2 \rangle - \langle 2 (\Delta p) (\Delta n) \rangle \}. \quad (8.168)$$

Используя метод Ван Флита [45, 46], из спектральной плотности флуктуации заполнения  $\langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle$  можно получить спектральные плотности для различных переходов  $P_{23}$ ,  $P_{32}$ ,  $P_{13}$ ,  $P_{31}$ .

Ю, Иордан и Лонжини сравнили теорию и эксперимент, используя данные измерений температурной зависимости шумовых амплитуд и временных констант. Согласие получилось удовлетворительное, но вычисленные шумовые амплитуды в более высокотемпературном интервале ( $T > 300$  К) оказались слишком большими по сравнению с экспериментальными данными. В качестве объяснения авторы предположили, что в области пространственного заряда могут существовать дополнительные дырки, которые не учитываются в теории.

Вообще ГР-шумы могут быть объяснены посредством флуктуаций  $\varepsilon$ , которые в свою очередь вызываются флуктуациями числа электронов, захваченных на дислокационных уровнях. Генерация и рекомбинация захваченных электронов рассматриваются так же, как обычные процессы на центрах захвата и рекомбинации (Шокли—Рид), за исключением того обстоятельства, что концентрации взаимодействующих свободных носителей отличаются от тех же величин в объеме образца на множитель Больцмана, что обусловлено наличием потенциального барьера на дислокации.

Предполагается, что в случае захвата электроны взаимодействуют только с одной зоной проводимости, а в случае рекомбинации — как с зоной проводимости, так и с валентной зоной. Эксперименты показывают, что при  $170^{\circ}\text{C}$  температурная зависимость временных констант может быть объяснена только процессами рекомбинации, а вблизи комнатной температуры лучшее совпадение дает использование только процессов захвата. Компонента шума, пропорциональная  $1/f$ , в образцах, содержащих дислокации, согласуется с рассмотрением Моррисона [48], в котором учитывается тот факт, что для случая множества близко расположенных уровней захваченные на них заряды



определяют существование потенциального барьера, возникновение которого приводит к новому захвату таких же зарядов, причем флуктуации захваченных зарядов вызывают пропорциональные флуктуации высоты барьера.

### Задачи

8.1. Принимая, что проводимость объема образца вблизи дислокационных трубок в основном определяется проводимостью  $G_p$ , вычислите  $G \approx G_p$ , используя коэффициент диффузии  $D_d = 200 \text{ см}^2/\text{с}$  и среднее время  $t_e = 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ , а также сопротивление трубки на единицу длины  $R = 10^{10} \text{ Ом/см}$ . Вычислите также емкость трубки  $C$  на единицу длины, считая, что  $t_c \approx t_e = t_r$  и

$$t_d = \frac{t_r t_e}{t_r + t_e} \approx \frac{t_e}{2}.$$

Используя формулу  $C = D_d^{-1} R^{-1}$  для емкости пространственного заряда трубки, вычислите  $C$  и нарисуйте схему фиг. 8.2 с данными значениями.

8.2. Рассмотрите влияние дислокационной трубки на протекание носителей в структуре биполярного транзистора, если трубка расположена: а) перпендикулярно пространственному заряду коллектора и б) параллельно этому заряду.

8.3. Рассмотрите различные модели рассеяния, которые могли бы объяснить изменение подвижности носителей  $\mu = c\sigma R$ , вызванное изменениями постоянной Холла  $R$  и удельной проводимости  $\sigma$ , обусловленными наличием дислокаций ( $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ ).

8.4. Вычислите уменьшение подвижности, обусловленное рассеянием на дислокациях в случае  $C$  в табл. 8.1, если отношение средних длин пробега при наличии дислокаций и без них равно  $X = l_D/l = 0,2$ .

8.5. Измерьте протяженность области пространственного заряда на различных фотографиях сканирования электронным пучком и вычислите ширину этой области, используя соотношения (8.53), (8.57) и (8.60). Рассмотрите ограничения различных моделей.

8.6. Вычислите энергию взаимодействия  $E_0$  электронов в линейном заряде для германия, используя соотношение (8.64) и учитывая степень заполнения  $f$  для температурного интервала от 100 до 150 К (фиг. 8.24). Используйте различные статистики.

8.7. Какова область плотности состояний границы зерен (плоский случай) для германия при температуре 150 К?

8.8. Нанесите на график зависимость степени заполнения  $f$  от внешнего напряжения  $V_e$  в области пространственного заряда, считая высоту барьера  $\phi$  постоянной.

8.9. Вычислите максимальную частоту колебаний (8.148) для дислокационного линейного заряда с расстояниями между заполненными состояниями  $a = 5 \cdot 10^{-7}$  см для германия ( $\epsilon = 16$  и  $m^* = 0,1 m$ ). Укажите длину волны оптического фонона и волновое число. Какую экспериментальную установку следует использовать для измерения частоты этих колебаний методами спектроскопии (оптическое поглощение)?

8.10. Рассмотрите различные возможности излучательной рекомбинации, обусловленной разными уровнями, расположенными внутри запрещенной зоны (§ 6).

8.11. Объясните типичную частотную зависимость ГР-шума.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Pearson G. L., Read W. T., Morin F. J.*, Phys. Rev., **93** (4), 666 (1954).
2. *Werthein G. K., Pearson G. L.*, Phys. Rev., **107** (3), 694 (1957).
- 2a. *Lemke H.*, Physica Status Solidi, **12**, 125 (1965).
3. *Newman R. C., Wakefield J., Willis J. B.*, Solid State Electronics, **8**, 180 (1956).
4. *Bardsley W.*, The Electrical Effects of Dislocations in Semiconductors в книге Progress in Semiconductors, Wiley, New York, vol. 4, 1960, p. 157.
5. *Logan R. A., Pearson G. L., Kleinman D. A.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 885 (1959).
6. *Rhodes R. G.*, Imperfections and Active Centers in Semiconductors, Pergamon Press, New York, 1964.
7. *Billig E., Holmes P. J.*, Defects in Diamond-type Semiconductor Crystals в книге Advances in Electronics and Electron Physics, ed. L. Marton, Academic, New York, vol. 10, 1958, p. 71.
8. *Vogel F. L., Read W. T., Lovell L. C.*, Phys. Rev., **94** (6), 1791 (1954).
9. *Mataré H. F., Kedesdy H., MacDonald A., Petersen A.*, Phys. Rev., **98**, 1179 (1955).
10. *Mataré H. F., Reed B.*, Zs. Naturforsch., **11a** (10), 876 (1956).
11. *Yu K. K., Jordan A. G., Longini R. C.*, Journ. Appl. Phys., **38** (2), 572 (1967).
12. *Heine V.*, Phys. Rev., **146** (2), 568 (1966).
13. *Broudy R. M.*, Advances in Physics, **12** (46), 135 (1963).
14. *Pease R. F. W.*, IEEE Spectrum, **96** (October 1967).
15. *Thornton P. R., Hughes K. A., Htin Kyaw, Millward C., Sulway D. V.*, Failure Analysis of Microcircuitry by Scanning Electron Microscopy в книге Microelectronics and Reliability, Pergamon, New York, vol. 6, 1967, p. 1.
16. *Nealey C. C., Laakso C. W., Hagon P. J.*, Planar Silicon Device Analyses with the Electron Probe Microanalyzer, Microprobe Symposium, ECS, Washington, D. C., October 12, 1964.
17. *Czaja W., Patel J. R.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 1476 (1965).
18. *Mataré H. F., Wegener H. A. R.*, Zs. Phys., **631** (1967).
19. *Mataré H. F.*, Journ. Appl. Phys., **30**, 581 (1959).
20. *Hamakawa Y., et al.*, Journ. Soc. Japan, **18**, suppl. II, 166 (1963).
21. *Read W. T.*, Phil. Mag., **45**, 775, 1119 (1954); **46**, 111 (1955).
22. *Mataré H. F.*, Anisotropy of Carrier Transport in Semiconductor Bicrystals, Proceedings of the International Conference on Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Academic, New York, 1959, p. 73.
23. *Mueller R. K., Jacobson R. L.*, Journ. Appl. Phys., **33** (7), 2341 (1962).
24. *Mueller R. K., Maffit R. N.*, Journ. Appl. Phys., **35** (3), 734 (1964).
25. *Figielski T.*, Physica Status Solidi, **9**, 555 (1965).

26. *Lagowski J.*, *Physica Status Solidi*, **5**, 555 (1964).
27. *Mataré H. F.*, *Zs. Phys.*, **145**, 206 (1956).
28. *Schlier R. E.*, *Farnsworth H. E.*, *Semiconductor Surface Physics*, ed. R. H. Kingston, University of Pennsylvania, Philadelphia, 1957, p. 3.
29. *Casey H. C., Jr.*, *Journ. Electrochem. Soc.*, **114** (2), 153.
30. *Conwell E. M.*, *Phys. Rev.*, **103** (1), 51 (1956).
31. *Morrison S. R.*, *Phys. Rev.*, **104** (3), 619 (1956).
32. *Figielski T.*, *Physica Status Solidi*, **6**, 429 (1964).
33. *Wertheim G. K.*, *Pearson G. L.*, *Phys. Rev.*, **107** (3), 694 (1957).
34. *Lax M.*, *Phys. Rev.*, **119** (5), 1502 (1960).
35. *Figielski T.*, *Physica Status Solidi*, **10**, 75 (1965).
36. *Chynoweth A. F.*, *McKay K. G.*, *Phys. Rev.*, **102**, 369 (1956).
37. *Bowen E. J.*, *Garlick G. F. J.*, *International Science and Technology*, 18—29 (August 1966).
38. *Gunn J. B.*, High Electric Field Effects in Semiconductors в книге *Progress in Semiconductors*, Wiley, New York, vol. 2, 1957, p. 213.
39. *Гуппиус А. А.*, *Вавилов В. С.*, *ФТТ*, **4** (9), 1777 (1963).
40. *Иванов В. Л.*, *ФТТ*, **7** (3), 629 (1965).
41. *Освенский В. Б.*, *Прошко Г. П.*, *Мильвидский М. Г.*, *ФТП*, **1** (6), 755 (1967).
42. *Garlick G. F. J.*, The Electrical Properties of Phosphors в книге *Progress in Semiconductors* (eds. Gibson, Burgess, Aigrain), Wiley, New York, vol. 1, 1956, p. 101.
43. *Southgate P. D.*, *Journ. Appl. Phys.*, **40** (13), 5333 (1969).
44. *Sautter D.*, Noise in Semiconductors в книге *Progress in Semiconductors* (eds. Gibson, Kröger, Burgess), Wiley, vol. 4, 1960, p. 127.
45. *Yu K. K.*, *Jordan A. G.*, *Longini R. L.*, *Journ. Appl. Phys.*, **38** (2), 572 (1967).
46. *Van Vliet K. M.*, *Phys. Rev.*, **110** (1), 50 (1958).
47. *Mataré H. F.*, *Zs. Phys.*, **131**, 82 (1951).
48. *Morrison S. R.*, *Phys. Rev.*, **99** (6), 1904 (1955); **104**, 619 (1956).
49. *Slater J. C.*, *Phys. Rev.*, **76** (11), 1592 (1949).
50. *James H. M.*, *Phys. Rev.*, **76** (11), 1611 (1949).
51. *Feuer P.*, *Phys. Rev.*, **99** (4), 1092 (1955).
- 52\*. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Физматгиз, М., 1963, стр. 194.
- 53\*. *Фрёман Н.*, *Фрёман П. У.*, *Метод ВКБ*, изд-во «Мир», М., 1967.

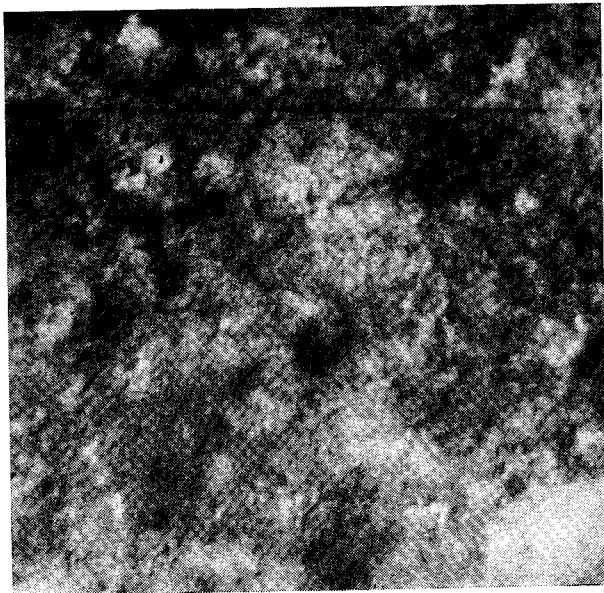
## § 1. Линеаризованные границы

Как было указано в гл. 4, § 2, определение линеаризованных границ предполагает наличие некоторой энергии связи между рядами краевых дислокаций. Мы видели, что частичное перекрытие областей растяжения и сжатия придает таким структурам устойчивость. Даже на расстояниях порядка 1 мкм, когда угол наклона  $\theta$  меньше 1 мин, наблюдается частичная когерентность (см. также гл. 6, § 2), но направление такой границы легко изменяется при действии внешних сил, температурных изменений, деформаций и т. п.

Вследствие такой чувствительности линеаризованных границ к внешним воздействиям на электронно-микроскопических снимках полупроводников типа кремния они имеют искривленный вид. Например, для слоев толщиной в несколько тысяч ангстрем, выращенных осаждением из парогазовой фазы (используя  $\text{SiH}_4$  или  $\text{SiCl}_4$ ) на сапфировой подложке ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), высокую плотность дислокаций вызывают: разориентация зародышей, несоответствие решеток и коэффициентов теплового расширения (гл. 13, § 4); поэтому на микрофотографиях, снятых на просвет, видны значительные структурные нарушения.

На фиг. 9.1 приведены две микрофотографии слоя кремния на сапфировой подложке, выращенного осаждением из парогазовой фазы. На снимке с большим увеличением более четко проявляется линейная структура, и можно установить направление линейных участков.

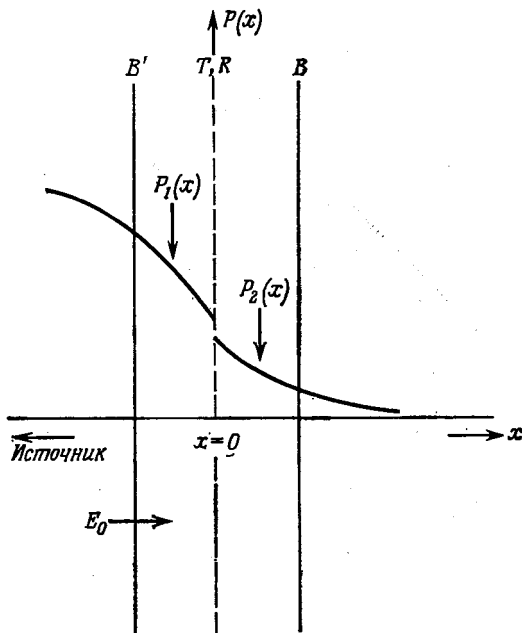
Располагая сведениями о тонкой структуре материала (фиг. 3.6), мы можем поставить вопрос об электрофизических свойствах такого материала. Мак-Кельви и Лонжини [1] рассмотрели эту задачу, используя кинетическую теорию переноса неосновных носителей через линеаризованную границу и вывели выражения для скорости рекомбинации или для коэффициента прозрачности  $T$  (вероятности того, что носитель не рекомбинирует при столкновении с границей); эти выражения были получены из граничных условий для уравнений непрерывности инжектированных носителей посредством «метода многократных отражений». Чисто схематически процесс сводится к следующему: приходящие носители заряда (в данном случае неосновные)



Фиг. 9.1. Кремний на сапфировой подложке.  
Электронная микрофотография на просвет; сверху — увеличение 44 000, или  
1 см  $\approx 2 \cdot 10^3$  Å, внизу — увеличение 70 000, или 1 см  $\approx 10^3$  Å.

проходят через границу (коэффициент прозрачности  $T$ ) или отражаются от нее (коэффициент отражения  $R$ ) (фиг. 9.2).

Коэффициент отражения  $B$  представляет собой вероятность того, что носители заряда, двигаясь от линеаризованной границы, не исчезают путем рекомбинации в каких-либо процессах,



Фиг. 9.2. Распределение концентрации инжектированных носителей вблизи линеаризованной границы.

$E_0$  — тянущее поле,  $B$  и  $B'$  — отражающие границы.

не имеющих отношения к данному дислокационному ряду, и могут возвратиться на линеаризованную границу. Модель предполагает, что вокруг краевой дислокации расположена цилиндрическая область диаметром  $g$ , где происходит рекомбинация носителей (фиг. 9.3). Для данного угла падения  $\theta$  носители, первоначально находившиеся в заштрихованных областях, рекомбинируют.

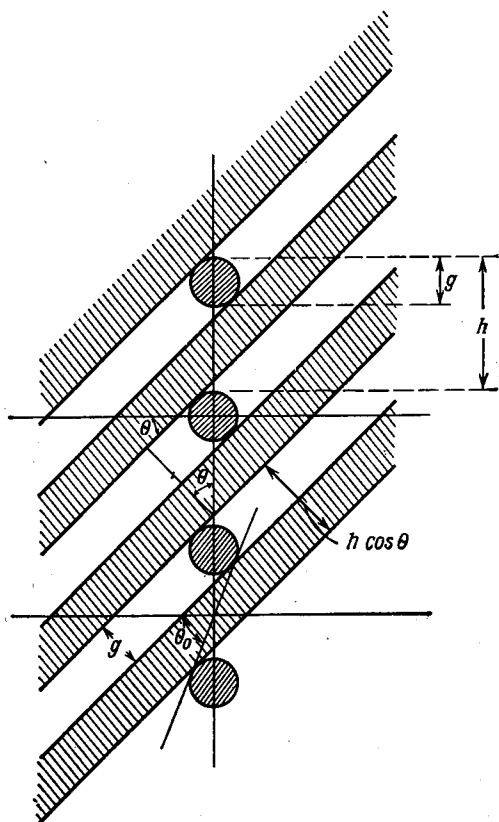
При  $|\theta| > |\theta_0|$ , где  $\cos \theta_0 = g/h$ , носители не могут пересечь границу. В этой простой модели коэффициент прозрачности  $T$  может быть записан как функция  $g$  и  $h$  в виде

$$T = \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{g}{h}\right) - \frac{2g}{\pi h} \ln \left\{ \frac{h}{g} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{g^2}{h^2} \right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (9.1)$$

Другими словами,  $T$  является функцией только отношения диа-

метра сечения рекомбинации  $g$  к междислокационному промежутку  $h$ .

Граничные условия уравнения непрерывности, которое определяет зависимость концентрации инжектированных неосновных



Фиг. 9.3. Прохождение и поглощение носителей при наклонном падении на ряд цилиндрических рекомбинационных центров [1].

носителей  $p(x)$  от расстояния  $x$ , отсчитываемого от середины линеаризованной границы, имеют вид

$$-D \frac{\partial p_1(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = s_1 p_1(0), \quad (9.2)$$

$$-D \frac{\partial p_2(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = s_2 p_2(0), \quad (9.3)$$

$$\frac{p_2(0)}{p_1(0)} = \eta, \quad (9.4)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} p_2(x) = 0, \quad (9.5)$$

где

$$s_1 = \frac{1}{2} v_T \frac{1 - \frac{v_+}{v_-} \left( R + \frac{T^2 B}{1 - RB} \right)}{1 + \frac{v_+}{v_-} \left( R + \frac{T^2 B}{1 - RB} \right)}, \quad (9.6)$$

$$s_2 = \frac{1}{2} v_T \frac{1 - \frac{v_+}{v_-} B}{1 + \frac{v_+}{v_-} B}, \quad (9.7)$$

$$\eta = \frac{[T/(1 - RB)] [1 + (v_+/v_-) B]}{1 + (v_+/v_-) [R + T^2 B/(1 - RB)]}; \quad (9.8)$$

здесь  $v_T$  — средняя тепловая скорость,  $v_{\pm} = 1/4 v_T \pm 1/2 \mu E_0$ ,  $E_0$  — приложенное внешнее поле.

Практически во всех случаях  $\eta = 1$ . Если скорость рекомбинации  $s_2$  получена при измерениях в образце вдали от любой линеаризованной границы, то из соотношения (9.7) можно определить коэффициент отражения  $B$  от барьера цилиндра пространственного заряда.

Мак-Келви [2], используя двухточечные зондовые измерения, определил из соотношений (9.6) и (9.7) скорости рекомбинации  $s_1$  и  $s_2$ . Если точечные зонды разделены ненарушенным материалом образца, то определяется  $s_2$ ;  $s_1$  может быть измерена, если эти зонды расположить по обе стороны линеаризованной границы. В каждой точке неосновные носители инжектируются светом. Для измерений  $s$  два точечных зонда располагаются на расстоянии 0,15 мм, а для измерений длины диффузии  $L$  расстояние между зондами увеличивается до 1—2 мм.

Запишем уравнение непрерывности для длинного образца постоянного поперечного сечения (условия одномерного потока носителей), в котором линеаризованные границы расположены перпендикулярно направлению стационарного потока носителей:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{\mu E_0}{D} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{p}{L^2} = \frac{\partial p}{\partial t} = 0, \quad (9.9)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии неосновных носителей,  $p$  — концентрация неосновных носителей,  $L$  — длина диффузии в материале образца,  $\mu$  — подвижность. Решение этого уравнения имеет вид

$$p(x) = C_1 \exp\left(\frac{\gamma_+ x}{L}\right) + C_2 \exp\left(\frac{\gamma_- x}{L}\right), \quad (9.10)$$

где

$$\gamma_{\pm} = \gamma \pm (\gamma^2 + 1)^{1/2}, \quad \gamma = \frac{\mu E_0 L}{2D}. \quad (9.11)$$



В тривиальном случае отсутствия границ  $R = 0$ ,  $T = 1$  и поэтому  $s_1 = s_2$  и  $\eta = 1$ . В этом случае концентрация инжектированных носителей определяется выражением

$$p(x) = p_0 \exp\left(\frac{\gamma_- x}{L}\right). \quad (9.12)$$

При помощи двух точечных зондов, расположенных в точках  $x_1$  и  $x_2$  вне области линейаризованных границ, можно измерить отношение

$$K = \frac{p(x_1)}{p(x_2)} = \exp\left\{\frac{\gamma_- (x_1 - x_2)}{L}\right\}, \quad (9.13)$$

где  $x_1 - x_2 = d$  — расстояние между зондами;

$$\ln K = \frac{d}{L} [(\gamma^2 + 1)^{1/2} - \gamma]. \quad (9.14)$$

Подставляя выражение (9.11) для  $\gamma$  в (9.14), разрешая (9.14) относительно  $L$  с учетом того, что  $\mu/D = e/kT$ , получаем выражение для длины диффузии

$$L = d \left[ \ln K \left( \ln K + \frac{eE_0 d}{kT} \right) \right]^{-1/2}, \quad (9.15)$$

которое связывает  $K$  (9.13),  $\gamma$ ,  $T$ ,  $B$  (9.8) и  $s_2$  (9.7).

В случае когда между коллекторными зондами расположена линейаризованная граница, приложено тянущее поле и инжектируются светом носители,  $T$  и  $R$  произвольны, и, согласно (9.4), решение уравнения (9.9) имеет разрыв в точке  $x = 0$  (где расположена граница); таким образом, следует рассматривать отдельно две концентрации носителей  $p_1(x)$  и  $p_2(x)$  вида (9.10). Благодаря соотношению (9.5) коэффициент при  $\exp(\gamma_+ x/L)$  в выражении для  $p_2(x)$  должен быть равен нулю, т.е. мы получаем

$$\begin{aligned} p_1(x) &= C_1 \exp\left(\frac{\gamma_+ x}{L}\right) + C_2 \exp\left(\frac{\gamma_- x}{L}\right), \\ p_2(x) &= C_3 \exp\left(\frac{\gamma_- x}{L}\right). \end{aligned} \quad (9.16)$$

Согласно граничным условиям (9.2) — (9.4), можно определить только отношения коэффициентов  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ . Физически это следует из того, что интенсивность источника инжекции произвольна (известны лишь отношение интенсивности света к уровню инжекции, потенциал и положение коллектора). Поэтому имеем

$$\begin{aligned} \frac{C_1}{C_3} &= -\frac{1}{\eta} \left( \frac{s_1 L/D + \gamma_-}{\gamma_+ - \gamma_-} \right), \\ \frac{C_2}{C_3} &= \frac{1}{\eta} \left( \frac{s_1 L/D + \gamma_+}{\gamma_+ - \gamma_-} \right). \end{aligned} \quad (9.17)$$

Подставляя эти коэффициенты в первое уравнение (9.16); получаем

$$\rho_1(x) = \frac{C_3}{\eta(\gamma_+ - \gamma_-)} \left[ \left( \gamma_+ + \frac{s_1 L}{D} \right) \exp\left(\frac{\gamma_- x}{L}\right) - \left( \gamma_- + \frac{s_1 L}{D} \right) \exp\left(\frac{\gamma_+ x}{L}\right) \right]. \quad (9.18)$$

Подставляя второе уравнение (9.16) в (9.3), получаем соотношение между  $L$  и  $s_2$

$$s_2 = -\frac{D\gamma_-}{L}. \quad (9.19)$$

Величина  $K = \rho_1(-a)/\rho_2(+a)$  весьма существенна для экспериментальных исследований, так как в этом случае граница расположена посередине между коллекторными зондами, расстояние между которыми равно  $2a$ ; ее можно определить из соотношений (9.18) и (9.16):

$$K = \frac{\rho_1(-a)}{\rho_2(a)} = \frac{1}{\eta} \frac{1}{(\gamma_+ - \gamma_-)} \left[ \left( \gamma_+ + \frac{s_1 L}{D} \right) \exp(-2\alpha_0 \gamma_-) - \left( \gamma_- + \frac{s_1 L}{D} \right) \exp(-2\alpha_0 \gamma_+) \right], \quad (9.20)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{a}{L}. \quad (9.21)$$

Здесь отношение концентраций носителей выражается в зависимости от скорости рекомбинации  $s_1$ , длины диффузии  $L$ , коэффициента диффузии  $D$  и величин  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$ , которые, согласно (9.11), содержат подвижность носителей  $\mu$ .

В экспериментах в большинстве случаев тепловые скорости равны, т. е.

$$\frac{v_+}{v_-} \approx 1,$$

если  $R \ll 1$ . Кроме того,  $B$  и  $T$  практически равны единице. При этих условиях значение  $\eta$  в (9.8) также близко к единице, а  $K$  в (9.20) определяется величиной  $s_1$ . В действительности, когда  $\eta \approx 1$ , достаточно только принять, что  $(1 - R) \gg (1 - B)$ .

Разрешая (9.20) относительно  $s_1 L/D$ , получаем

$$\frac{s_1 L}{D} = \frac{\gamma_+ [K - \exp(-2\alpha_0 \gamma_-)] - \gamma_- [K - \exp(-2\alpha_0 \gamma_+)]}{\exp(-2\alpha_0 \gamma_-) - \exp(-2\alpha_0 \gamma_+)}. \quad (9.22)$$

При указанных условиях можно получить приближенное выражение

$$T^{*2} \equiv \frac{R}{B} + \frac{T^2}{1 - RB} \approx (R + T)^2, \quad (9.23)$$

или

$$(1 - T^{*2}) \approx 1 - (T + R); \quad (9.24)$$

приближенное выражение (9.24) содержит ошибку, составляющую только  $1 - B + R$ .

Используя (9.24) в выражении (9.6) для  $s_1$  и исключая  $(v_+/v_-)B$  в выражении (9.7) для  $s_2$ , получаем

$$(T + R)^2 = T^{*2} = \frac{(1 - 2s_1/v_T)(1 + 2s_2/v_T)}{(1 + 2s_1/v_T)(1 - 2s_2/v_T)}. \quad (9.25)$$

Согласно закону сохранения потоков частиц,

$$A + R + T = 1.$$

Здесь  $A$  — коэффициент поглощения или вероятность рекомбинации неосновного носителя на линеаризованной границе и

$$A = 1 - (R + T) \approx 1 - T^*. \quad (9.26)$$

Переходя к выводу выражения для  $R + T$ , или  $1 - A$ , в зависимости от диаметра цилиндрической области рекомбинации  $g$  и среднего междислокационного расстояния  $h$  получаем из выражения (9.1) формулу для сечения рекомбинации единичной дислокации, принадлежащей линеаризованной границе

$$1 - A = \frac{2}{\pi} \left[ \arccos \left( \frac{g}{h} \right) - \frac{g}{h} \operatorname{arccsc} \left( \frac{g}{h} \right) \right]. \quad (9.27)$$

Используя решения указанных выше уравнений, Мак-Келви удалось измерить  $(s_1 - s_2)$ , коэффициент поглощения  $A$  и диаметр рекомбинационной области отдельной дислокации  $g$ . Удельное сопротивление  $\rho$ , подвижность  $\mu$ , длина диффузии  $L$ , расстояние между зондами  $d$ , а также расстояние между дислокациями  $h$  были измерены обычными методами. При этом измеренные значения находились в интервалах:

$$\begin{aligned} \rho & \text{— от } 7,7 \text{ до } 8,4 \text{ Ом} \cdot \text{см}, \\ \mu & \text{— от } 1780 \text{ до } 3310 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \\ L & \text{— от } 0,0259 \text{ до } 0,0475 \text{ см}, \\ d & \text{— от } 0,01615 \text{ до } 0,02584 \text{ см}, \\ s_1 - s_2 & \text{— от } 2463 \text{ до } 11\,496 \text{ см/с}, \\ A & \text{— от } 2,323 \cdot 10^{-4} \text{ до } 8,36 \cdot 10^{-4}, \\ h & \text{— от } 1,24 \text{ до } 3,28 \text{ мкм}, \\ g & \text{— от } 0,71 \text{ до } 2,87 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Следует заметить, что кривая зависимости коэффициента поглощения носителей  $A$  от тянущего поля  $E_0$  (В/см) обнаруживает систематические отклонения до 30%.

Эти результаты показывают, что произвольное значение промежутка между зондами, а также предположение о независимости диаметра рекомбинационной области  $g$  от тянущего поля

оказываются непригодными. Кроме того, заметный разброс наблюдаемых значений показывает, что в рассматриваемой модели имеется принципиальная неточность.

Хотя общее направление исследований малоугловых (линеаризованных) границ с большими междислокационными промежутками  $h$  (несколько микрометров) является правильным, следующие измерения протяженности областей пространственного заряда, возникающих вокруг краевых дислокаций, в особенности в электронном материале, показали, что значения  $g$  должны быть большими и что коллекторные зонды в этих измерениях, по-видимому, были расположены вблизи областей пространственного заряда или внутри этих областей. В этом случае, если тянущее поле  $E_0$  изменяется от доли вольта до нескольких вольт, следует ожидать сильного изменения измеренных значений  $s_2$  (9.19) и  $s_1$  (9.22). Поэтому значение  $A$ , определяемое из соотношений (9.25) и (9.26), является неверным.

Хотя значения  $h$  измерены микроскопически, мы видим, что  $d$  лежит в интервале  $100 h$ , или  $d/2 \approx 50 h \approx 50$  мкм, что близко к ожидаемым размерам области пространственного заряда дислокации. Очевидно, что  $g$  должно быть различно для дырок и электронов (должно зависеть от заряда ядра дислокаций). МакКелви также наблюдал, что сечение больше для образца с меньшим расстоянием  $h$  между отдельными дислокациями.

Высокая плотность дислокаций несомненно вызывает перекрытие отдельных трубок пространственного заряда, и граница начинает действовать как сплошная заряженная плоскость с  $T \approx 0$  (гл. 10).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. McKelvey J. P., Longini R. L., Phys. Rev., 99 (4), 1227 (1955).
2. McKelvey J. P., Phys. Rev., 106 (5), 910 (1957).

## § 1. Проводимость слоя

Если угол наклона  $\theta$  между двумя кристаллами двойной за-  
травки превышает несколько минут, то образуется дислокаци-  
онный ряд с близко расположенными отдельными трубками.  
По определению (гл. 3, § 2) малоугловые и среднеугловые гра-  
ницы зерен соответствуют следующим углам разориентации зер-  
ен:

$$0,10 < \theta < 5,0^\circ \quad (\text{малоугловые границы}),$$

$$1,0 < \theta < 25^\circ \quad (\text{среднеугловые границы}).$$

В этих случаях можно предположить, что имеет место перекры-  
тие отдельных трубок пространственного заряда и в целом  
структура напоминает слой, обладающий сложными свойствами.  
Внутреннее ядро образовано набором частично заполненных  
уровней и в германии несет отрицательный заряд. По обе сто-  
роны от ядра имеются слои, обогащенные дырками, от которых  
области пространственного заряда распространяются в объем  
кристалла. Как мы видели в гл. 8, § 3, область пространствен-  
ного заряда отдельной дислокации может простирается на много  
микрометров. Следовательно, даже малоугловые (линеаризо-  
ванные) границы во многих случаях соответствуют когерентным  
электронным структурам, свойства которых зависят от напря-  
женности поля смещения или локальных полей, а также от сте-  
пени легирования образца.

Часто упоминаемая 60-градусная дислокация в решетке ал-  
маза, т.е. дислокация, вектор скольжения которой составляет  
угол  $60^\circ$  с ее направлением, дает ряды ненасыщенных связей,  
расположенных друг от друга на расстоянии

$$D = 0,866 b,$$

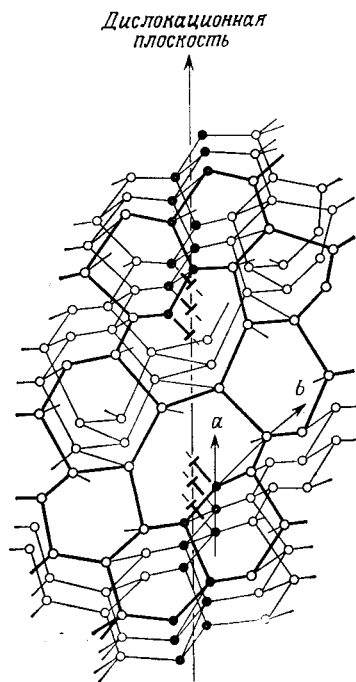
где  $b$  — межатомное расстояние (приблизительно равное век-  
тору Бюргерса) (фиг. 10.1). Как мы видим, дислокационная  
плоскость разделяет кристалл на три части: центральную часть,  
имеющую новые свойства, обусловленные наличием высокой  
плотности состояний с ненасыщенными связями, зарядом ядра,  
а также пространственным зарядом, и две нормальные области  
кристалла по обе стороны границы. Такое образование может

рассматриваться как *внутренняя поверхность* вследствие подобия внутренних и внешних нарушенных связей. Однако внутренняя поверхность отличается от внешней, так как на ней отсутствуют поверхностные состояния, характерные для свободной поверхности, и сопутствующие им химические реакции с внешней средой. В некотором смысле внутренняя поверхность в виде двумерной границы зерен может быть приравнена к чистой поверхности в сверхвысоком вакууме или поверхности скола.

Такая аналогия была четко установлена в работе, проведенной на «сложенных» поверхностях [1]. Монокристаллы германия, расколотые параллельно плоскости (111) в камере высокого вакуума ( $10^{-9}$  мм рт. ст.) и сразу приведенные в контакт, проявляют свойства выращенных бикристаллов. В электронном германии появляется дырочная прослойка, обладающая свойствами границы зерен с краевыми дислокациями: световой пучок, пересекающий границу, вызывает фото-э. д. с. обратного знака, после отжига область дырочной проводимости исчезает, и свойства дырочного материала при соответствующем легировании объема отсутствуют. Последний эффект обусловлен отсутствием свободных электронов, которые могли бы захватываться нарушенными связями, и следовательно, отсутствием пространственного заряда.

При наложении друг на друга двух чистых, только что сколотых поверхностей наблюдаются те же эффекты, что и в случае выращенных границ наклона, которые могут быть сформированы с высокой точностью при выращивании кристалла методом Чохральского на двойную затравку, как будет описано ниже. Микроскопическая картина поверхности (100) бикристалла показана на фиг. 10.2.

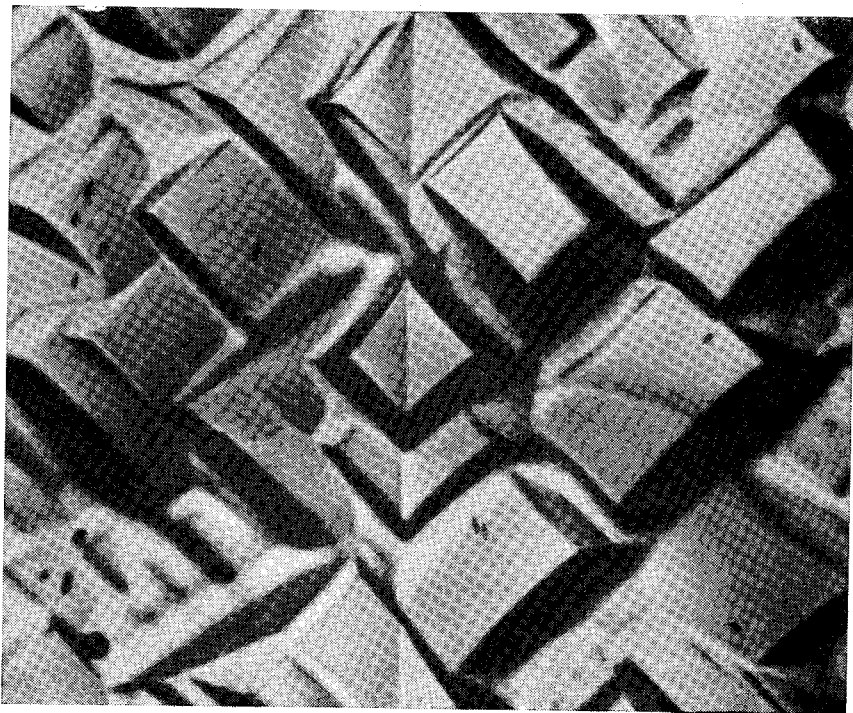
Такие внутренние поверхностные структуры представляют собой границы, оказывающие влияние на перенос носителей, и с самых общих позиций исследовались для случая произвольной



Фиг. 10.1. Модель 60-градусной дислокационной плоскости в решетке алмаза.

$a$  — ось,  $b$  — вектор Бюргерса. Темными кружками обозначен край лишней полуплоскости; жирные линии соединяют атомы, расположенные выше плоскости проекции.

проводящей среды. В металлах с перекрывающимися зонами рассмотрение отражающих границ (например, для угла  $45^\circ$



Фиг. 10.2. Поверхность травленого бикристалла германия (3250 $\times$ ).

с вектором трансляции решетки  $\mathbf{d}$ ) приводит к волновым функциям вида [2]

$$\psi_k = f(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r}) (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi)}) + A(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r}) e^{-\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}, \quad (10.1)$$

где  $\phi$  — фазовый угол,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор ( $k = 2\pi/\lambda$ ).

Последний член в (10.1) соответствует нераспространяющемуся состоянию, которое затухает в направлении  $\mathbf{n}$ , перпендикулярном границе. Это состояние обуславливает поверхностный эффект и зависит от типа границы и ее ориентации, тогда как первый член является суперпозицией падающей и отраженной блоховских волн.

Решая уравнение Шредингера с соответствующими граничными условиями, находим, что имеет место многократное брегговское отражение (предполагается зеркальное отражение от

поверхности границы). Кроме того, наличие границы приводит к появлению в волновой функции малых затухающих частей, которые в свою очередь вызывают в электронных состояниях разброс величины импульса в направлении, перпендикулярном границе. Они увеличивают также плотность заряда, создаваемую состояниями, находящимися вблизи поверхности, и изменяют электронные волновые функции на поверхности, влияя на происходящие там химические реакции.

В особенности в оптическом диапазоне, где обычная теория разрешает только те переходы, для которых значения  $k$  отличаются на  $d$ , такие границы вводят новые виды поглощения. Было установлено также, что вблизи границы кристалла возможно существование осцилляций заряда.

Таким образом, поверхностные эффекты проникают в глубину образца на много межатомных расстояний, приводя к появлению затухающих членов волновой функции, нарушая распределение электронов и создавая осцилляции заряда вблизи поверхности.

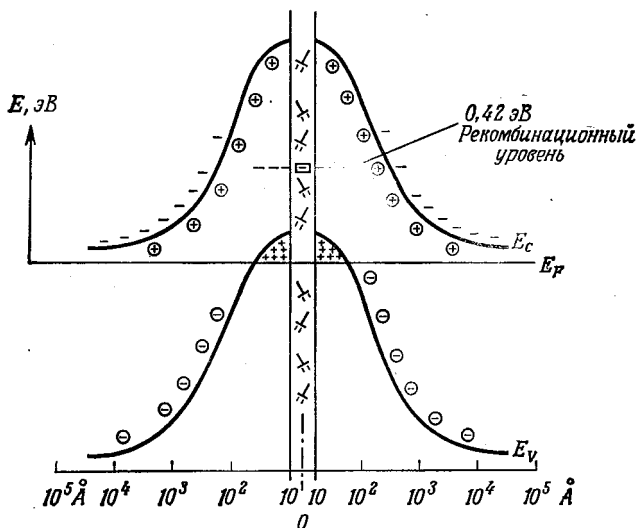
В полупроводниках поверхностные состояния образуют локализованные волновые функции с уровнями энергии, расположенными в запрещенной зоне. Такие волновые функции экспоненциально затухают по мере углубления в кристалл, а также в направлении внешней поверхности вследствие действия сил изображения (уровни Тамма). Хотя был предложен ряд моделей для объяснения этого случая, оказалось, что основным свойством, которое следует учитывать, является перекрытие волновых функций близко расположенных поверхностных связей и образующийся в результате этого поверхностный заряд, который распространяется на расстояние порядка тысяч постоянных решетki вглубь кристалла.

Хандлер и Портной [3] провели тщательное измерение поверхностной проводимости при различных условиях. Из результатов их измерений следует, что чистая поверхность (обработанная пучком ионов аргона при  $600^\circ\text{C}$  в ультравысоком вакууме) имеет дырочную проводимость, почти не зависящую от температуры и составляющую от 100 до 300 мкСм. Хандлер и др. сделали заключение, что поверхностные состояния отщепляются от зоны проводимости и образуют на поверхности зону, которая перекрывается с искривленной вверх валентной зоной (фиг. 10.3). Дырки в верхней части валентной зоны движутся в потенциальной яме, возникающей в результате пересечения уровня Ферми с валентной зоной вблизи поверхности. Считается, что потенциальная яма имеет ширину от 50 до 100 Å (фиг. 10.3).

Как указали Хандлер и др., эти предположения согласуются с моделью Шокли — Рида, а также с измерениями на границах



зерен, проведенными Твитом [4] и Матаре и др. [5]. Твит получил довольно несовершенные бикристаллы германия. Его измерения проводимости и подвижности для границ зерен были проведены с использованием золота в качестве легирующего материала. Таким способом проводимость объема была снижена до минимума, чтобы выделить преобладающую высокую проводимость границ. Как было найдено Твитом, границы зерен с малым углом наклона (меньше  $1^\circ$ ) имеют меньшую проводимость, чем границы с большими углами, что находится в согласии с нашей



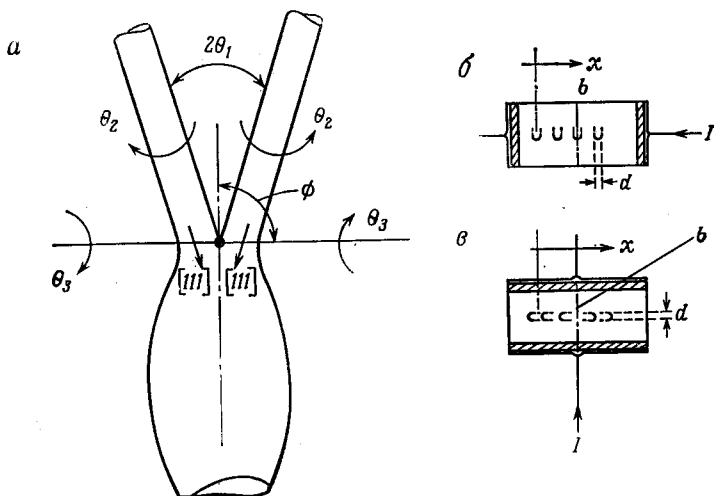
Фиг. 10.3. Энергетическая структура границы зерен по Хандлеру [3].

картиной частичного перекрытия ненасыщенных связей для больших углов наклона. Подвижность Холла, измеренная точечными зондами по отношению к контакту к базе, оказалась относительно высокой. Подвижность определялась с помощью зондов, измеряющих удельное сопротивление и расположенных на расстоянии  $s$ , и посредством зондов Холла на расстоянии  $w$  и вычислялась по формуле

$$\mu = \frac{10^8}{H} \frac{V_H}{V_s} \frac{s}{w} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad (10.2)$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля в гауссах,  $V_H$  — э. д. с. Холла,  $V_s$  — напряжение на образце.

Были получены значения в интервале  $10^3$ — $10^4$  см<sup>2</sup>/В·с, причем максимальные значения соответствовали температуре 150 К. На образцах, вырезанных вдоль оси [110] (действительная ось наклона), была измерена подвижность в самой границе наклона и было установлено, что она остается почти постоянной от 150 до 50 К и ниже. Образцы, вырезанные вдоль оси [100] в нижней (отклоненной) части границы, имеют меньшую и сильнее убывающую подвижность. Этого следовало ожидать, так как излом на границе зерен указывает на конфигурацию с меньшей энергией или на расположение, сходное с двойником, имеющее меньшее число ненасыщенных связей. Твит подтвердил это заключение, выращивая чисто двойниковые границы, в которых не наблюдалось никакой преимущественной проводимости (гл. 7,

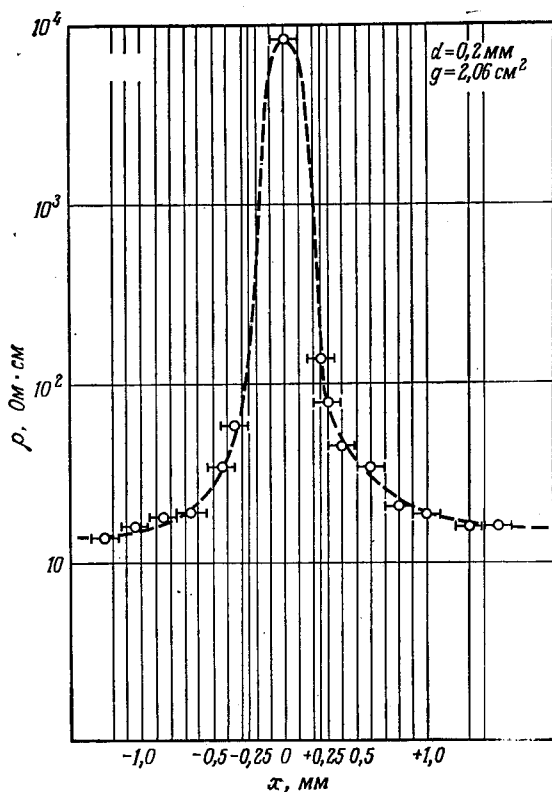


Фиг. 10.4. Двойная затравка бикристалла (а), двухточечные зондовые измерения распределения потенциала с зондами, расположенными перпендикулярно границе зерен (б), двухточечные зондовые измерения с зондами, расположенными параллельно плоскости границы зерен (в) ( $d$  — расстояние между зондами).

§ 1). Ранние работы по контролируемому росту границ зерен показали, что проводимость вдоль этих границ определяется вырожденной концентрацией свободных носителей.

Четкое указание на преимущественную проводимость вдоль плоскости границ зерен было получено при измерениях на весьма совершенных образцах бикристаллов; этот эффект наблюдался даже при комнатной температуре [6].

На фиг. 10.4, а показано устройство двойной затравки би-кристалла с углом наклона  $\theta_1$ , углом ориентации границ зерен  $\phi = 90^\circ$ , углом вращения  $\theta_2$  и углом изгиба  $\theta_3$ , которые должны



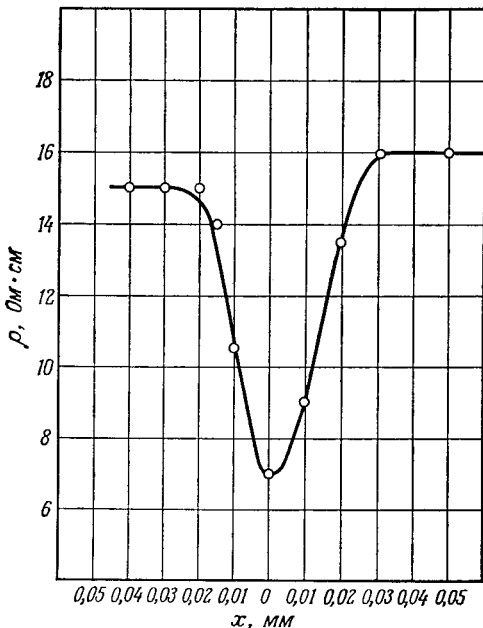
Фиг. 10.5. Результаты зондовых измерений распределения потенциала по схеме фиг. 10.4, б.

быть минимальными. Двухточечные зондовые измерения перпендикулярно границе зерен (фиг. 10.4, б) обнаруживают типичный максимум потенциала на границе зерен. На фиг. 10.5 показана такая кривая с максимумом удельного сопротивления  $\rho$ .

Двухточечное зондирование, при котором зонды расположены по обе стороны от границы зерен и перемещаются перпендикулярно ей, показано на фиг. 10.4, в. В этом случае имеет место минимум потенциала или уменьшение удельного сопротив-

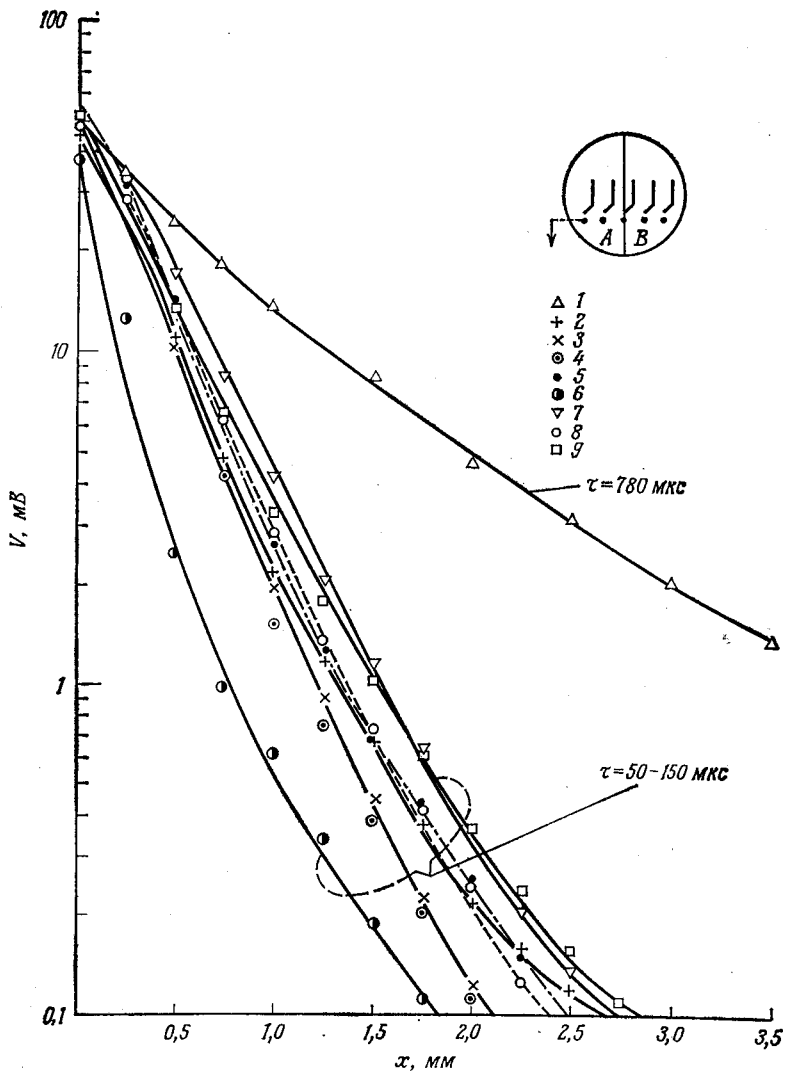
ления, когда оба зонда попадают в область пространственного заряда границы зерен (фиг. 10.6).

В гл. 11 мы рассмотрим, почему эти данные, по-видимому, нельзя объяснить наличием атмосферы Коттрела на границе зерен (см. также гл. 8, § 2).



Фиг. 10.6. Результаты зондовых измерений распределения потенциала по схеме фиг. 10.4, в.

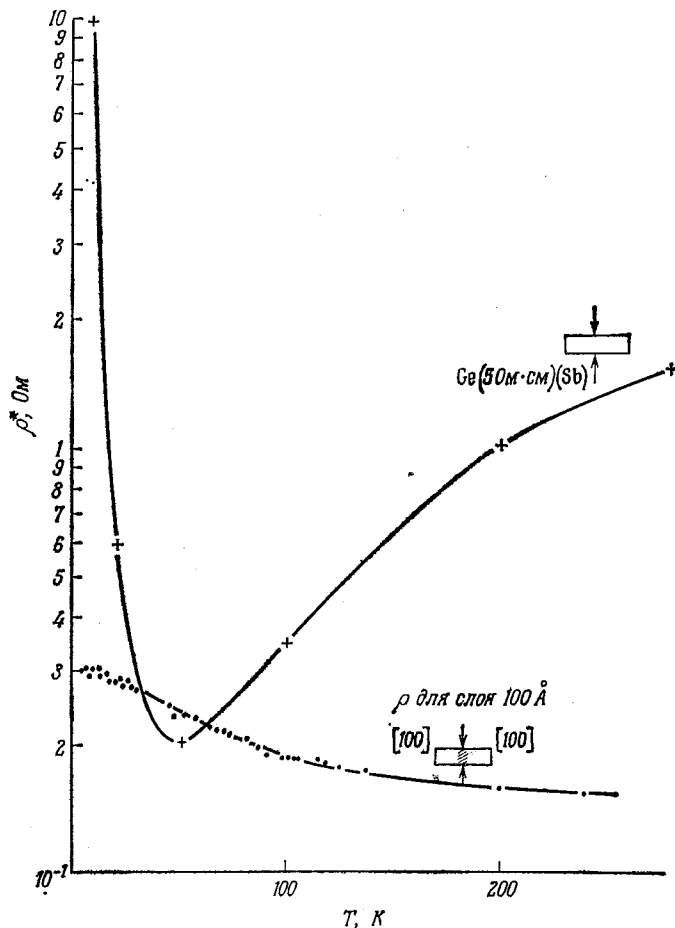
Дальнейшие измерения методами зондов и световой инжекции [7] показали, что время жизни инжектированных носителей в кристалле  $n$ -типа с границей зерен принимает исключительно большие значения, если имеет место перенос носителей в узкой области границы зерен (фиг. 10.7). Это действительно является указанием на наличие канала дырочной проводимости, по которому дырки могут свободно двигаться под действием поля отрицательного коллектора. Увеличение длины диффузии дырок в направлении, параллельном дислокациям, было обнаружено уже в работе Белла и др. [8], посвященной измерению фотопроводимости в германии. Дальнейшие измерения на выращенных контролируемым способом бикристаллах [9], выполненные более совершенным зондовым методом, подтвердили результаты ранних исследований и ясно обнаружили уменьшение сопротивления вдоль границ зерен [10].



Фиг. 10.7. Кривые затухания для различных положений точечных зондов световой инжекции и коллекторного.

Наибольшее время жизни имеет место, когда зонды расположены на границе зерен. Светящаяся щель параллельна границе зерен: 1 — на границе зерен; 2 — на расстоянии 0,25 мм на стороне A; 3 — 0,76 мм, A; 4 — 2,54 мм, A; 5 — 5,08 мм, A; 6 — 0,25 мм на стороне B; 7 — 0,76 мм, B; 8 — 2,54 мм, B; 9 — 5,08 мм, B.

Впоследствии были проведены измерения на образцах тщательно выращенных бикристаллов с вплавленными индиевыми контактами к границе зерен. Такие контакты к кристаллу  $n$ -типа

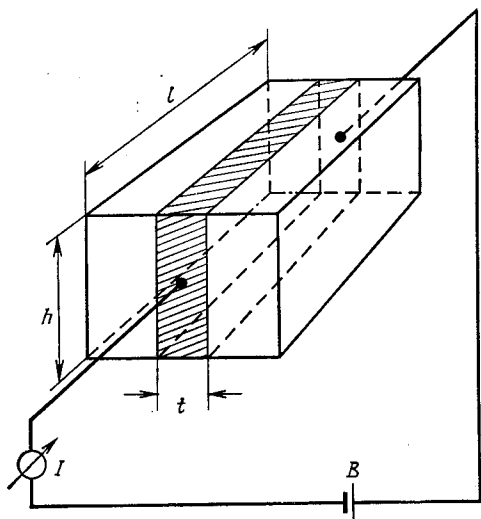


Фиг. 10.8. Кривые зависимости приведенного удельного сопротивления от температуры для бикристалла и для монокристалла.

Кривая для бикристалла обнаруживает чрезвычайно сильное вырождение.

являются запирающими для объема кристалла и омическими для границы. Результаты измерений при понижении температуры обнаруживают сильное вырождение плоскости, в которой линейные заряды дислокаций расположены в виде регулярной структуры, а их трубки пространственного заряда перекрываются.

Сравнение удельного сопротивления образцов одинаковой формы с контактами одинаковой площади, один из которых был *p*-типа (индий) и содержал межзеренную границу, а другой был *n*-типа (сурьма) и не содержал межзеренных границ, обнаруживает резкое различие (фиг. 10.8). При этом наиболее существенно температурное изменение, а не абсолютное значение  $\rho$  (вычисленное для ширины границы зерен 100 Å). Хотя в объеме



Фиг. 10.9. Геометрия образца и определение приведенного удельного сопротивления (удельного сопротивления слоя).

$$R = \rho \frac{l}{ht} \text{ Ом}, \quad \rho = \frac{V}{I} \frac{ht}{l} \text{ Ом}\cdot\text{см},$$

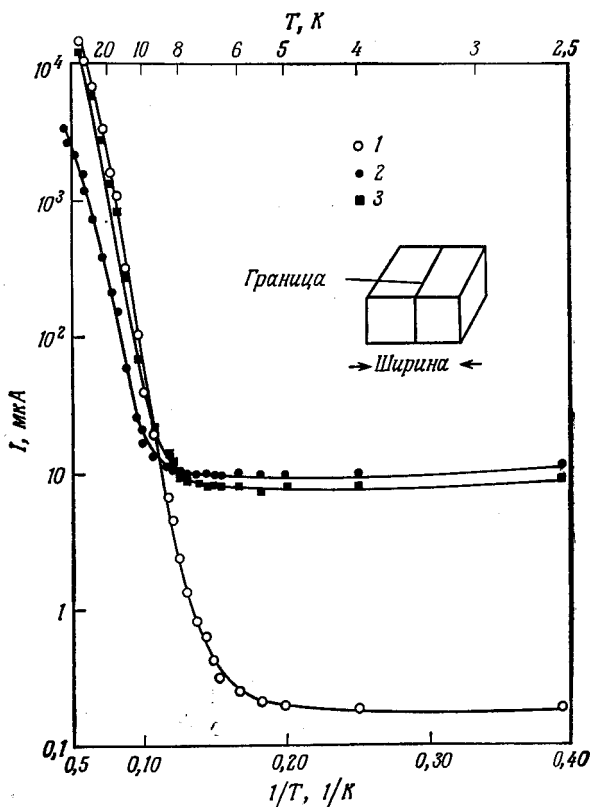
$$\rho^* = \frac{V}{I} \frac{h}{l} \text{ Ом}, \quad \rho = \rho^* t \text{ Ом}\cdot\text{см}.$$

кристалла происходят сильные изменения  $\rho$  при высоких и низких температурах, бикристалл почти нечувствителен к изменениям температуры в интервале от комнатной температуры до температуры жидкого гелия [10, 5].

Для дальнейшей проверки справедливости модели перекрытия пространственного заряда ненасыщенных связей в отношении механизма проводимости, основанного на перекрытии волновых функций, исследовалась при низких температурах проводимость границ зерен ряда бикристаллических образцов с различными уровнями легирования объема. Данные, полученные при 4,2 К, не обнаруживают корреляции значений удельного сопротивления слоя  $\rho^*$  с концентрацией примеси или типом проводимости. Удельное сопротивление слоя остается в интервале от  $3 \cdot 10^3$  до  $11 \cdot 10^3$  Ом [11, 12] при изменении концентрации  $N$  от  $10^{13}$  см $^{-3}$

(собственная проводимость) до  $10^{16}$  см $^{-3}$  и типа легирования от дырочного (Ga) до электронного (Sb), а также при легировании медью и золотом.

Для измерений использовались образцы с геометрией, показанной на фиг. 10.9. Если толщина проводящего канала  $t$  была не известна, то использовалось приведенное удельное сопротивление (удельное сопротивление слоя)  $\rho^* = \rho/t$ . Чтобы выделить эффект проводимости границ зерен, Вейнрейх и др. [13] измеряли ток через образцы бикристалла различной ширины. На фиг. 10.10 приведены результаты этих измерений. Такие бикристаллы были выращены в направлении [100] с наклоном к оси [001] от 10 до 30°. Они обладали дырочной проводимостью ( $p$ -типа) и имели удельное сопротивление 1,1 Ом·см; таким об-



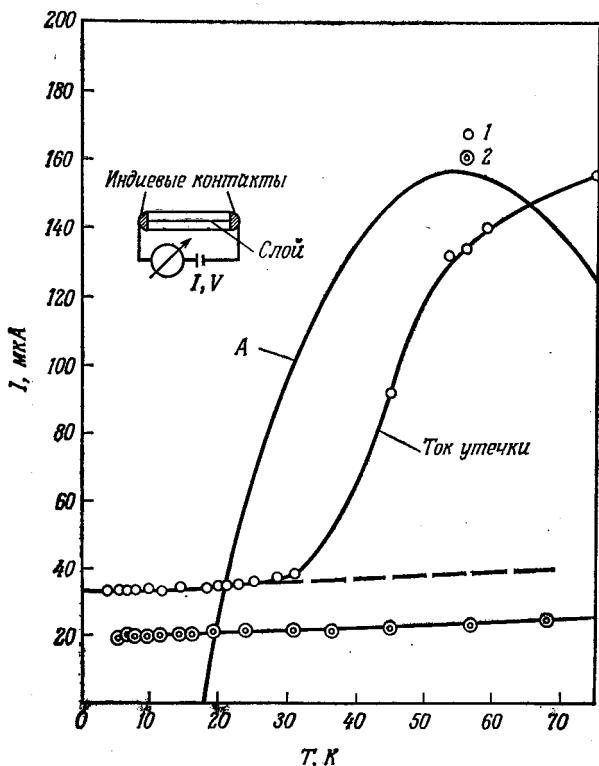
Фиг. 10.10. Температурная зависимость проводимости дырочного германия ( $\rho = 1,1$  Ом·см) и области границы зерен.

1—монокристалл шириной 0,76 мм, 2—бикристалл шириной 0,76 мм, 3—бикристалл шириной 0,076 мм ( $V=1,0$  В).



разом, у границы возникали  $p-p^+-p$ -слои. На оба торца образцов были нанесены индиевые контакты. Низкотемпературные измерения проводились в интервале от 300 до 2,5 К.

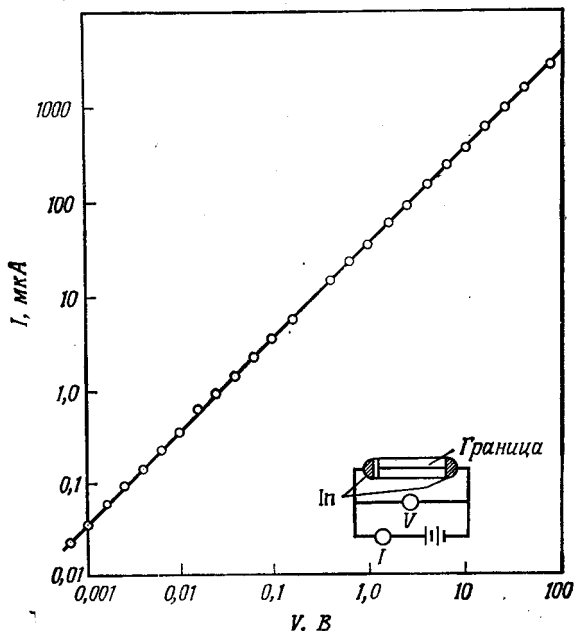
Чтобы убедиться, что во всем температурном интервале отсутствует паразитная примесная проводимость или другие побочные эффекты, изготавливались три образца и на них одновременно проводились измерения во всем температурном интервале. Все три образца имели одинаковую длину и толщину. Два образца с границей зерен были шириной  $7,6 \cdot 10^{-2}$  и  $7,6 \cdot 10^{-3}$  см, а третий образец без границы (не бикристалл) имел ширину  $7,6 \cdot 10^{-2}$  см. Из кривой зависимости тока от температуры видно, что в образце без границы зерен того же типа проводимости и той же степени легирования, что и бикристаллы (дырочная проводимость,  $\rho=1,1$  Ом·см), при температуре ниже 10 К ток в 50 раз меньше



Фиг. 10.11. Температурная зависимость проводимости слоя пространственного заряда в германии  $n$ -типа.

Вплавленные индиевые контакты.  $V=1,0$  В. 1— $\rho=36$  Ом·см, 2— $\rho=2,7$  Ом·см; А—образец, не содержащий границ зерен ( $\rho=5$  Ом·см).

и удельное сопротивление соответственно в 50 раз больше. Можно видеть также, что то же самое имеет место даже в том случае, когда поперечное сечение образца без границы зерен в 10 раз больше, чем бикристалла. Действительно, в случае бикристалла ширина образца не имеет значения, так как весь ток



Фиг. 10.12. Вольтамперная характеристика слоя пространственного заряда границы зерен в германии *n*-типа.

$\rho = 36 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $T = 4,2 \text{ К}$ . Вплавленные индиевые контакты.

при температуре ниже 10 К протекает по трубкам пространственного заряда вдоль дислокационного слоя. Резкое различие в сопротивлении образцов монокристалла и бикристалла, изготовленных из одного и того же материала и имеющих одинаковые контакты, показывает, что высокая и неизменная во всем температурном интервале проводимость дислокационных рядов не обусловлена различным сопротивлением контактов. На образцах кристалла *n*-типа измерения были проведены с индиевыми вплавленными контактами, образующими в этом случае запирающий слой относительно объема кристалла. При этом одна из сторон образца всегда имеет смещение в запирающем направлении, поэтому ток через объем исчезающе мал (фиг. 10.11, ток для образца с  $\rho = 2,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). В кристаллах с высоким сопротивлением начиная с температуры 30 К и выше ток утечки

электронно-дырочного перехода все более возрастает по сравнению с током вдоль дислокационных слоев.

Для сравнения на фиг. 10.11 показана температурная зависимость проводимости (или тока) образца электронного германия без границы зерен ( $\rho = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ).

Другое примечательное свойство проводимости, связанной с перекрытием волновых функций ненасыщенных связей, заключается в том, что она полностью омическая, если не учитывать токи утечки и предпробойную область (фиг. 10.12). Проводимость границы зерен остается омической в интервале, соответствующем изменению на 6 порядков величины.

Таблица 10.1

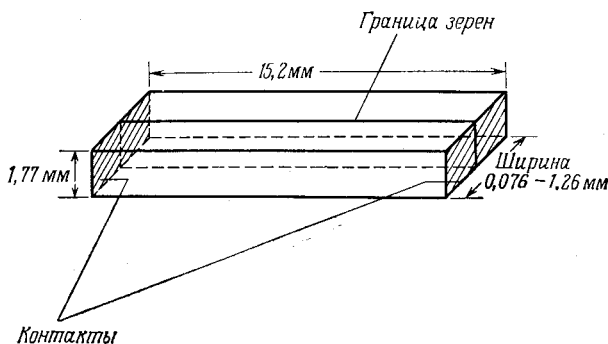
Зависимость приведенного удельного сопротивления  $\rho^*$  слоя границы зерен от степени легирования кристалла

Номер образца	$\rho_{\text{материала}}$ Ом·см при $T=300 \text{ К}$	Тип проводимости	Концентрация примеси $N$ , см <sup>-3</sup>	Примесь	$\rho^*$ , Ом при $T=4,2 \text{ К}$
7	1,3	$n$	$1,4 \cdot 10^{15}$	Sb	7 800
42	1,6	$n$	$1,1 \cdot 10^{15}$	Sb	5 100
6	2,7	$n$	$7 \cdot 10^{14}$	Sb	7 500
17	4	$n$	$4,5 \cdot 10^{14}$	Sb	3 600
3	5	$n$	$4 \cdot 10^{14}$	Sb	3 600
35	27	Собств.	—	—	3 600
64	30	Собств.	—	—	5 600
29	36	Собств.	—	—	4 100
31	4	$p$	$2 \cdot 10^{14}$	Ga	11 200
9	1,75	$p$	$3 \cdot 10^{14}$	Ga	8 200
11	1,1	$p$	$8 \cdot 10^{14}$	Ga	10 200
12	1,1	$p$	$8 \cdot 10^{14}$	Ga	11 200
27	—		$10^{15}$	Cu	2 900
15	—		$10^{16}$	Cu	3 700
Твит [4]	—		$10^{16}$	Au	8 000

Наконец, в табл. 10.1 даны значения приведенного удельного сопротивления  $\rho^*$  бикристаллических образцов с различной степенью легирования; конфигурация и размеры образцов показаны на фиг. 10.13. Мы видим, что при температуре 4,2 К при изменении степени легирования на три порядка величины (в области как электронной, так и дырочной проводимости) удельное сопротивление слоя пространственного заряда изменяется от 3,6 до 11,2 кОм. Независимость проводимости границы зерен от степени легирования образца и от удельного сопротивления материала удивительна, если принять во внимание, что контакты не всегда идеальны, особенно для кристаллов с высоким сопротивлением, и что нельзя исключить влияние токов утечки в значительно более широких боковых частях образца. (Сравните пло-

щадь контакта к объему образца  $2,9 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup> и площадь контакта к барьеру границы зерен, не превосходящую  $1,7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>.)

Такая проводимость превосходит обычную примесную проводимость вырожденных полупроводников. Физические причины такого необычного поведения кроются в различии между нормальной примесью (акцептор) и нарушенной связью. Ненасыщенные связи могут захватывать электроны, находящиеся на низких энергетических уровнях, до тех пор, пока убыль энергии,



Фиг. 10.13. Размеры образцов с границей зерен для измерений проводимости.

В бикристаллах *p*-типа контакты индиевые, впаянные; в бикристаллах *n*-типа — индиевые, вплавленные.

отвечающая захвату электрона, не будет компенсироваться увеличением энергии, обусловленным электронным отталкиванием.

Как мы видели в гл. 8, концентрация электронов в состояниях на границе зерен зависит также от внешнего потенциала, приложенного к дислокационному слою пространственного заряда, который увеличивает число компенсирующих свободных дырок. Радиус цилиндра пространственного заряда

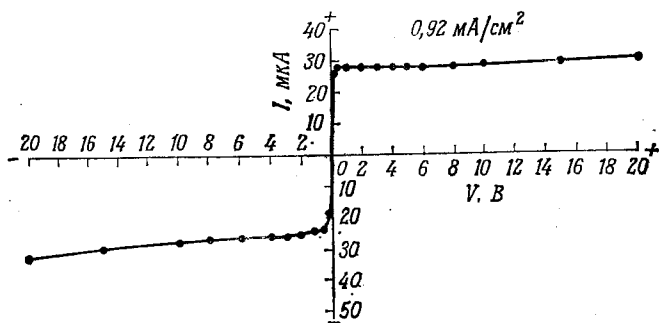
$$R = \left[ \frac{f}{D\pi(N_d - N_a)} \right]^{1/2},$$

зависящий от расстояния между связями  $D = a/(2 \sin \theta/2)$  ( $a$  — постоянная решетки,  $\theta$  — угол наклона), имеет величину порядка  $10^4$  Å при комнатной температуре, т. е. содержит  $2 \cdot 10^3$  постоянных решетки. Это приблизительно в четыре раза больше среднего расстояния между избыточными донорами при  $N_d - N_a \approx \approx 10^{15}$  см<sup>-3</sup> в объеме кристалла. Поскольку расстояние между электронами, захваченными уровнями ненасыщенных связей,  $s = D/f \approx 40$  Å, имеем  $s \ll R$ , откуда следует, что цилиндры пространственного заряда перекрываются.

Таким образом, электронная ширина плоскости границы зерен по порядку величины совпадает с толщиной инверсионного слоя по обе стороны от дислокационного ряда.

При степени заполнения  $f \approx 1/10$  и ширине нарушенного слоя  $10^2-10^3 \text{ \AA}$  для углов разориентации  $\theta$  больше  $10^\circ$  плотность состояний  $N_a = 8 \cdot 10^{14}-10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При таких сильно локализованных уровнях ненасыщенных связей уровень Ферми опускается до потолка валентной зоны.

На подробных вольтамперных характеристиках, полученных при приложенном напряжении смещения (фиг. 10.14), заметно



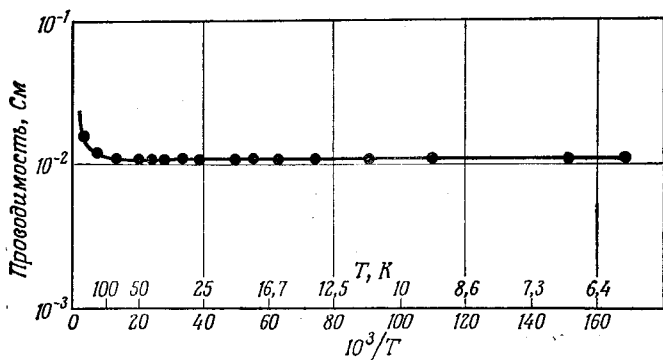
Фиг. 10.14. Вольтамперная характеристика для токов через барьер границы зерен при комнатной температуре.

сильное заполнение дислокационных уровней для значений напряжения смещения меньше  $kT/e$ , когда ток увеличивается до 25 мкА, не достигая еще насыщения.

Такая удивительно высокая проводимость с высокой степенью вырождения была исследована также в бикристаллах соединений  $A^{III}B^V$ .

Мюллер и др. нашли, что бикристаллы антимонида индия имеют резко выраженное вырождение в широком температурном интервале. Начиная уже с температуры 100 К и до температуры жидкого гелия сопротивление или проводимость остаются постоянными. Значения, полученные Мюллером и Мэффитом [14], показаны на фиг. 10.15. Наблюдается поразительно полная потеря температурной зависимости проводимости. Можно считать, что значение удельной проводимости слоя  $10^{-2} \text{ См}$  сохраняется и при температурах выше 100 К. Повышение проводимости при этих температурах обусловлено тем, что область вплавленного контакта при более высоких температурах начинает пропускать ток утечки, проходящий через весь объем образца. На фиг. 10.15 показана температурная зависимость проводимости в случае  $\beta$ -дислокаций, параллельных плоскости гра-

ницы зерен. Авторы показали, что между проводимостями дислокационных плоскостей  $\beta_{\parallel}$  и  $\beta_{\perp}$ , а также  $\alpha$ -плоскости имеется лишь очень малая разница. Все они одинаково вырождены. Существенно то обстоятельство, что подвижность Холла, измеренная в канале при 78 К, достигает  $1,3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с для  $\alpha$ -бикристалла и  $2,3 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с для  $\beta$ -бикристалла. Такая высокая подвижность вдоль границ позволяет использовать границы зерен кристаллов InSb для измерений в магнитных полях. Во многих



Фиг. 10.15. Зависимость проводимости слоя границы зерен в антимониде индия от температуры [14].

случаях, когда необходимо контролировать изменение локализованного магнитного поля, оказывается желательным использовать зонд магнитного поля крайне малой ширины. Наблюдаемая концентрация электронов в проводящем слое составляет  $2,5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> или почти на два порядка больше, чем полное число положительных поверхностных зарядов  $N^+ = (N_d - n)$  (см<sup>-2</sup>), где  $N_d$  — число ионизованных доноров на единицу площади границы.

Причина увеличения концентрации электронов в слоях границ зерен сверх числа имеющихся поверхностных состояний рассматривается в § 2.

При рассмотрении этого необычного и полного вырождения проводящего слоя пространственного заряда границы зерен можно привести две причины для объяснения такой большой проводимости. Во-первых, промежуток между ненасыщенными связями составляет величину порядка постоянной решетки. Поэтому даже для малой степени заполнения  $f = c/a \approx 10^{-2}$  гарантировано достаточное перекрытие волновых функций. Это становится очевидным при сопоставлении со средней концентрацией примесей в объеме. Например, в вырожденном германии концентрация  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> соответствует линейной плотности атомов

$2,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$  или концентрации на плоскости  $4,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что сравнимо с измеренной концентрацией электронов, захваченных ненасыщенными связями. Для межатомного расстояния  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  в объеме материала, или  $0,2 \cdot 10^8$  атом/см, расстояние в 10 постоянных решетки обеспечивает вырождение. Поскольку

степень заполнения уровней границ зерен увеличивается с понижением температуры, вырождение также увеличивается. Можно предположить, что в кремнии при вырождении имеется более высокая концентрация  $N_D = 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому для интервалов легирования ниже этого значения проводимость вдоль границ зерен будет преобладающей. Вторая причина высокой проводимости слоя связана с рассмотренными свойствами трубок границ зерен как линий передачи (гл. 8, § 1). Так как носители, ограниченные трубкой пространственного заряда, подвергаются незначительному рассеянию, их подвижность внутри слоя сравнительно велика.

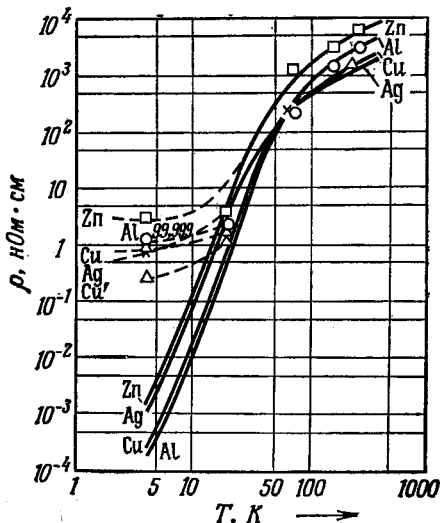
При сравнении не зависящей от температуры проводимости с электронной проводимостью металлов в

Фиг. 10.16. Идеальное удельное сопротивление серебра, меди, алюминия и цинка, согласно формуле Блоха — Грюнайтзена, и результаты измерения сопротивления коммерчески чистых образцов серебра, алюминия, меди, цинка и образцов меди, очищенных зонной плавкой ( $\text{Cu}'$ ).

том же температурном интервале обращает на себя внимание то обстоятельство, что металлы, например медь, серебро и цинк, обнаруживают некоторое вырождение только в небольшом низкотемпературном интервале (ниже 10 К) и обычно между 5 и 50 К проводимость изменяется на три порядка величины (фиг. 10.16).

Убедительные экспериментальные доказательства высокой проводимости границ зерен были накоплены многочисленными исследователями, которые изучали бикристаллы германия и кремния.

Ландвер и Хандлер [15], а также Мюллер [16] нашли, что вырождение имеет место в широком температурном интервале с весьма незначительным изменением проводимости при более



высоких температурах (где начинают играть роль контактные потенциалы и вклад объемной проводимости).

Хамакава и Ямагути [17] исследовали механизм переноса носителей вдоль границ зерен и нашли увеличение концентрации дырок при уменьшении промежутка между ненасыщенными связями [18, 19].

В дальнейших работах Ландвер пытается анализировать форму кривой зависимости проводимости от температуры [20]. Исходя из концентрации дырок, захваченных поверхностными состояниями, равной  $5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> при 4,2 К, которая была обнаружена при измерении эффекта Холла, применение метода Томаса — Ферми к каналам проводимости по обе стороны границы зерен позволяет произвести оценку зависимости концентрации носителей от расстояния до этой границы.

Принимая, что концентрация дырок  $p(x)$  внутри области пространственного заряда определяется уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} p(x), \quad (10.3)$$

где  $\varphi$  — электростатический потенциал,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость, а  $p(x)$  и потенциальная энергия  $e(\varphi_{\text{макс}} - \varphi)$  связаны соотношением

$$e(\varphi_{\text{макс}} - \varphi) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} p(x)^{2/3}, \quad (10.4)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $e\varphi_{\text{макс}}$  — максимальная энергия дырки, равная энергии Ферми  $E_F$  при  $T = 0$ ,  $m^*$  — эффективная масса, и комбинируя (10.3) и (10.4), находим уравнение для  $p(x)$  в виде

$$p \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{1}{3} \left(\frac{dp}{dx}\right)^2 - Cp^{7/3} = 0. \quad (10.5)$$

где постоянная

$$C = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{12e^2\pi m^*}{\epsilon \hbar^2}. \quad (10.6)$$

Ландвер провел интегрирование уравнения (10.5) при граничных условиях

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x \rightarrow \infty} = 0, \quad \epsilon \operatorname{div} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = -4\pi e p_F \quad (10.7)$$

и получил следующее выражение для концентрации дырок:

$$p = \left(\frac{C}{30}\right)^{3/5} \left(\frac{5}{2} p_F\right)^{9/5} \left[\left(\frac{C}{30}\right)^{3/5} \left(\frac{5}{2} p_F\right)^{1/5} x + 1\right]^{-6}, \quad (10.8)$$

где  $p_F$  — поверхностная концентрация дырок ( $5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>). Согласно формуле (10.8), концентрация  $p$  уменьшается от значения на границе  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> до значения  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> на расстоянии



100 Å. Таким образом, в области шириной 140 Å содержится 90% всех дырок. В кристалле с  $\rho = 2$  Ом·см эта концентрация на два порядка величины выше концентрации доноров в объеме, которой поэтому можно пренебречь.

Однако резкое изменение потенциала вблизи границы при  $x = 0$  делает сомнительным применение метода Томаса — Ферми. Ландвер указал, что при средней концентрации дырок у границы зерен  $3,4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> значение подвижности 400 см<sup>2</sup>/В·с, измеренное в объеме германия, хорошо согласуется с измеренными значениями подвижности дырок в барьерах границ зерен ( $\sim 300$  см<sup>2</sup>/В·с).

Ландвер нашел, что удельное сопротивление и константа Холла возрастают, начиная с температуры 20 К, и достигают пологого максимума при температуре 100 К; он предположил, что этот максимум обусловлен вкладом дырок с более высокой подвижностью (на границе нет диффузного рассеяния), удаленных от границы. Следует также принять во внимание, что при повышении температуры запирающее действие вплавленных индиевых контактов в отношении объема материала уменьшается, и поэтому все возрастающее число носителей в объеме материала принимает участие в проводимости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Haneman D., Roots W. D., Grant J. T. P., Journ. Appl. Phys. **38** (5), 2203 (1967).
2. Stern E. A., Phys. Rev., **162** (3), 565 (1967).
3. Handler P., Portnoy W. M., Phys. Rev., **116** (3), 516 (1959).
4. Tweet A. G., Phys. Rev., **99** (4), 1182 (1955).
5. Mataré H. F., Journ. Appl. Phys., **30** (4), 581 (1959).
6. Mataré H. F., Zs. Naturforsch., **10a** (8), 640 (1955).
7. Mataré H. F., Reed B., Zs. Naturforsch., **11a** (10), 876 (1956).
8. Bell R. L., Hogarth C., Journ. Electronics and Control, **3**, 445 (1957).
9. Mataré H. F., Wegener H. A. R., Zs. Phys., **148**, 631 (1957).
10. Mataré H. F., Zs. Phys., **145**, 206 (1956); Scientia Electrica, **4** (4), 1 (1958).
11. Reed B., Weinreich O. A., Mataré H. F., Phys. Rev., **113** (2), 454 (1959).
12. Mataré H. F., Reed B., Weinreich O. A., Zs. Naturforsch. **14a** (3), 281 (1959).
13. Weinreich O. A., Mataré H. F., Reed B., в книге Solid State Physics in Electronics and Telecommunication, Academic, New York, vol. 1, 1960, p. 97.
14. Mueller R. K., Maffitt K. N., Journ. Appl. Phys., **35** (3), 734 (1964).
15. Landwehr G., Handler P., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 891 (1962).
16. Mueller R. K., Journ. Phys. Chem. Solids, **8**, 157 (1959).
17. Hamakawa Y., Yamaguchi J., Japan Journ. Appl. Phys., **1** (8), 334 (1962).
18. Hamakawa Y., Yamaguchi J., Proc. Intern. Conf. on Crystal Lattice Defects, 1962; Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, Suppl. II, 166 (1963).
19. Hamakawa Y., Nishino T., Yamaguchi J., Japan Journ. Appl. Phys., **2**, 371 (1963).
20. Landwehr J., Physika Status Solidi, **3**, 440 (1963).

## § 2. Барьеры границ зерен

Представляющее большой интерес запирающее действие дислокационных слоев, и особенно границ зерен, на ток, протекающий через эту структуру в поперечном направлении, было известно задолго до того, как начались систематические исследования таких структур. С самых первых дней производства германиевых диодов, которое систематически развивалось в течение 1943 и 1944 гг., было известно на основании результатов контрольных измерений выращенных кристаллов, что граничные слои в поликристаллах не могут быть использованы для изготовления точечных диодов и что такие границы, расположенные около базового контакта на поверхности, приводят к большому разбросу значений сопротивления.

В последующие годы при изучении германиевых кристаллов некоторые исследователи отмечали свойства барьеров на границах зерен, но только в 1952 г. Фен и др. [1] дали их ясное описание. Дальнейшие интересные факты, касающиеся использования этих барьеров в качестве транзисторных инжекционных или базовых слоев [2], привлекли внимание к таким особым структурным областям, которые могли быть использованы также для изучения электронных свойств дислокаций более непосредственным образом по сравнению со случаем, когда отдельные дислокации случайно разбросаны в объеме материала и не доступны для измерений. Первые систематические исследования барьеров границ зерен [3, 4] обнаружили их запорные свойства, не зависящие от легирования объема образца. Первоначальные эксперименты на бикристаллах, образованных при контролируемых условиях выращивания методом Чохральского [5], дали веские доказательства большой роли ненасыщенных связей в этой структуре. В некоторых случаях контакты  $p$ -типа к границе зерен работали как области эффективной инжекции неосновных носителей.

При сопоставлении всех известных фактов, связанных с действием границ зерен, следует исключить диффузию примесей как причину вырождения и образования барьерных слоев [6]. Однако существует вопрос о возникновении атмосферы Коттрела в случае больших междислокационных расстояний или границ зерен линеаризованного типа.

Квайссер и Шокли на основе измерений на бикристаллах кремния пришли к заключению, что кислород играет важную роль в электронных свойствах границ зерен [7]. Обычный фототок с изменением знака фотонапряжения не был обнаружен в бикристаллах с малым содержанием кислорода (выращенных методом плавающей зоны). Этот фототок, который типичен для бикристаллов, выращенных из исходного кремния высокого

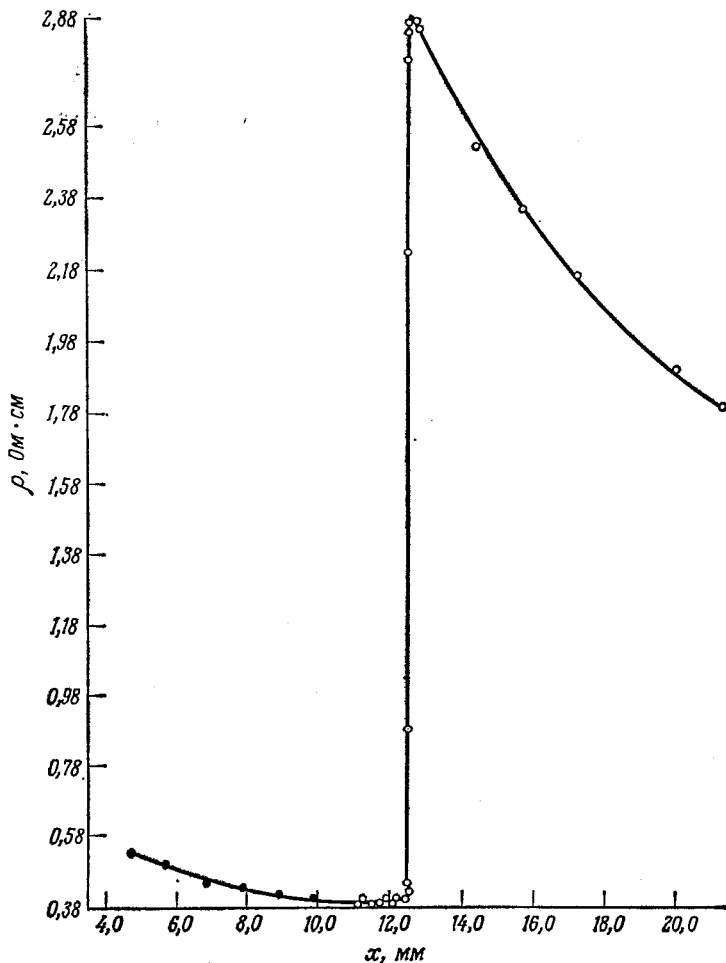
сопротивления в атмосфере кислорода (в лодочке), исчезает после термообработки. Здесь следует указать, что фотоответ, соответствующий существованию двойного барьера, зависит от наличия пространственного заряда. Так же как барьеры границ зерен в германии исчезают, когда материал образца становится резко выраженным дырочным полупроводником, так и границы зерен кремния с положительным зарядом ядра не образуют заметного пространственного заряда, когда происходит термоконверсия кремния. Как было показано [8], при термообработке при температуре всего в несколько сотен градусов начинается образование комплексов  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

Но все эти экспериментальные результаты не могут дать четкой картины, пока не установлено, что граница представляет собой границу зерен, состоящую из ненасыщенных связей. Границы двойников первого, второго и более высоких порядков (гл. 3, § 4) представляют собой разрывы в «восстановленной» решетке с малым числом далеко размещенных друг от друга ненасыщенных связей. Их число не соответствует значению  $1/D = (2 \sin \theta/2)/b$  ( $b$  — вектор Бюргерса,  $\theta$  — угол наклона), и, следовательно, их свойства аналогичны свойствам линейаризованных границ с незначительным перекрытием волновых функций (образованием атмосфер Коттрела вокруг отдельных ненасыщенных связей). Поэтому бикристаллы, возникающие в выращенных кристаллах кремния, в большинстве случаев двойникового типа с большим промежутком между нарушенными связями и проявляют свойства, подобные свойствам малоугловых линейаризованных границ. Это также подтвердилось при исследованиях сотен границ зерен, образующихся в поликристаллах кремния. Автор нашел, что лишь на одной из 20 границ зерен, присутствующих в одном и том же блоке поликристалла кремния, наблюдается изменение знака фотонапряжения и наличие запирающего слоя, соответствующего большой высоте барьера. Квайссер [7] показал, что в таких случаях не имеет места усиление эффекта выпрямления за счет диффузии, как это было доказано в экспериментах по исследованию диффузии в бикристаллах. Поэтому он пришел к заключению, что, по-видимому, в этих границах имеется мало дислокаций. Это соответствует приведенному выше утверждению, что границы в «восстановленной» решетке содержат лишь незначительное число далеко расположенных друг от друга нарушенных связей и ведут себя подобно границам двойников, которые не относятся к числу крупных нарушений решетки.

Экспериментальные доказательства образования сильных барьеров на границах зерен, выращенных в контролируемых условиях, являются достаточно убедительными. В широком интервале уровней легирования примесями, рассмотренном в § 1

(см. работы [11, 12] в списке литературы к § 1), не наблюдается какого-либо систематического изменения продольной проводимости, тогда как изменения проводимости барьера в поперечном направлении указывают на существование высокого барьерного потенциала.

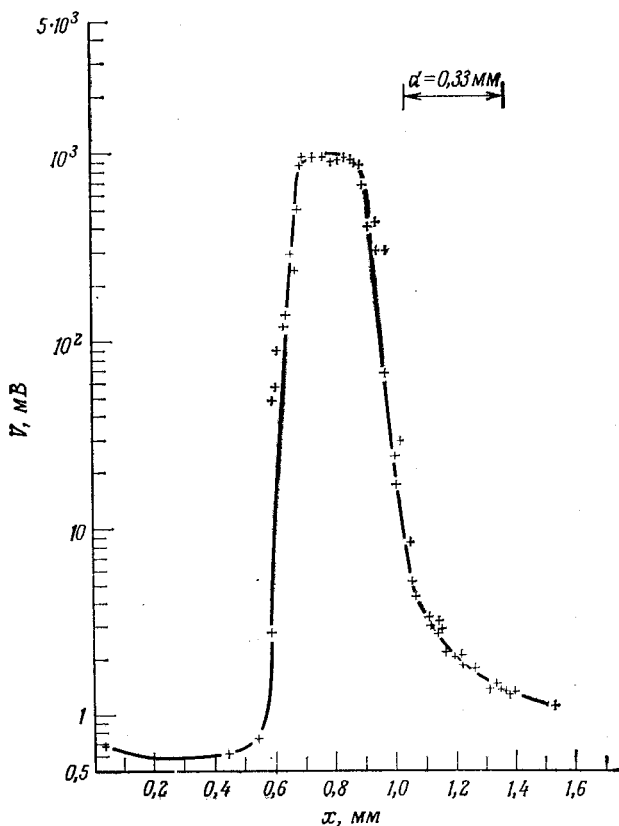
На фиг. 10.17 показана зависимость напряжения на зондовом контакте от расстояния, на которое он переместился по



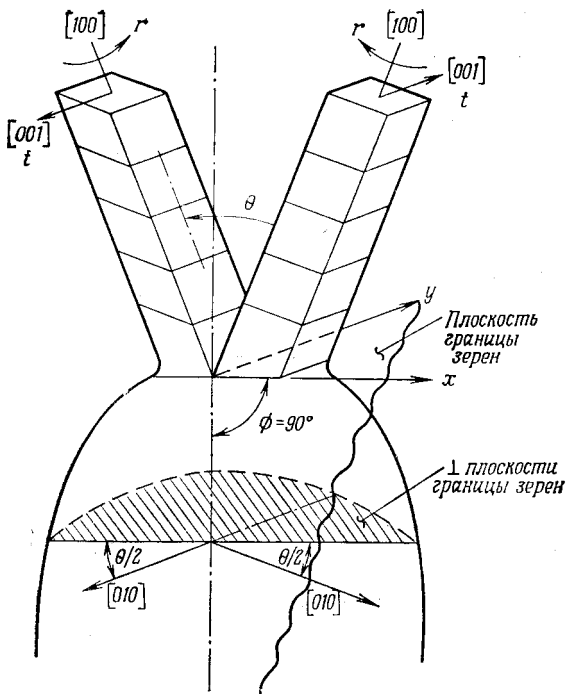
Фиг. 10.17. Кривая интегрального удельного сопротивления, измеренного между точечным и базовым контактами в направлении, перпендикулярном границе зерен, в германии (однозондовое измерение) (см. [22] в списке литературы к гл. 8).

поверхности бикристалла в направлении, перпендикулярном границе зерен. Полученные данные соответствуют кривой интегрального удельного сопротивления с острым пиком. На фиг. 10.18 показано аналогичное возрастание напряжения, измеренное между двумя перемещаемыми зондами. Количественное возрастание интегрального удельного сопротивления или напряжения зависит от напряжения смещения (см. ниже в этой главе).

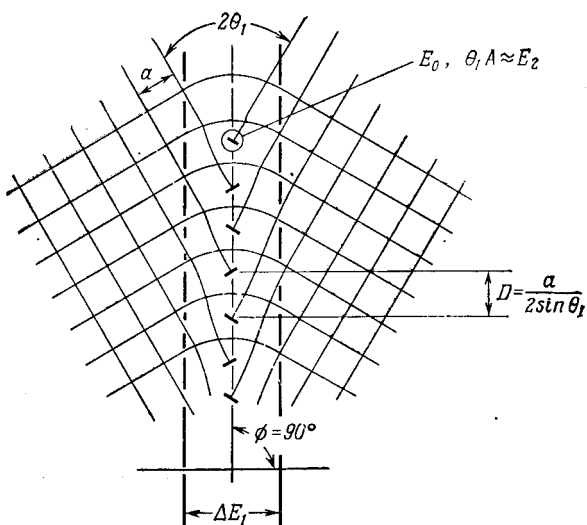
Бикристаллы с оптимальной воспроизводимостью барьера выращиваются так, как это показано на фиг. 10.19. Ось наклона совпадает с направлением  $[001]$ , затравка имеет ориентацию  $[100]$ , а угол ориентации границы зерен  $\phi = 90^\circ$  (симметричный случай). Идеализированная структура симметричной границы



Фиг. 10.18. Распределение потенциала поперек границы зерен в бикристалле германия с  $\theta = 25^\circ$ , полученное из двухзондовых измерений на поверхности  $(100)$  ( $d$  — расстояние между зондами) (см. [22] в списке литературы к гл. 8).



Фиг. 10.19. Ориентация затравки бикристалла.



Фиг. 10.20. Модель границы зерен ( $\Delta E_1 \approx -E_0 \theta_1 \ln \theta_1 = E_0 \theta_1 \ln 1/\theta_1$ ).

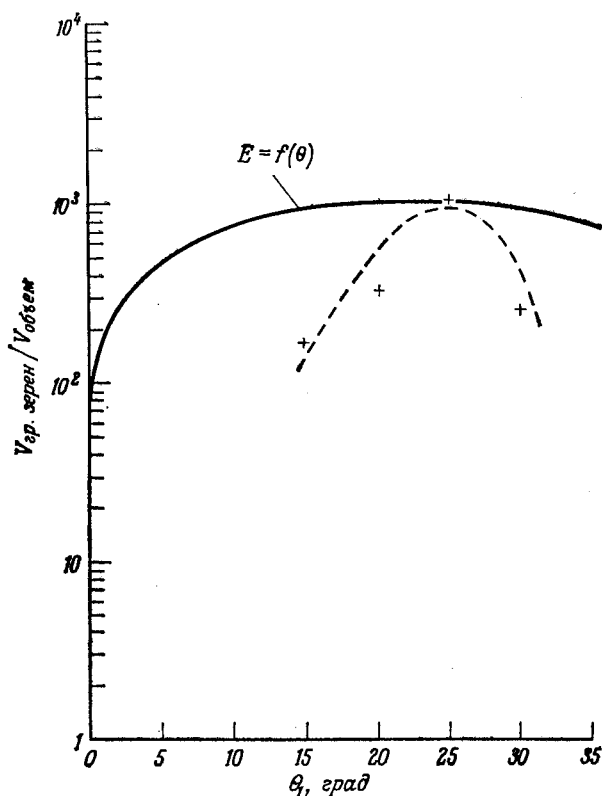
зерен показана на фиг. 10.20. Как описано в гл. 3, § 2, сама внутренняя область, где отсутствует сопряжение решеток, очень мала (меньше 100 Å). В этой области полная энергия, обусловленная атомным несоответствием и деформацией, определяется суммой

$$E = E_0 \theta \ln \frac{1}{\theta} + E_0 \theta A. \quad (10.9)$$

Здесь первый член является мерой запасенной упругой энергии, а второй член соответствует постоянной энергии на дислокацию

$$E_0 = \frac{b\sigma_0}{2},$$

где  $b$  — вектор Бюргерса,  $\sigma_0$  — напряжение сдвига,  $A$  — константа, которая выражается через значения энергии  $E_I$  вблизи дис-



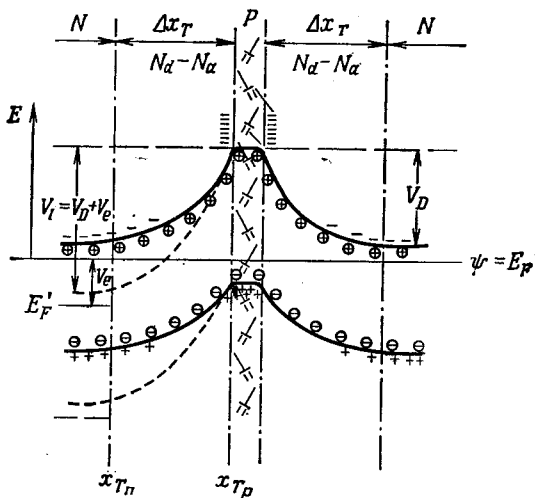
Фиг. 10.21. Зависимость энергии Шокли — Рида от угла наклона и высоты барьера для некоторых границ зерен с различными углами наклона в германии.  $f(\theta)$  — энергия Шокли — Рида; штриховая кривая с крестиками — зависимость максимальной величины скачка потенциала при пересечении границы зерен от угла наклона  $\theta_1$ .

локационной плоскости несоответствия и  $E_{II}$  на расстоянии  $d < < D$  от нее, т. е.

$$A = \frac{2}{b \cdot \sigma_0} (E_I + E_{II}) + 1 + \ln \frac{b}{2\pi r_e}, \quad (10.10)$$

где  $r_e$  — радиус ядра дислокации (гл. 3, § 1).

Возникает вопрос, связана ли высота барьера границ зерен с запасенной энергией, и если связана, то каким образом. На фиг. 10.21 показано несколько значений высоты потенциального



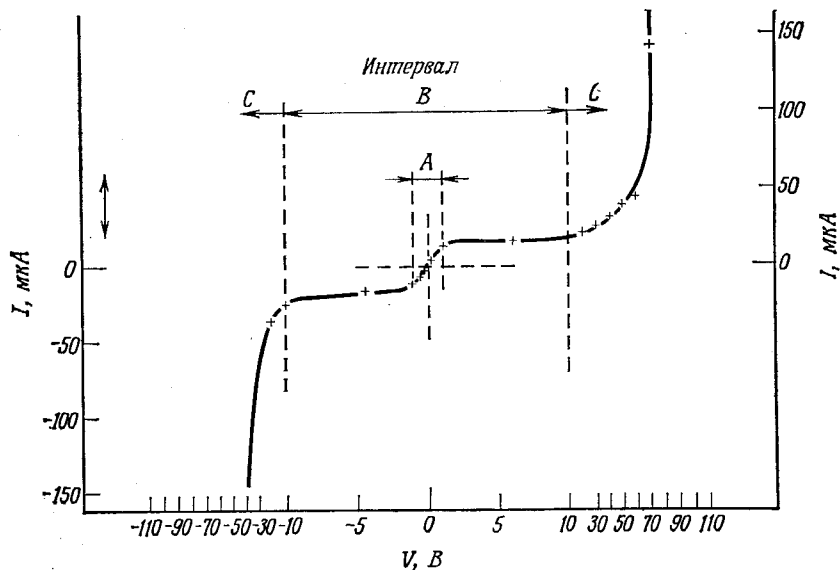
Фиг. 10.22. Энергетическая зонная модель окрестности границы зерен.

барьера (относительного изменения сопротивления при переходе барьера) симметричной границы зерен для разных углов наклона  $\theta$ . Кривая Шокли — Рида, нанесенная в том же масштабе, не позволяет сделать вывод о наличии какой-либо функциональной зависимости между переменными. Можно заключить лишь, что барьерный слой чувствителен к углу наклона, причем оптимальное значение угла наклона равно  $25^\circ$ .

Теперь мы должны ответить на вопросы относительно природы барьера. На фиг. 10.22 показан простейший случай зонной структуры бикристалла. Здесь  $\ominus$  — неподвижные донорные ионы, а  $\oplus$  — акцепторы. Свободные дырки (+) накапливаются в максимуме валентной зоны в центре вблизи уровня Ферми; они ответственны за проводимость вдоль границы зерен. Электроны из зоны проводимости переходят на уровни в запрещенной зоне и располагаются в центре в области свободных связей,



Область пространственного заряда простирается от края нарушенного слоя  $x_{T_p}$  до  $x_{T_n}$ . Приложенное внешнее напряжение  $V_e$  вызывает понижение квазиуровня Ферми  $E'_F$ . Из измеренных вольтамперных характеристик бикристаллов с двумя омическими контактами на торцах очевидно, что барьер границы зерен соответствует двум диодам, включенным навстречу друг другу в запорном направлении.



Фиг. 10.23. Вольтамперная характеристика бикристалла (см. текст).

На фиг. 10.23 показана обычная вольтамперная характеристика бикристалла германия. Она может быть разбита на три основные области. В области *A* имеет место сильное возрастание тока в малом интервале напряжений, что соответствует заполнению состояний границы свободными носителями. Следующая за ней область насыщения *B* соответствует обычной запорной ветви вольтамперной характеристики. Наконец, в области *C* имеет место лавинный пробой.

В качестве первого шага к выяснению природы барьера, для которого степень заполнения свободных связей зависит от приложенного напряжения, мы установим общее соотношение между внешним напряжением  $V_e$  и высотой барьера, определяемой потенциалом  $V_D$  (фиг. 10.22). Когда приложено внешнее напряжение  $V_e$ , левая сторона барьера понижается до значения  $V_1 = V_D + V_e$ . В общем случае  $V_D$  заменяется на  $V_2$  (сторона 2

барьера). Стороны 1 и 2 можно поменять местами. Распределение заряда внутри границы зерен должно удовлетворять уравнению Пуассона

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{4\pi\rho}{\kappa}, \quad (10.11)$$

где  $\mathbf{E}$  — вектор электрического поля,  $\rho = en$  — плотность заряда,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость.

Интеграл энергии этого распределенного в объеме  $v$  заряда можно представить в виде

$$\varepsilon = \int_v \mathbf{E} \mathbf{D} dv = \kappa \int_v \mathbf{E}^2 dx dy dz, \quad (10.12)$$

где  $\mathbf{D} = \kappa \mathbf{E}$ . Поскольку  $E dx = V$ , а  $dy dz = ds$ , (10.12) можно записать в виде интеграла по поверхности:

$$\varepsilon = \oint_s \mathbf{E} V ds. \quad (10.13)$$

Применяя теорему Гаусса, получаем

$$\oint_s \mathbf{E} V ds = \int_v \nabla(\mathbf{E} V) dv, \quad (10.14)$$

$$\oint_s \mathbf{E} V ds = \int_v \mathbf{E} \operatorname{grad} V dv + \int_v V \operatorname{div} \mathbf{E} dv. \quad (10.15)$$

При  $s \rightarrow \infty$ ,  $v \rightarrow \infty$  имеем

$$\oint_s \mathbf{E} V ds \rightarrow 0. \quad (10.16)$$

Это приводит к соотношению

$$\int_v \mathbf{E} \operatorname{grad} V dv = - \int_v V \operatorname{div} \mathbf{E} dv, \quad (10.17)$$

или

$$\int_v E^2 dv = \int_v V \frac{4\pi\rho}{\kappa} dv. \quad (10.18)$$

Интеграл по объему слева включает поверхностный заряд:

$$\int_v E^2 dv = \frac{1}{2} \int_v V \rho dv + \frac{1}{2} \oint_s V \sigma ds. \quad (10.19)$$

Второй интеграл в правой части (10.19), согласно (10.16), можно считать равным нулю; поэтому

$$\frac{1}{2} \int_v E^2 dv = \int_v V \frac{4\pi\rho}{\kappa} dv, \quad (10.20)$$

что приводит к известному выражению <sup>1)</sup>

$$V = \frac{\kappa E^2}{8\pi e n}. \quad (10.21)$$

Выражение (10.21) может быть получено также из уравнения Пуассона. Для одномерной задачи

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\kappa}, \quad (10.22)$$

$$V = -\frac{2\pi\rho}{\kappa} x^2. \quad (10.23)$$

Отсюда поле

$$E = -\frac{dV}{dx} = -\int_0^l \frac{4\pi\rho}{\kappa} dx, \quad (10.24)$$

или

$$E = -\frac{4\pi\rho l}{\kappa}, \quad (10.25)$$

$$E^2 = \frac{16\pi^2\rho^2 l^2}{\kappa^2}. \quad (10.26)$$

Здесь  $E$  — максимальная напряженность поля в барьерном слое, а  $l$  — толщина области пространственного заряда в направлении  $x$ . В предельном случае  $x = l$  ( $x_{T_n}$  на фиг. 10.22), напряжение  $V = -2\pi\rho l^2/\kappa$ , и сравнивая с (10.26), получаем

$$|V| = \frac{\kappa E^2}{8\pi\rho} = \frac{\kappa E^2}{8\pi e n}, \quad (10.27)$$

т. е. выражение (10.21).

Если на разных сторонах границы возникает два различных поля, то

$$V_e = V_1 - V_2 = \frac{\kappa}{8\pi e n} (E_1^2 - E_2^2), \quad (10.28)$$

и при разных концентрациях носителей  $n_1$  и  $n_2$  на обеих сторонах имеем

$$V_e = V_1 - V_2 = \frac{\kappa}{8\pi e} \left( \frac{E_1^2}{n_1} - \frac{E_2^2}{n_2} \right). \quad (10.29)$$

Следуя Фэну и др. [1], можно установить соотношение между числом зарядов внутри барьера с толщиной слоя  $\Delta x$  и полями на каждой стороне, чтобы найти действительное число зарядов в состояниях границы зерен.

<sup>1)</sup> Это выражение справедливо для одномерного случая. Для трехмерного случая получается выражение  $V = \kappa E^2/4\pi e n$ . — Прим. перев.

При изменении поля от  $E_1$  до  $E_2$  при переходе через барьер границы зерен имеем

$$\int_{E_2}^{E_1} \frac{dE}{dx} dx = \int_{x_2}^{x_1} \frac{4\pi\rho}{\kappa} dx, \quad (10.30)$$

или

$$E_1 - E_2 = \frac{4\pi}{\kappa} \rho (x_1 - x_2) = \frac{4\pi}{\kappa} \rho l. \quad (10.31)$$

В соотношении (10.31) плотность заряда  $\rho l$  соответствует действительному числу зарядов, захваченных ненасыщенными связями,  $q$ , т. е.  $\rho l = q$ . Поэтому, согласно (10.31), соотношение, связывающее  $E_1$  и  $E_2$  с  $q$ , имеет вид

$$E_1^2 = E_2^2 - \frac{8\pi q}{\kappa} E_2 + \left(\frac{4\pi q}{\kappa}\right)^2. \quad (10.32)$$

Подстановка в соотношение (10.28) приводит к формуле

$$V_e = \frac{\kappa}{8\pi en} \left[ \left(\frac{4\pi q}{\kappa}\right)^2 - \frac{8\pi q}{\kappa} E_2 \right], \quad (10.33)$$

где  $n$  — концентрация носителей в объеме кристалла, а  $q$  — действительная плотность заряда в состояниях границы зерен. Решая уравнения (10.32) и (10.33) относительно  $E_1$  и  $E_2$ , получаем выражения для этих полей в зависимости от  $q$ , внешнего напряжения  $V_e$  и объемного легирования  $n$ :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{2\pi q}{\kappa} - \frac{en}{q} V_e, \\ E_2 &= -\frac{2\pi q}{\kappa} - \frac{en}{q} V_e. \end{aligned} \quad (10.34)$$

При равновесии имеем

$$V_{10} = -V_{20} = \frac{\phi_0}{e}. \quad (10.35)$$

Это означает, что для высоты барьера  $\phi_0$  (в электронвольтах) имеет место равенство

$$\phi_1 = \phi_2 = \phi_0.$$

Согласно соотношению (10.31),

$$E_1 - E_2 = \frac{4\pi q}{\kappa}; \quad (10.36)$$

поэтому для случая равновесия имеем

$$E_1 = E_{10}, \quad E_2 = E_{20} \quad (10.37)$$

и, следовательно,

$$E_{10} = -E_{20} = -\frac{2\pi q_0}{\kappa}, \quad (10.38)$$

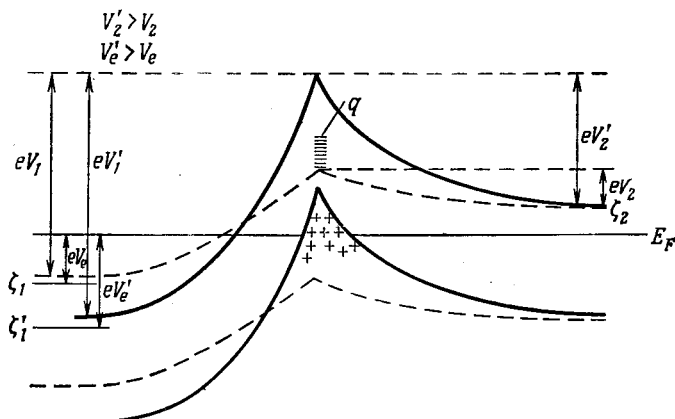
где  $q_0$  — равновесное число заполненных состояний границы зерен. Замена  $E_2$  на  $E_{20}$  в (10.34) дает

$$\frac{2\pi q_0}{\kappa} = \frac{2\pi q}{\kappa} - \frac{en}{q} V_e. \quad (10.39)$$

Отсюда можно найти отношение  $q/q_0$  числа действительно занятых состояний к их общему числу в условиях термодинамического равновесия:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right], \quad (10.40)$$

где  $\phi = \pi q_0^2 / 2\kappa n$  — высота барьера при термодинамическом равновесии. Это выражение для отношения  $q/q_0$  в зависимости от  $V_e$



Фиг. 10.24. Зависимость высоты барьера границы зерен от напряжения.

Показано увеличение  $V_e$  ( $\rightarrow V_e'$ ), а следовательно, возрастание  $V_1 \rightarrow V_1'$  и соответственно  $V_2 \rightarrow V_2'$ . При  $V_e=0$  высота барьера  $\phi = eV_{20}$ ;  $V_1$  и  $V_2$  зависят от  $(eV_e/\phi)^{1/2}$ , так как  $q = (q_0/2) \{ 1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2} \}$ ,

часто используется в дальнейшем, чтобы выявить зависимость высоты барьера от приложенного напряжения.

Замечательной особенностью свойств двойного барьера границы зерен является увеличение высоты барьера при повышении напряжения (фиг. 10.24). При повышении напряжения от  $V_e$  до  $V_e'$  квазиуровень Ферми на стороне барьера 2 перемещается от  $\zeta_1$  до  $\zeta_1'$ , а высота барьера возрастает от  $eV_1$  до  $eV_1'$ . Из соотношений (10.21) и (10.34) получаются следующие выражения для напряжений на обеих сторонах барьера:

$$V_1 = \frac{\kappa}{8\pi en} \left( \frac{2\pi q}{\kappa} + \frac{enV_e}{q} \right)^2, \quad (10.41)$$

$$V_2 = \frac{\kappa}{8\pi en} \left( \frac{2\pi q}{\kappa} - \frac{enV_e}{q} \right)^2. \quad (10.42)$$

Эти напряжения уменьшаются до нуля при критическом значении напряжения  $V_e$

$$V_{кр} = \pm \frac{2\pi}{\kappa en} q^2. \quad (10.43)$$

Как показали Фэн и др., постоянство числа зарядов в состояниях на границе зерен должно приводить к очень малым значениям критического напряжения.

При  $q = q_0$  соотношение (10.32) справедливо, поэтому

$$E_{10}^2 = \frac{4\pi^2 q_0^2}{\kappa^2}$$

и, следовательно,

$$V_{кр} = E_{10}^2 \frac{\kappa}{2\pi en}. \quad (10.44)$$

С другой стороны,

$$E_{10}^2 = E_{20}^2 = \frac{8\pi en V_{10}}{\kappa}$$

[см. выражение (10.27)]. Таким образом,

$$V_{кр} = 4V_{10} = 4 \frac{\phi}{e} = \frac{2\pi q_0^2}{\kappa en} \quad (10.45)$$

[ср. с формулой (10.40)]. При значениях  $\phi$  меньше 1 эВ значения критического напряжения должны быть очень малыми. В действительности же были измерены запирающие напряжения, значительно превышающие нормальное напряжение насыщения обратной ветви вольтамперной характеристики контакта, что придает важное значение формуле (10.40). Подстановка этой формулы для  $q/q_0$  в выражения (10.41) и (10.42) приводит к следующим выражениям для  $V_1$  и  $V_2$  в зависимости от  $V_e$  и  $\phi$ :

$$V_1 = \frac{\kappa}{8\pi en} \left\{ \frac{\pi q_0}{\kappa} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right] + \frac{2enV_e}{q_0} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]^{-1} \right\}^2, \quad (10.46)$$

$$V_2 = \frac{\kappa}{8\pi en} \left\{ \frac{\pi q_0}{\kappa} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right] - \frac{2enV_e}{q_0} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]^{-1} \right\}^2. \quad (10.47)$$

Соединяя эти выражения в одно, мы можем написать

$$V_{1,2} = \frac{\pi q_0^2 a^2}{8en\kappa} \pm \frac{1}{2} V_e + \frac{en\kappa}{2\pi q_0^2} \frac{V_e^2}{a^2} \quad (10.48)$$

(знак минус для  $V_2$ ), где  $q_0$  — равновесная плотность зарядов в состояниях границы зерен,  $n$  — концентрация носителей в объеме,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость,

$$a = \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (10.49)$$

Функция (10.48), определяющая напряжение на обеих сторонах барьера, может быть разложена в ряд по степеням

$$\alpha = \frac{eV_e}{\phi}.$$

Используя соотношения

$$\begin{aligned} x^2 &= 1 + \alpha, \\ (x + 1)^2 &= a = 1 + \alpha + 2\sqrt{1 + \alpha} + 1 \end{aligned}$$

и обозначение

$$C = \frac{\pi q_0^2}{en\kappa}, \quad (10.50)$$

получаем

$$V_{1,2} = \frac{C}{8} (x + 1)^2 + \frac{1}{2C} \frac{\phi^2}{e^2} (x - 1)^2 \pm \frac{1}{2} \frac{\phi}{e} (x^2 - 1), \quad (10.51)$$

или

$$\begin{aligned} V_{1,2} &= \frac{C}{8} [2 + \alpha + 2(1 + \alpha)^{1/2}] + \frac{1}{2C} \left( \frac{\phi}{e} \right)^2 \times \\ &\quad \times [2 + \alpha - 2(1 + \alpha)^{1/2}] \pm \frac{V_e}{2}. \quad (10.52) \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь эту функцию при различных значениях  $\alpha$ .

Если  $\alpha < 1$  ( $eV_e < \phi$ ), то, разлагая в ряд

$$(1 + \alpha)^{1/2} = 1 + \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{8} \alpha^2 + \frac{1}{16} \alpha^3 + \dots,$$

мы получаем

$$V_{1,2} \approx \frac{C}{8} \left[ 4 + 2\alpha - \frac{\alpha^2}{4} \right] + \frac{1}{2C} \left( \frac{\phi}{e} \right)^2 \left[ 4 + \frac{\alpha^2}{4} \right] \pm \frac{V_e}{2}. \quad (10.53)$$

Мы провели разложение только до члена с  $\alpha^2$ . Это означает, что  $V_{1,2}$  возрастает как  $V_e^2$  при  $eV_e < \phi$ , т. е. в диффузионном интервале напряжений барьера границ зерен, что, как мы видели, следует из вольтамперной характеристики (фиг. 10.23).

Например, для больших  $\alpha$  ( $\alpha > 1$  или  $\alpha \gg 1$ ) из формулы (10.52) получаем

$$V_{1,2} \approx \frac{C}{8} \alpha + \frac{1}{2C} \left( \frac{\phi}{e} \right)^2 \alpha \pm \frac{V_e}{2} = \alpha \left[ \frac{C}{8} + \frac{1}{2C} \left( \frac{\phi}{e} \right)^2 \right] \pm \frac{V_e}{2}, \quad (10.54)$$

т. е. выражение, линейное относительно  $V_e$ .

Иными словами, если внешнее напряжение превышает  $\phi/e$ , то высота барьера линейно зависит от  $V_e$ , как в обычных электронно-дырочных переходах.

До сих пор мы рассматривали соотношения для напряжений (полей) и высоты барьера, зависящие от плотности заряда на границе зерен. Теперь мы рассмотрим действительные соотношения между напряжением, током и числом свободных носителей обоих знаков, находящихся в граничных состояниях на вершине барьера. Мы начнем с модели двойного барьера Шотки. Плотность тока  $j$  на обеих сторонах барьера границы зерен имеет полевую и диффузионную компоненты:

$$j = e\mu n E(x) + \mu kT \frac{dn(x)}{dx}, \quad (10.55)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\mu$  — подвижность электронов,  $E(x)$  — локальная напряженность поля,  $n$  — концентрация носителей,  $\text{см}^{-3}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $n(x)$  — локальная концентрация свободных носителей.

Плотность тока в запертом направлении находится посредством интегрирования при подходящих граничных условиях и соответствует обычной формуле, описывающей выпрямление:

$$i = i_f \left[ 1 - \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]; \quad (10.56)$$

здесь  $V_1$  — напряжение, отсчитываемое от вершины барьера до края области пространственного заряда (фиг. 10.24), а  $i_f$  — полевой ток. При таком расположении слоя границы зерен, когда устанавливается градиент концентрации свободных носителей от значения на вершине барьера  $n_{et}$  до значения  $n_{e0}$  в объеме, выражение для плотности тока имеет вид

$$i = e\mu E \left[ n_{et} - n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]. \quad (10.57)$$

Приравняв выражения (10.56) и (10.57), получаем для плотности полевого тока

$$i_f = e\mu_e E \frac{\left[ n_{et} - n_{e0} \exp\left(\mp \frac{eV_1}{kT}\right) \right]}{\left[ 1 - \exp\left(\mp \frac{eV_1}{kT}\right) \right]} \quad (10.58)$$

(минус относится к электронам, плюс — к дыркам).

При  $eV_1 \gg kT$  выражение (10.58) упрощается и принимает вид

$$i_f = e\mu_e E \left[ n_{et} - n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]. \quad (10.59)$$



В равновесных условиях полевые токи  $i_{f1}$  и  $i_{f2}$  на обеих сторонах барьера должны быть равны. Это означает, что

$$e\mu_e E_1 \left[ n_{et} - n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right] = e\mu_e E_2 \left[ n_{et} - n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right], \quad (10.60)$$

или

$$n_{et} (E_1 - E_2) = n_{e0} \left[ E_1 \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) - E_2 \exp\left(-\frac{eV_e}{kT}\right) \right]. \quad (10.61)$$

Исключив  $n_{et}$  из (10.59) и (10.61), получаем

$$i_e = -e\mu_e \frac{E_1 E_2}{E_1 - E_2} n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{eV_e}{kT}\right) \right], \quad (10.62)$$

где  $V_e = V_1 - V_2$ .

Соответственно плотность дырочного тока  $i_h$  определяется выражением

$$i_h = e\mu_h E_1 E_2 \frac{\left[ n_{h2} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) - n_{h1} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right]}{\left[ E_1 \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) - E_2 \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right]}. \quad (10.63)$$

Этот полевой ток мал, так как  $n_h \ll n_e$ .

Если нас интересует вывод зависимости концентрации электронов на вершине барьера  $n_{et}$  от приложенного внешнего напряжения  $V_e$ , то мы должны начать с соотношения (10.61) при условиях  $V_1 > V_2$ ,  $V_e \gg kT/e$ . Это сразу приводит к соотношению

$$n_{et} (E_1 - E_2) \approx -n_{e0} E_2 \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right). \quad (10.64)$$

Если принять, что  $E_1 - E_2 = -4\pi q/\kappa \sim -q$  (число отрицательных зарядов на уровнях границ зерен) и в первом приближении положить  $q = q_0 = \text{const}$ , то можно найти  $\partial n_{et}/\partial V_e$ .

Концентрация дырок равна

$$n_{ht} \approx 2n_{h0} \exp\frac{eV_2}{kT}. \quad (10.65)$$

С учетом соотношения

$$|E_2| \sim V_2^{1/2}$$

выражение (10.64) записывается в виде

$$n_{et} \sim -n_{e0} \frac{V_2^{1/2}}{-q} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right), \quad (10.66)$$

а дифференцирование по  $V_e$  приводит к выражению

$$\frac{\partial n_{et}}{\partial V_e} \sim V_2^{1/2} \frac{n_{e0}}{q} \frac{e}{kT} \left( \frac{kT}{2eV_2} - 1 \right) \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \frac{\partial V_2}{\partial V_e}. \quad (10.67)$$

Для концентрации дырок из (10.65) имеем

$$\frac{\partial n_{ht}}{\partial V_e} \approx 2n_{h0} \frac{e}{kT} \exp\left(\frac{eV_2}{kT}\right) \frac{\partial V_2}{\partial V_e}, \quad (10.68)$$

так как

$$V_e = V_1 - V_2, \quad dV_e = -dV_2.$$

При  $V_2 \gg kT/e$  выражение (10.67) положительно, откуда следует, что  $n_{et}$  возрастает при увеличении  $V_e$ . Знак выражения (10.68) показывает, что концентрация дырок  $n_{ht}$  падает при увеличении  $V_e$ .

Рассмотрим теперь случай, когда  $q$  не постоянно, т. е., согласно (10.40), введем  $q(V_e)$ . Исходя снова из выражения (10.66), получаем

$$n_{et} \sim \frac{n_{e0}}{q} \frac{2V_2^{1/2}}{[1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2}]} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right). \quad (10.69)$$

Дифференцирование по  $V_e$  дает

$$\frac{\partial n_{et}}{\partial V_e} \sim \frac{\partial}{\partial V_e} \left\{ \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]^{-1} \frac{2V_2^{1/2}}{q_0} n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right\}, \quad (10.70)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{et}}{\partial V_e} \sim \frac{n_{e0}}{q_0} V_2^{1/2} \frac{2e}{kT} \frac{1}{\left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]} \left[ \left( \frac{kT}{2eV_2} - 1 \right) \frac{\partial V_2}{\partial V_e} - \right. \\ \left. - \frac{kT/\phi}{2(1 + eV_e/\phi)^{1/2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]} \right] \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right). \quad (10.71) \end{aligned}$$

Это положительная функция  $V_e$ , так как второй член в фигурных скобках мал по сравнению с первым.

Однако при строгом рассмотрении следует начинать с более общих соотношений

$$V_1 > V_2, \quad V_1 \gg \frac{kT}{e}, \quad V_2 \gg \frac{kT}{e},$$

т. е. учитывать заполнение свободных связей. Это означает, что условие  $eV_e \gg \phi$  уже не выполняется.

Исходим снова из выражения (10.58) при  $i_f = i_e = f(V_1)$ :

$$i_e = e\mu_e E \frac{\left[ n_{et} - n_{e0} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]}{\left[ 1 - \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]} \quad (10.72)$$

и принимаем, что  $eV_1 \gg kT$ ,  $eV_2 \gg kT$ .

При равновесии

$$i_e(V_1) = i_e(V_2), \quad (10.73)$$

или

$$n_{et}(E_1 - E_2) = n_{e0} \left[ E_1 \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) - E_2 \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right] \quad (10.74)$$

[см. (10.61)]. Здесь не известна зависимость  $n_{et}$  от  $V_e = V_1 - V_2$ . Поэтому мы должны снова продифференцировать по  $V_e$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{et}}{\partial V_e} = \frac{n_{e0}}{q} \frac{e}{kT} & \left[ V_2^{1/2} \left( \frac{kT}{2eV_2} - 1 \right) \frac{\partial V_2}{\partial V_e} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) - \right. \\ & \left. - V_1^{1/2} \left( \frac{kT}{2eV_1} - 1 \right) \frac{\partial V_1}{\partial V_e} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (10.75)$$

Выражение (10.75) является положительной функцией  $V_e$ , что указывает на возрастание заряда границы зерен с увеличением напряжения смещения.

Подставляя теперь в (10.74) вместо  $q = \text{const}$  выражение (10.40), т. е.

$$q = q_0 \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right],$$

получаем

$$\begin{aligned} n_{et}(q) = n_{e0} \frac{2}{q_0 [1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2}]} & \left[ V_2^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) - \right. \\ & \left. - V_1^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (10.76)$$

Дифференцирование дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{et}}{\partial V_e} = \frac{2n_{e0}}{q} \frac{1}{1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2}} & \left\{ V_2^{1/2} \left( \frac{1}{2V_2} - \frac{e}{kT} \right) \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \frac{\partial V_2}{\partial V_e} - \right. \\ & - V_1^{1/2} \left( \frac{1}{2V_1} - \frac{e}{kT} \right) \frac{\partial V_1}{\partial V_e} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) + \\ & + \frac{1}{1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2}} \frac{e/\phi}{2(1 + eV_e/\phi)^{1/2}} \left[ V_1^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) - \right. \\ & \left. \left. - V_2^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (10.77)$$

где  $V_2 = V_D$  — напряжение на одной стороне барьера,  $V_1$  — напряжение на другой его стороне,  $V_e = V_1 - V_2$  — внешнее напряжение смещения,  $\phi$  — высота барьера в электронвольтах.

Из выражения (10.77) мы видим, что  $n_{et}$  быстро возрастает с увеличением  $V_e$  при малых значениях  $V_e$ . Это согласуется с ранее сделанными выводами и измеренными вольтамперными характеристиками.

Наконец, рассмотрим влияние переменной плотности состояний границы зерен, определяемой формулой (10.40), на функцию распределения Ферми. Нормальная функция распределения

$$f_0 = \left[ 1 + \exp \left( \frac{E_D - E_F}{kT} \right) \right]^{-1}$$

( $E_D$  — дислокационный уровень энергии,  $E_F$  — уровень Ферми) изменяется в  $q/q_0$  раз, т. е.

$$f = f_0 \frac{q}{q_0} = f_0 \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right], \quad (10.78)$$

или

$$f = \frac{1}{2} \left( 1 + \exp \frac{E_D - E_F}{kT} \right)^{-1} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]. \quad (10.79)$$

Эта исправленная функция распределения может быть подставлена в выражение для степени заполнения  $c/a$ , которое определяет радиус трубки пространственного заряда дислокаций. Тогда плотность состояний выражается в виде

$$\frac{1}{a} = \pi R^2 (N_d - N_a) = \frac{1}{2c} \frac{[1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2}]}{\left[ 1 + \exp \left( \frac{E_D - E_F}{kT} \right) \right]}, \quad (10.80)$$

где  $a$  — промежуток между захваченными электронами,  $c$  — промежуток между свободными связями. Следовательно,

$$R^2 = \frac{1 + (1 + eV_e/\phi)^{1/2}}{2\pi c (N_d - N_a) \left[ 1 + \exp \left\{ \frac{E_D - E_F}{kT} \right\} \right]}. \quad (10.81)$$

Мы видим, что действительный радиус трубки пространственного заряда  $R$  зависит, во-первых, от приложенного напряжения, во-вторых, от промежутка  $c$  между незаполненными состояниями, в-третьих, от концентрации примесей и, в-четвертых, от положения дислокационного уровня  $E_D$  относительно уровня Ферми.

Определение зависимости пространственного заряда от междислокационного промежутка и от концентрации примесей в объеме представляет интерес в тех случаях, когда необходимо выяснить влияние границ на электрические свойства объема кристалла и на свойства приборов. Как мы видели в гл. 8, § 3, радиус трубки можно найти, принимая во внимание расстояние между ненасыщенными связями  $D = b/(2 \sin \theta/2)$ , которое в этом случае равно  $c$ . Пренебрегая зависимостью от  $V_e$ , получаем

$$R = \left[ \frac{2 \sin \theta/2}{\pi b \Delta N} \frac{1}{1 + \exp \left( \frac{E_D - E_F}{kT} \right)} \right]^{1/2}, \quad (10.82)$$

где  $\Delta N = N_d - N_a$ . Это выражение можно записать в виде

$$R = \left[ f \frac{2 \sin \theta/2}{\pi b} \right]^{1/2} (\Delta N)^{-1/2}. \quad (10.83)$$

Принимая теперь, как и раньше, что  $f \approx 0,1$  (температурный интервал  $0 < T < 150$  К), получаем

$$R = \left( \frac{0,1}{\pi} \right)^{1/2} \left[ \frac{2 \sin \theta/2}{b} \right]^{1/2} \Delta N^{-1/2}, \quad (10.84)$$

или

$$\ln R = \frac{1}{2} (\ln 0,1 - \ln \pi - \ln b) + \frac{1}{2} \left[ \ln \left( 2 \sin \frac{\theta}{2} \right) - \ln \Delta N \right]. \quad (10.85)$$

Для вектора Бюргерса, равного вектору трансляции решетки, можно получить зависимость  $R$  от  $\theta$  и  $\Delta N$ . Эту зависимость можно представить в виде номограммы, показанной на фиг. 10.25. Здесь угол наклона  $\theta$  изменяется от значений меньше  $1^\circ$  до  $25^\circ$  и больше, а  $\Delta N$  — от  $10^{14}$  до  $10^{19}$  см $^{-3}$ . Мы видим, что радиус трубки имеет значения в интервале от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  см (без учета влияния  $V_e$ ). Нанесена также прямая, представляющая междислокационный промежуток  $D$  в зависимости от  $\theta$ . Этот график позволяет выделить области, где радиус пространственного заряда  $R$  превышает междислокационный промежуток  $D$  (справа от линии  $D$ ).

Анализируя протекание тока через границу зерен, Мюллер исходил из выражений для дырочного тока, вносящего основной вклад: а) на участке от положительно смещенной стороны до инверсного слоя ( $I_h^+$ ) и б) от инверсного слоя до отрицательно смещенной стороны ( $I_h^-$ ). Он выразил эти компоненты тока в зависимости от приложенного напряжения  $V_e$  и разности между квазиуровнем Ферми для электронов в граничных состояниях и энергией Ферми на отрицательно смещенной стороне слоя границы зерен  $\Delta V$ :

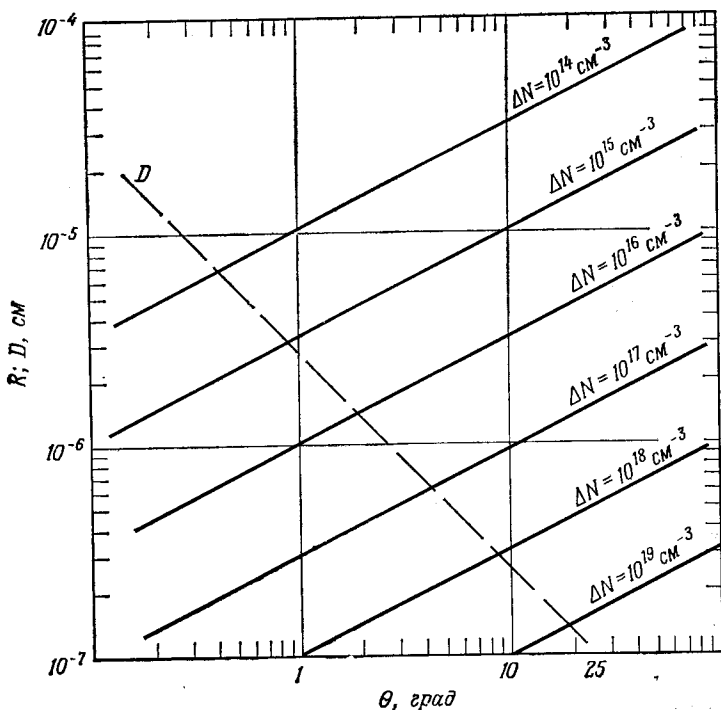
$$\left. \begin{aligned} I_h^+ &= I_s \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{q(V - \Delta V)}{kT} \right\} \right] \\ I_h^- &= I_s \left[ \exp \left( \frac{q \Delta V}{kT} \right) - 1 \right] \end{aligned} \right\} \text{ для дырок,} \quad (10.86)$$

$$\left. \begin{aligned} I_r^+ &= I_r \exp \left[ -\frac{q(V - \Delta V)}{kT} \right] \\ I_r^- &= I_r \exp \left( \frac{q \Delta V}{kT} \right) \end{aligned} \right\} \text{ для электронов.}$$

Здесь  $q$  — заряд электрона,  $I_s$  — ток насыщения дырок,  $I_r$  — ток насыщения электронов [9]. При этом граница зерен рассматри-

ваются как поверхность, которая захватывает носители с одной стороны и испускает их с другой.

Коэффициент прилипания  $\gamma$  определен так, что он имеет значения в интервале от 0,2 до 0,6 для случая равновесия. Затем



Фиг. 10.25. Зависимость радиуса трубки пространственного заряда границы зерен  $R$  от  $\theta$  и  $\Delta N$  и зависимость междислокационного расстояния  $D$  от  $\theta$ .

автор получил выражение для проводимости границы зерен  $G_0$  при напряжении смещения, равном нулю:

$$G_0 = \left(1 - \frac{2}{\gamma}\right) \left(\frac{q^2 N_c \bar{v}}{4kT^2}\right) T e^{c/k} e^{-\phi_0/kT}. \quad (10.87)$$

Это выражение может быть записано в виде

$$G_0 = \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right) \left(\frac{q^2 N_c \bar{v}}{4kT}\right) e^{-\phi/kT}, \quad (10.88)$$

где  $\gamma$  — коэффициент прилипания,  $q$  — заряд электрона,  $N_c$  — плотность состояний в зоне проводимости:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{3/2} \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2} \text{ см}^{-3}, \quad (10.88a)$$

$\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m^*}$  — средняя тепловая скорость электронов,  $\phi$  — действительная высота барьера ( $\phi = \phi_0 - cT$ ),  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $m$  — масса свободного электрона,  $\phi_0$  — равновесная высота барьера,  $kT$  — множитель Больцмана.

Выражение (10.88) может быть преобразовано, если  $N_c$  заменить выражением (10.88а), а  $\bar{v}$  принять равным  $\mu E_0$ ; тогда мы получим

$$G_0 = \left(1 - \frac{\gamma}{2}\right) \left(\frac{q^2}{2kT}\right) \mu E_0 A T^{3/2} \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right), \quad (10.89)$$

где  $A = (2\pi m^* k/h^2)^{3/2}$ .

Предложенная ранее теория, основанная на модели Фэна, дает для проводимости выражение

$$G_0 = \frac{q^2}{2kT} \mu E_0 A T^{3/2} \exp\left(-\frac{\phi + \xi}{kT}\right) \quad (10.90)$$

(см. [1]). Различие между приближением Мюллера (10.89) и приближением Фэна невелико. В последнем случае началом отсчета  $\phi$  служит нижний край зоны проводимости; таким образом,  $\phi + \xi$  является полной высотой барьера, отсчитанной от уровня Ферми. Мюллер же определяет  $\phi$  в виде  $\phi = E_{cm} - E_F$ , т. е.  $\phi$  отсчитывается от уровня Ферми до края зоны проводимости  $E_{cm}$  в максимуме барьера границы зерен. Единственное различие между (10.89) и (10.90) заключается во множителе  $(1 - \gamma/2)$ . Хотя при равновесии  $\gamma$  имеет значения в интервале 0,2—0,6, при наличии напряжений смещения следует ожидать меньших значений.

Соотношение между током и напряжением при малых значениях напряжений смещения (порядка  $kT/q$ ) находится в хорошем согласии с измеренными вольтамперными характеристиками [10]. Для вывода соотношения между током и напряжением использовалась следующая система уравнений [9]:

$$1. \quad I_{em}^+ = I_{em}^- = I_{em} = \gamma I_r. \quad (10.91)$$

Это уравнение по существу выражает тот факт, что приложенное напряжение смещения не влияет на ток эмиссии из границы зерен и, согласно принципу детального равновесия, этот ток равен току насыщения электронов  $I_r$ , умноженному на коэффициент прилипания  $\gamma$ .

2. Система уравнений для электронных токов (10.86).

3. Принимая, что вероятность захвата неравновесных электронов и дырок на границе зерен одинакова, можно вывести соотношение между приложенным напряжением

$$V = \frac{1}{q} (f^- - f^+)$$

( $q$  — заряд электрона,  $f^-$ ,  $f^+$  — энергии Ферми на отрицательно и положительно смещенной сторонах граници) и избытком напряжения

$$\Delta V = \frac{1}{q}(f^- - f_B) \quad (10.92)$$

( $f_B$  — квазиуровень Ферми для электронов, захваченных состояниями граници). Это приводит к третьему уравнению

$$e^{q\Delta V/kT} = 2(1 + e^{-qV/kT})^{-1}. \quad (10.93)$$

Поскольку электронный ток, текущий через границу, равен

$$I_e = I_r^- - (1 - \gamma)I_r^+ - I_{em}^- \quad (10.94)$$

[см. (10.17)], используя (10.86) и (10.93), получаем

$$I_e = I_r e^{q\Delta V/kT} - (1 - \gamma)I_r e^{-q(V - \Delta V)/kT} - \gamma I_r. \quad (10.95)$$

Учитывая уравнение (10.93), преобразуем (10.95) к виду

$$I_e = I_r \left[ \frac{2 - 2(1 - \gamma)e^{-qV/kT} - \gamma - \gamma e^{-qV/kT}}{1 + e^{-qV/kT}} \right], \quad (10.96)$$

или

$$I_e = I_r (2 - \gamma) \operatorname{th} \frac{qV}{kT}. \quad (10.97)$$

Для дырочного тока аналогичным способом получаем

$$I_h = I_s \operatorname{th} \frac{qV}{kT}, \quad (10.98)$$

где  $I_s$  — дырочный ток насыщения на единицу площади сечения. Полный ток через границу

$$I_{\text{полн}} = I_e + I_h$$

определяется выражением

$$I_{\text{полн}} = 2I_r \left( 1 - \frac{\gamma}{2} + \beta \right) \operatorname{th} \frac{qV}{kT}, \quad (10.99)$$

где  $\beta = I_s/2I_r$  определяет соотношение дырочного и электронного токов. Величина  $\beta$  имеет существенное значение только для слабо легированных бикристаллов, и ею можно пренебречь при легировании объема  $N_d \geq 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Для более широкого диапазона напряжений Стрэттон вывел выражения на основе теории полупроводникового диода, которые можно сравнить с данными измерений [11].

Недавно Гленцер и Йордан [12] измерили удельное сопротивление и подвижность в электронных и дырочных кристаллах кремния с известным числом дислокаций, создаваемых пластической деформацией. Они обнаружили, что проводимость крайне анизотропна (на несколько порядков больше для токов,



текущих вдоль дислокаций). Это различие возрастает при понижении температуры и, конечно, исчезает при температурах выше 500 К (вблизи области собственной проводимости).

Основываясь на данных своих измерений, эти авторы пришли к заключению, что такая большая анизотропия удельного сопротивления может быть связана только с пространственным зарядом (в данном случае с цилиндрами пространственного заряда). Они обнаружили также, что в отличие от германия в электронном кремнии дислокации являются акцепторами, а в дырочном — донорами.

Температурное изменение удельного сопротивления может быть определено из простой модели цилиндра пространственного заряда, согласно которой

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_0} = (1 - \varepsilon) = \frac{\rho_0}{\rho_{\parallel}}, \quad (10.100)$$

где

$$\varepsilon = \pi R^2 D = \frac{fD}{a(N_d - N_a)} \quad (10.101)$$

[ $\varepsilon$  — доля объема, занятая цилиндрами пространственного заряда (гл. 8, § 1 и 2),  $R$  — радиус цилиндра пространственного заряда,  $D$  — плотность дислокаций, см<sup>-2</sup>,  $a$  — расстояние между ненасыщенными связями,  $N_d - N_a$  — избыточная концентрация доноров].

Эти эксперименты подтверждают важность влияния, которое оказывают нарушенные связи на свойства дислокаций. Наличие примесных атмосфер в случае кремния до некоторой степени маскирует действие нарушенных связей [13] (гл. 11, § 4). Тем не менее эксперименты Гленцера и Иордана [12] в значительной степени подтвердили важность дефектов решетки, о которых говорилось выше.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor W. E., Odell N. H., Fan H. Y., Phys. Rev., 88 (4), 867 (1952).
2. Mataré H. F., Zs. Naturforsch., 9a, 698 (1954).
3. Mataré H. F. et al., Phys. Rev., 98, 1179 (1955).
4. Mataré H. F., IRE Convention Record, Nat. Convention 113 (1955).
5. Mataré H. F., Zs. Naturforsch., 10a (8), 640 (1955).
6. Mataré H. F., Zs. Phys., 145, 206 (1956).
7. Queisser H. J., Quarterly Status Report 3, Contract AF 30 (602) 2556, Project 5519, Task 45155, 1962.
8. Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H., Phys. Rev., 112, 1546 (1958).
9. Mueller R. K., Journ. Appl. Phys., 32 (4), 635 (1961).
10. Mueller R. K., Journ. Appl. Phys., 32, 640 (1961).
11. Stratton R., Proc. Phys. Soc., B69, 513 (1956).
12. Glaenzer R. H., Jordan A. G., Solid State Electronics, 12, 259 (1969).
13. Queisser H. J., Dislocations in Silicon в книге Festkörperprobleme II (Halbleiterprobleme VIII) (ed. F. Sauter), Vieweg, Braunschweig, 1963, p. 162.

## § 3. Данные эффекта Холла

Первые зондовые измерения подвижности и константы Холла на бикристаллах не двойниковой природы дали значения, которые намного превосходят ожидаемые [1]. Согласно теории сильного рассеяния, следует ожидать крайне малой подвижности при плотностях ненасыщенных связей порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Данные, впервые полученные Твитом, показали, что подвижность имеет значения, мало отличающиеся от значений, измеренных в обычном германии вблизи комнатной температуры; в случае чистой границы зерен она немного понижается в области температур от 150 К до температуры жидкого гелия и лежит в интервале значений  $10^4$  —  $5 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/В·с.

Зондовый метод, используемый Твитом, малопригоден для прецизионных измерений, так как неточность расположения зондов и возникающая разность потенциалов поверхность — контакт могут маскировать изучаемый эффект, особенно если учесть, что ширина барьерного слоя порядка диаметра зонда. Однако несомненно, эти первые опыты уже показали справедливость того, что перенос носителей в таких слоях имеет место не в полностью разупорядоченных структурах.

Еще яснее это обнаружилось в измерениях японских ученых на бикристаллах, выращенных в контролируемых условиях с использованием двойной затравки. Матукура и др. [2, 3] провели измерения на образцах бикристаллов германия и кремния. Контакты к границам зерен были изготовлены посредством точечного микровсплавления. Хотя измерения фотоответа показали, что границы зерен германия являются дырочными (*p*-типа), а кремния — электронными (*n*-типа), измерения удельного сопротивления и константы Холла дали неожиданно высокие значения подвижности. Поскольку точная ширина проводящего слоя границы зерен не известна, удельное сопротивление  $\rho$  и константа Холла  $R$  заменяются параметрами

$$\rho^* = \frac{\rho}{t}, \quad R^* = \frac{R}{t}, \quad (10.102)$$

где  $t$  — толщина проводящего слоя. Подвижность  $\mu = R/\rho = R^*/\rho^*$  не зависит от  $t$ , поэтому ее можно непосредственно определить, если известны  $R^*$  и  $\rho^*$ .

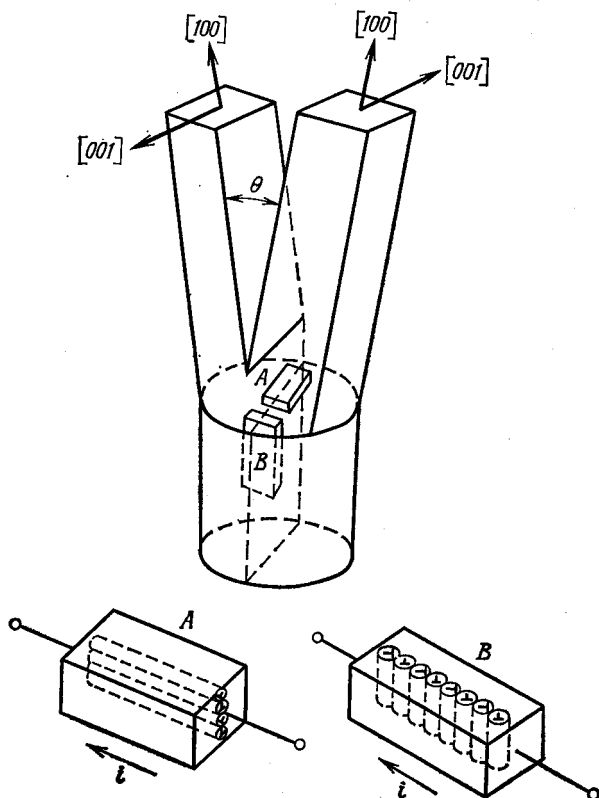
Ориентация образцов была такая же, как рассмотренная выше (фиг. 10.19). В этих измерениях были выбраны два главных направления тока (фиг. 10.26). В случае *A* ток параллелен дислокационным трубкам, а в случае *B* образец вырезан перпендикулярно оси наклона [010] и направление тока перпендикулярно ряду дислокаций.

Первые измерения, проведенные в интервале температур 80—250 К, дали относительно высокие значения подвижности

для ориентаций  $A$  и  $B$ , но ошибочные результаты для малоугловых границ, вероятно, вследствие влияния контактов. (Если микроконтакты не выпрямляющие, то измеряются по существу объемные свойства.) При более тщательных измерениях Хамакава и Ямагути [4] показали, что действительно в диапазоне средних углов наклона  $\theta$  имеет место незначительное различие в величине подвижности для случаев  $\mu_{\perp}$  и  $\mu_{\parallel}$  при одинаковых  $\theta$  (фиг. 10.27). Они показали также, что температурная зависимость подвижности может быть объяснена суперпозицией различных процессов рассеяния:

$$\mu^{-1} = \mu_{is}^{-1} + \mu_i^{-1} + \mu_d^{-1}, \quad (10.103)$$

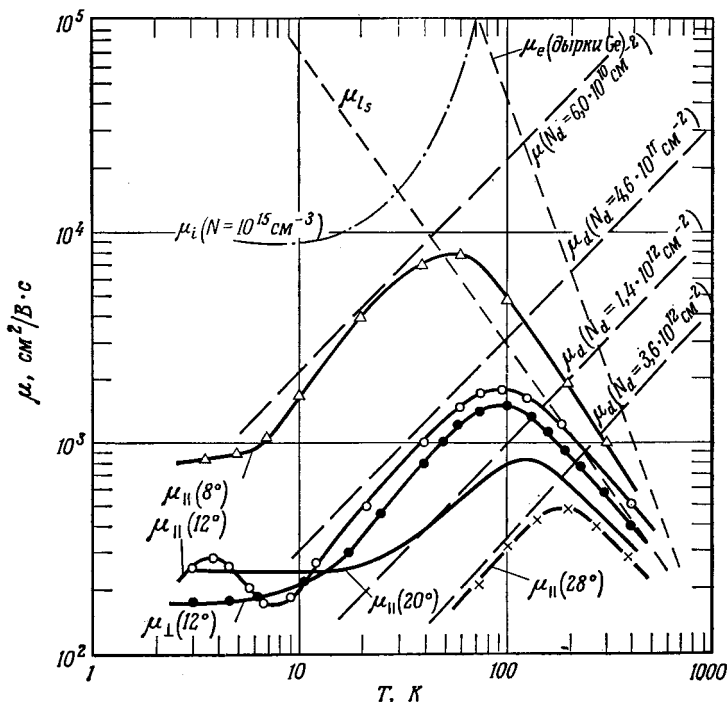
где  $\mu_{is}$  — подвижность, обусловленная рассеянием носителей на стенках барьера цилиндра пространственного заряда



Фиг. 10.26. Ориентация бикристалла и основное направление тока в образцах.

$A$  — ток параллелен дислокационной трубке,  $B$  — ток перпендикулярен ей.

( $\mu_{ts} = \xi\mu_L$ ),  $\mu_L = 1,05 \cdot 10^9 T^{-2,33}$  — подвижность, вызванная рассеянием на тепловых колебаниях решетки,  $\xi$  — отношение поверхностной и объемной подвижностей (по Шрифферу),  $\mu_i$  — подвижность, определяемая рассеянием на ионизованных приме-



Фиг. 10.27. Зависимость подвижности дырок в плоскости границы зерен от температуры [5].

$\mu_{\parallel}(8^\circ)$ ,  $\mu_{\parallel}(12^\circ)$ ,  $\mu_{\parallel}(20^\circ)$ ,  $\mu_{\parallel}(28^\circ)$  — подвижности, измеренные для образца ориентации А;  $\mu_i$  — подвижность для рассеяния на ионизованных примесях ( $N=10^{15} \text{ см}^{-3}$ );  $\mu_d$  — подвижность, вычисленная по формуле Декстера—Зейтца для различных интервалов концентрации рассеивающих центров, приблизительно соответствующих плотности дислокаций;  $\mu_t$  — решеточная подвижность для дырок в германии;  $\mu_{ts}$  — подвижность  $\mu_t$  с поправкой на влияние поверхности.

сях (пренебрежимо малая),  $\mu_d$  — подвижность, обусловленная рассеянием носителей в поле упругих напряжений дислокаций.

Используя модель, предложенную Декстером и Зейтцем, авторы получили температурную зависимость  $\mu_d$  в виде

$$\mu_d = \alpha_d T, \quad (10.104)$$

$$\alpha_d^{-1} = \frac{300}{32} \frac{3\pi}{k} \frac{E_1^2}{\hbar} \lambda^2 \left( \frac{1-2\nu}{1-\nu} \right) N_d \frac{m^*}{e}, \quad (10.105)$$

где  $\lambda$  — единичное кристаллографическое расстояние скольжения

( $\lambda^2 = 5 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>),  $\nu$  — коэффициент Пуассона, равный 0,4,  $k$  — постоянная Больцмана,  $m^*$  — эффективная масса, равная 0,25  $m$ ,  $E_1$  — экспериментально определяемый полевой параметр (равный в данном случае 4,5 эВ),  $e$  — заряд электрона. Таким образом, имеем

$$\mu_d^{-1} = 0,31 \cdot 10^{-12} N_d 0,25 T^{-1}. \quad (10.106)$$

В выражении (10.103) две главные подвижности  $\mu_{is}$  и  $\mu_d$  объясняют вид кривой температурной зависимости (фиг. 10.27). Число рассеивающих центров дислокаций  $N_s$  определяется из величины междислокационного промежутка  $D = b/(2 \sin \theta/2)$ , а эффективная концентрация носителей заряда в границе зерен  $\rho_{эфф}$  — из соотношения

$$\frac{\rho_{эфф} (\rho_{эфф} + N_D)}{N_s - N_D} = \frac{N_v}{g} \exp\left(-\frac{\Delta E_t}{kT}\right). \quad (10.107)$$

Здесь  $N_D$  — объемная (компенсирующая) концентрация доноров ( $\approx 10^{13}$ — $10^{14}$  см<sup>-3</sup>),  $N_v$  — плотность состояний в валентной зоне,  $g$  — фактор вырождения уровней ненасыщенных связей,  $\Delta E_t$  — энергия активации дислокационного акцепторного уровня ( $0,006 \pm 0,002$ ) эВ, полученная из температурной зависимости константы Холла в скрытой примесной области  $N_s = 10^{17}$ — $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

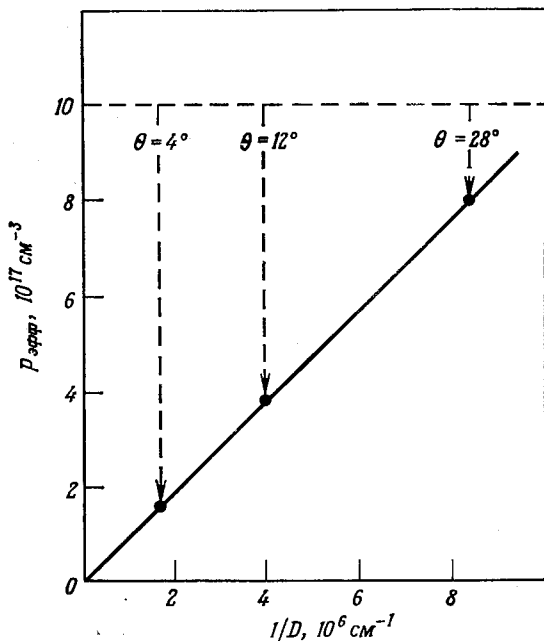
На фиг. 10.28 нанесена зависимость эффективной концентрации дырок  $\rho_{эфф}$  (см<sup>-3</sup>) от  $1/D$ . При наличии этих данных анализ измеренных значений подвижности является достаточно обоснованным (фиг. 11.27).

Мы видим, что с увеличением угла наклона подвижность убывает в соответствии с подвижностью  $\mu_d$ , вычисленной по формуле Декстера — Зейтца, где  $\mu_d$  пропорциональна  $1/N_D$ . На фиг. 10.27 приведена также подвижность  $\mu_i$ , обусловленная рассеянием на ионизованных примесях, причем ее значение лежит вне области рассматриваемых значений. Решеточная подвижность  $\mu_l$  для дырок в валентной зоне почти совпадает с асимптотическими значениями при температурах выше комнатной и должна быть исправлена до значения  $\zeta \mu_l$ , где  $\zeta$  — отношение поверхностной подвижности к объемной.

Сомнительно, однако, чтобы такие значения  $\mu_d$  могли объяснить также механизм проводимости границы зерен при низких температурах ( $T < 10$  К) в условиях полного вырождения. Мы видели, что в этом диапазоне полное перекрытие волновых функций почти полностью стирает различия, обусловленные разным легированием отдельных областей в объеме кристалла. На фиг. 10.27 показана также кривая температурной зависимости подвижности, полученная на основе данных Ландвера и Хандлера [6] [кривая  $\mu_{||}$  (20°)].

Согласно этим данным, подвижность носителей при комнатной температуре приблизительно равна подвижности, измеренной при низкой температуре ( $T < 10$  К) на границе зерен.

Хамакава и др. [4] выразили свое удивление тем, что  $\mu_{\parallel} \approx \mu_{\perp}$ , т. е. что подвижность  $\mu_{\parallel}$  в образце *A* (фиг. 10.26) ненамного превышает подвижность  $\mu_{\perp}$  в образце *B*. Из того



Фиг. 10.28. Зависимость эффективной концентрации дырок от линейной плотности дислокаций [3, 4].

обстоятельства, что трубка пространственного заряда рассеивает импульс в случае *B*, но не рассеивает в случае *A*, следует ожидать, что значения  $\mu$  должны сильно изменяться. Здесь мы должны принять во внимание, что действительный перенос дырок имеет место внутри вырожденной области, ограниченной с одной стороны рядом дислокаций, а с другой — областью пространственного заряда. Как в случае *A*, так и в случае *B* эта область представляет собой плоскую структуру. Вследствие большой протяженности области пространственного заряда (свыше 10 мкм по сравнению с нарушенным слоем границы зерен  $\sim 100$  Å) имеет место слияние трубок, и при большом перекрытии (углы наклона  $\theta$  больше нескольких градусов) не может быть обнаружено заметного различия между случаем *A* и случаем *B* [7, 8] (ср. фиг. 7.14).

Из фиг. 10.27 следует, что максимум подвижности в слое границы зерен сдвигается к более высоким температурам, когда угол наклона возрастает. Это соответствует случаю высокой примесной проводимости в сильно легированных образцах. Однако мы не наблюдаем того размытого максимума на кривой температурной зависимости подвижности, который характерен для сильно легированных монокристаллов; это является следствием того, что носители в основном перемещаются по трубкам пространственного заряда вдоль перекрывающихся рядов свободных связей [9].

В объеме кристалла с концентрацией примесей  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> линейная плотность примесных атомов порядка  $2,2 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>, что соответствует  $2 \cdot 10^7$  атомов на 1 см, или расстоянию между примесными атомами приблизительно в 10 постоянных решетки, тогда как для границ зерен с углом наклона  $10^\circ$  и выше (фиг. 10.25) расстояние между ненасыщенными связями составляет около  $2 \cdot 10^{-7}$  см. Отсюда следует, что относительно высокая подвижность определяется главным образом механизмом проводимости по трубкам. То обстоятельство, что кривые температурной зависимости подвижности становятся более плоскими при температурах ниже 30 К, указывает на переход от статистики Ферми — Дирака к статистике Больцмана, как это имеет место для вырожденных образцов без границ зерен, где различие между уровнями примеси и уровнями в зоне проводимости практически исчезает.

#### ЛИТЕРАТУРА

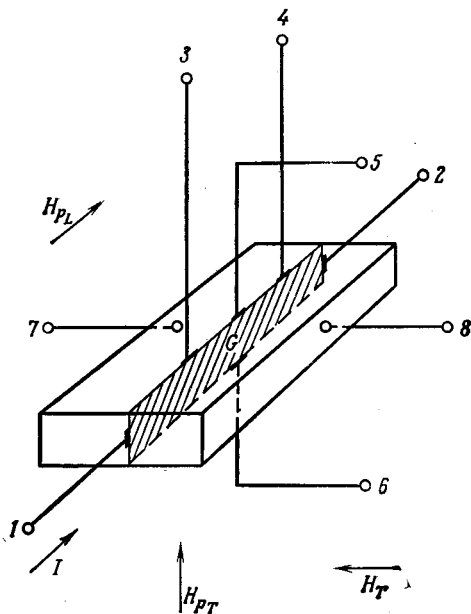
1. *Tweet A. G.*, Phys. Rev., **99** (4), 1182 (1955).
2. *Matukura Y., Tanaka S.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 833 (1961).
3. *Matukura Y.*, Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 842 (1961).
4. *Hamakawa Y., Yamaguchi J.*, Japan Journ. Appl. Phys., **1** (6), 334 (1962).
5. *Hamakawa Y., Nishino T., Yamaguchi J.*, Japan Journ. Appl. Phys., **2**, 371 (1963).
6. *Landwehr G., Handler P.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 891 (1962).
7. *Mataré H. F., Laakso C. W.*, Appl. Phys. Letters, **13**, 216 (1968).
8. *Mataré H. F., Laakso C. W.*, Journ. Appl. Phys., **40**, 476 (1969).
9. *Conwell E. M.*, Phys. Rev., **103**, (1), 51 (1956).

#### § 4. Исследование магнетосопротивления

Изучение гальваномагнитных эффектов в слоях, прилегающих к границам зерен, позволяет получить ряд характеристик, которые дополняют общую картину, рассмотренную в предыдущей главе, и установить корреляцию между проводимостью вдоль границы зерен и проводимостью тонких пленок. Установлено, что основная часть тока, протекающего вдоль границы зерен, переносится свободными дырками в вырожденном состоя-

нии. Область протекания тока ограничена с одной стороны линией ненасыщенных связей и с другой — пространственным зарядом, распространяющимся в объем образца.

В этом смысле граница зерен представляет собой тонкую пленку, проводимость которой зависит от протяженности области пространственного заряда. По данным самых различных



Фиг. 10.29. Различные ориентации тока и магнитного поля для измерений магнетосопротивления и подвижности Холла на границах зерен.

экспериментов, с какой бы стороны кристалла не проводились измерения, толщина нарушенного слоя составляет от 100 до 200 Å. В отсутствие напряжения смещения область дырочной проводимости в направлении, параллельном линиям ненасыщенных связей, имеет толщину приблизительно в 10 раз больше толщины нарушенного слоя. Возможность получения картины распределения пространственного заряда методом сканирования электронным пучком без приложенного внешнего смещения [1] обусловлена наличием внутреннего смещения, возникающего благодаря тому, что при сканировании закорачивается внешний  $p$ - $n$ -переход и происходит инжекция электронов. К этому вопросу мы еще вернемся в конце нашего рассмотрения потока носителей внутри слоя границы зерен.



Имеется несколько способов измерения магнетосопротивления на границах зерен. Как показано на фиг. 10.29, ток, протекающий от точки 1 до точки 2 вдоль слоя границы зерен  $G$ , может управляться различными способами. Контакты 3 и 4 позволяют определять падение напряжения вдоль границы зерен и сопротивление. Все контакты 1—6 к границе зерен являются омическими; в случае германия омические контакты создаются сплавлением шариков из индиевого сплава. Посредством контактов 5 и 6 измеряется напряжение Холла, а контакты 7 и 8, расположенные на боковых сторонах образца, позволяют приложить смещение к слою пространственного заряда границы зерен.

При такой геометрии магнитное поле может быть приложено вдоль трех направлений:

1. Поперечное магнитное поле  $H_T$ . Вектор магнитного поля перпендикулярен как направлению тока, так и плоскости границы зерен.

2. Параллельно-поперечное магнитное поле  $H_{PT}$ . Вектор магнитного поля перпендикулярен направлению тока, но параллелен плоскости границы зерен.

3. Параллельно-продольное магнитное поле  $H_{PL}$ . Измеряется обычное продольное магнетосопротивление плоскости границы зерен.

Первые данные об аномальном магнетосопротивлении границ зерен, по-видимому, были опубликованы в 1962 г. Ландвер [2] впервые обнаружил в бикристалле германия отрицательное магнетосопротивление.

Приблизительно в то же время Хамакава и Ямагути [3] провели тщательные измерения на бикристаллах. Они нашли отрицательные значения магнетосопротивления, а также осциллирующее магнетосопротивление при низких температурах (фиг. 10.30) [4]. В этом случае измерялось поперечное магнетосопротивление ( $H_T$ ).

Для удельного сопротивления возможны следующие случаи:

$$\text{поперечный} \quad \frac{\Delta\rho_H \text{ (поперечн.)}}{\rho_s},$$

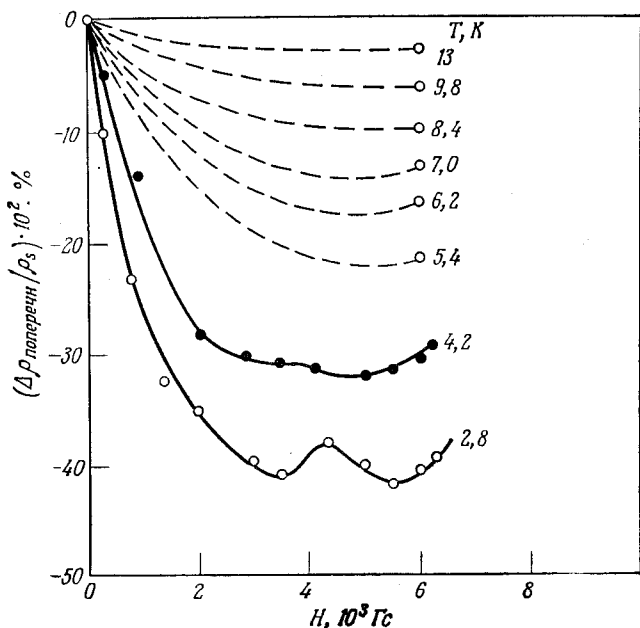
$$\text{параллельно-поперечный} \quad \frac{\Delta\rho_{HP} \text{ (поперечн.)}}{\rho_s},$$

$$\text{параллельно-продольный} \quad \frac{\Delta\rho_{HP} \text{ (продольн.)}}{\rho_s},$$

где  $\rho_s$  — удельное сопротивление слоя границы зерен.

Из рассмотрения данных по эффекту Холла (фиг. 10.27) видно, что значения подвижности (в поперечном и параллельном случаях), определенные относительно направления тока (парал-

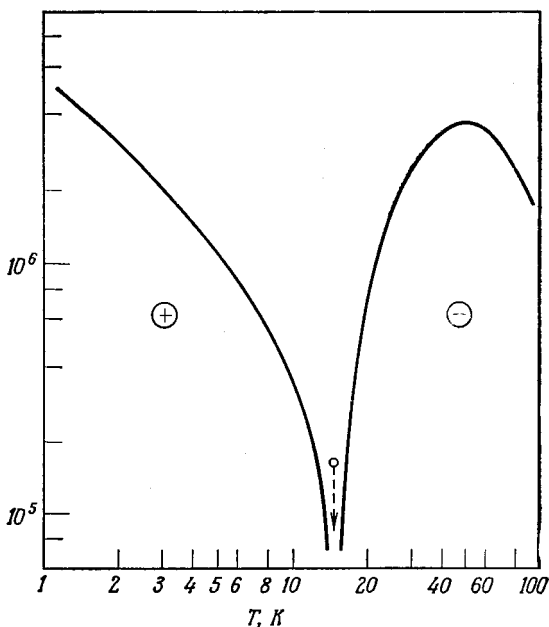
лельно или перпендикулярно дислокационной трубке), убывают с понижением температуры и достигают насыщения ниже 10 К с предельным значением 200—300 см<sup>2</sup>/В·с. Магнитное поле в этом случае соответствует  $H_{PL}$  (фиг. 10.29). Удельное сопротивление слоя  $\rho/t$  ( $t$  — толщина слоя) явно убывает при понижении температуры от 20 К и ниже.



Фиг. 10.30. Зависимость поперечного магнетосопротивления в плоскости границы зерен германия от магнитного поля для разных температур [3].

При наложении магнитного поля при  $T = 79$  К Ландвер нашел (см. также [3]), что параллельно-продольное  $H_{PL}$  и параллельно-поперечное  $H_{PT}$  магнитные поля приводят к отрицательному магнетосопротивлению, а поперечное поле  $H_T$  — к положительному (фиг. 10.29). Именно в этих условиях Хамакава и Ямагути измерили отрицательное магнетосопротивление (фиг. 10.30). Следует принять во внимание, что Ландвер не измерял зависимость магнетосопротивления от магнитного поля при температуре ниже 79 К. Его измерения в области низких температур были проведены при довольно высоких и постоянных магнитных полях (5330 и 8300 Гс). Он обнаружил резкое изменение знака магнетосопротивления при поперечном поле  $H_T$  в интервале 10—20 К. При понижении температуры магнетосопротивление из отрицательного превращается в положительное

(фиг. 10.31). В измерениях поперечного магнетосопротивления, выполненных японскими авторами, такого изменения знака магнетосопротивления обнаружено не было, так как в их условиях имеет место ясно выраженное увеличение отрицательного магнетосопротивления при понижении температуры. Однако при



Фиг. 10.31. Зависимость продольного магнетосопротивления бикристалла германия  $\Delta\rho/\rho_s H^2$  ( $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ )<sup>2</sup> от температуры ( $H = 5366$  Гс) [2].

значениях магнитного поля выше 5 кГс на кривых можно заметить незначительные изменения в сторону положительного магнетосопротивления. Эти значения поля 5366 и 8300 Гс, измеренные Ландвером, лежат на восходящей части кривой фиг. 10.30. По-видимому, эти результаты согласуются с предположением, что при напряженности магнитного поля выше 5 кГс (значения Ландвера) магнетосопротивление с понижением температуры имеет тенденцию становиться положительным. Было бы полезно повторить измерения Ландвера при изменении магнитного поля, начиная с малых значений.

В особой точке при 14 К, где наблюдается изменение знака магнетосопротивления, подвижность достигает своего минимального значения насыщения (фиг. 10.27). При этой температуре японские авторы нашли также изменение знака магнетосопротивления с отрицательного на положительный (фиг. 10.30).

Здесь можно обнаружить сходство между результатами Ландвера и Хамакава и др. Очевидно, что для значений поля больше 5 кГс положительное магнетосопротивление имеет более слабую зависимость от  $H$ , чем отрицательное, как это видно на фиг. 10.31. Ландвер уже указывает на то обстоятельство, что механизм проводимости границ зерен аналогичен проводимости тонкой пленки, и если циклотронный радиус  $r$  и толщина пленки  $d$  оказываются сравнимыми, то имеет место затухание осцилляций. Поскольку

$$r = \frac{v}{\omega_c} = \frac{vcm^*}{eH}, \quad (10.108)$$

где  $m^*$  — эффективная масса электрона,  $v$  — средняя скорость дрейфа,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с,  $e$  — заряд электрона,  $H$  — напряженность магнитного поля,  $\omega_c$  — циклотронная частота, при определенных значениях отношения скорости к напряженности магнитного поля, когда циклотронный радиус сравним со средней длиной свободного пробега, можно ожидать трохонидальных траекторий электрона. Мы видим, что значения скорости  $4 \cdot 10^6$  см/с и  $\omega_c = 1,5 \cdot 10^{11}$  рад/с являются приемлемыми и дают критическое значение

$$r = \frac{v}{\omega_c} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}, \quad (10.109)$$

или 3000 Å в соответствии с толщиной барьерного слоя границы зерен в отсутствие напряжения смещения (или в случае короткого замыкания при внутреннем напряжении смещения, вызванном инжекцией светом).

Вычисляя произведение циклотронной частоты и времени релаксации (угол между электрическим полем и током), получаем

$$\beta = \omega_c \tau = \frac{eH}{m^*c} \tau, \quad (10.110)$$

$$\beta = \mu \frac{H}{c} = 10^{-8} \mu \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right] H [\text{Гс}], \quad (10.111)$$

причем подвижность для слоя составляет 300 см<sup>2</sup>/В·с. Например, при  $\beta \approx 1$  (чтобы имел место циклотронный резонанс,  $\omega_c \tau$  должно быть порядка или больше единицы) имеем

$$H = \frac{1}{10^{-8} \cdot 300} \approx 0,3 \cdot 10^6 \text{ Гс}. \quad (10.112)$$

Поскольку  $\beta = 10^{-8} \mu H$  относится к свободной массе электрона, мы должны разделить (10.112) на 4 для случая  $m_c/m^* = 4$  ( $m_c$  — масса электрона, определенная из циклотронного резонанса,  $m^*$  — эффективная масса), что дает значение  $H \approx 80$  кГс. Это значение получили Хамакава и др.; поэтому они

пришли к заключению, что критическое циклотронное поле в их экспериментах не было достигнуто, так как магнитное поле было на порядок величины меньше и, следовательно, осцилляции де Гааза — Ван Альфена не могли происходить. Однако они указали, что гальваномагнетоморфические эффекты (взаимодействие с границей) могли вызвать осцилляции магнетосопротивления, которые рассматривались выше.

Использованное выше выражение для угла Холла  $\theta$ , или для произведения времени релаксации на циклотронную частоту,

$$\theta = \omega_c \tau = 10^{-8} \mu \left[ \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}} \right] H \text{ [Гс]} \quad (10.113)$$

выведено с применением переводных коэффициентов, не зависящих от температуры и от массы [5].

Более точное определение циклотронного радиуса  $r$  требует знания распределения скоростей электронов при низких температурах и среднего времени релаксации  $\tau$ .

Поскольку измерения магнетосопротивления проводились на германии при температурах жидкого гелия, можно использовать значения эффективных масс, полученные Киттелем [6] из измерений циклотронного резонанса. Однако при этом необходимо использовать значение подвижности, соответствующее проводимости границы зерен при гелиевых температурах. Для циклотронной частоты  $f_c = 24$  ГГц, или  $\omega_c = 1,5 \cdot 10^{11}$  рад/с, резонанс устанавливается при  $H \approx 860$  Э и  $m^*/m \approx 0,1$ . Это соответствует значению  $\omega_c$ , вычисляемому по классической формуле

$$\omega_c = \frac{eH}{m^*c} = \frac{4,8 \cdot 10^{-10}}{0,1 \cdot 9 \cdot 10^{-28} \cdot 3 \cdot 10^{10}} H, \quad (10.114)$$

$$\omega_c = 1,8 \cdot 10^8 H, \quad (10.115)$$

которая при  $H \approx 10^3$  Гс дает

$$\omega_c \approx 1,8 \cdot 10^{11} \text{ рад/с}. \quad (10.116)$$

Используя соотношение (10.113), или

$$\tau = \frac{10^{-8} \mu H}{\omega_c},$$

для этого значения  $\omega_c$  получаем среднее время между соударениями

$$\tau \approx 0,55 \cdot 10^{-13} \text{ с} \quad (10.117)$$

при  $m^* = 0,1 m$  и  $H = 10^3$  Гс. Так как скорость и циклотронный радиус связаны соотношением (10.109)

$$r\omega_c = v,$$

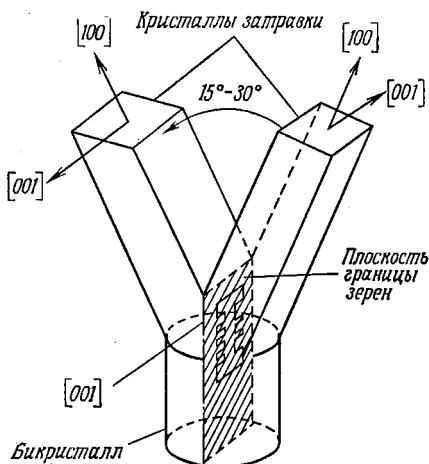
мы можем заменить  $\omega_c$  выражением (10.113)

$$\omega_c = \frac{\theta}{\tau};$$

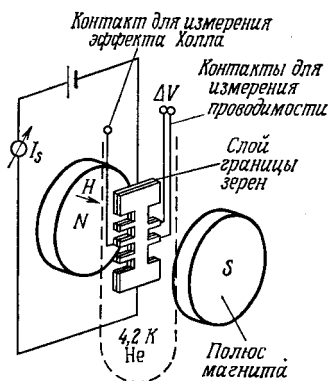
тогда получим

$$v = r \frac{\theta}{\tau}. \quad (10.118)$$

При вычислении  $\theta$  в выражении (10.113) мы не делали никаких предположений относительно циклотронного радиуса  $r$ . Исполь-



Фиг. 10.32. Ориентация образца бикристалла.



Фиг. 10.33. Общая схема установки бикристалла.

зуя значение  $r$ , которое мы определили из измерений для барьеров границ зерен в отсутствие смещения, т. е.  $3000 \text{ \AA}$ , мы получаем из (10.118) для средней скорости дрейфа

$$v = 3000 \cdot 10^{-8} \frac{\mu H}{\tau}. \quad (10.119)$$

Полагая теперь

$$\mu = 300 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad H = 10^3 \text{ Гс}$$

и принимая значение  $\tau$  (10.117), имеем

$$v \approx 2 \cdot 10^6 \text{ см/с},$$

т. е. значение, близкое к тому, которое обычно принимают для рассматриваемых условий.

При дальнейших измерениях поперечного магнетосопротивления ( $H_T$ ) на бикристалле, выращенном на затравку, в которой два кристалла повернуты друг относительно друга вокруг оси  $[001]$  (фиг. 10.32 и 10.33), Бюссе и Матаре [7] также обнаружили осцилляторное поведение при температуре жидкого гелия

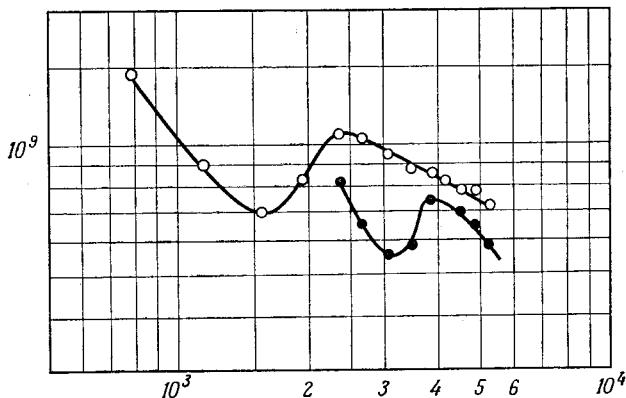
и магнитном поле 1000—10 000 Гс (фиг. 10.34) в соответствии с гальваномангнетоморфическим эффектом, рассмотренным выше.

В модели для удельной проводимости тонких пленок такие осцилляции в металлах были предсказаны Зондхеймером [8].

Решение уравнения Больцмана

$$4 \left( \frac{2\pi e}{h} \right) \left\{ \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right\} \cdot \text{grad}_k f + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f = - \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (10.120)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\tau$  — время релаксации электронов проводимости (зависящее от абсолютного значения  $k$ ),  $f = f_0 + f_1(\mathbf{v}, z)$  — функция распределения (зависящая от волнового  $\mathbf{k}$



Фиг. 10.34. Зависимость поперечного магнетосопротивления  $\Delta\rho/\rho_s H^2$  ( $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ )<sup>2</sup> от магнитного поля  $H$  (Гс) при 4.2 К.

и пространственного  $\mathbf{r}$  векторов),  $f_0 = [e^{(E-\zeta)/kT} + 1]^{-1}$  — функция распределения Ферми,  $\zeta$  — уровень Ферми,  $v$  — скорость электрона,  $f_1$  — определяемая функция (зависящая от  $\mathbf{v}$  и  $z$ ), приводит к выражению для плотности тока, аналогичному выражению, полученному Фуксом [9] для тонких пленок.

Если определяющий параметр

$$\beta = \frac{a}{r}$$

( $a$  — толщина пленки,  $r$  — циклотронный радиус) больше единицы, то сопротивление металлической пленки осциллирует при изменении напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$ .

При отсутствии таких поверхностных ограничений, т. е. в объеме кристалла больших размеров, осцилляции магнитного сопротивления не имеют места [10] до тех пор, пока магнитное поле не станет таким большим, что циклотронная частота  $\omega_c$  зна-

чительно превысит величину, обратную времени между соударениями в решетке [11], или

$$\omega_c \tau \gg 1. \quad (10.121)$$

Отрицательное магнетосопротивление было найдено в образцах с высокой концентрацией примесей и при наличии сильного влияния поверхностных инверсных слоев. Микошиба и др. [12, 13] развили теорию на основе идеи об упорядочении локализованных спинов в примесной зоне.

Для примесных электронных образцов, обладающих фононным механизмом прыжковой проводимости, сила Лоренца действительно может привести к спиновому упорядочению среди рассеивающих центров и поэтому уменьшить вероятность рассеяния, т. е. привести к отрицательному магнетосопротивлению. Подобные процессы могут проявляться в вырожденных слоях, прилегающих к границам зерен, причем протяженность перекрывающихся акцепторных волновых функций убывает при возрастании магнитного поля.

При значениях подвижности в слоях границ зерен и относительно малых магнитных полях, используемых в описанных выше экспериментах, следует принять, что, согласно (10.111), произведение  $\omega_c \tau$  не достигает значения, превышающего единицу. Однако в кристаллах соединений  $A^{III}B^V$ , например InSb и InAs, с подвижностью электронов порядка  $10^5$  см<sup>2</sup>/В·с следует ожидать, что это имеет место уже при малых магнитных полях. Поскольку

$$\omega_c \tau = 10^{-8} \mu H,$$

мы получаем при  $\mu = 10^5$  см<sup>2</sup>/В·с магнитное поле порядка нескольких килогаусс. Действительно, осциллирующее поперечное магнетосопротивление в этих экспериментах отчетливо наблюдалось при полях в интервале 1—10 кГс [14]. Были произведены измерения для ряда частот циклотронного резонанса, соответствующих различным уровням Ландау, которые определяются из формулы для энергии носителей

$$E = E_0 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c, \quad (10.122)$$

где  $E_0 = \hbar^2 k_H^2 H^2 / 2m^*$ ,  $k_H$  — компонента волнового вектора, параллельная  $H$ ,  $n$  — квантовое число. Общее выражение для изменения энергии  $\Delta E$  в магнитном поле при  $\omega_c = eH/cm^*$  принимает вид

$$\Delta E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar e H}{m^* c}, \quad (10.123)$$



т. е. имеются осцилляции с периодом

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{m^*c\Delta E}. \quad (10.124)$$

Такие осцилляции были обнаружены теперь также в германии, когда напряженность магнитного поля превышала  $5 \cdot 10^4$  Гс. Действительно, в этом случае из выражения

$$\omega_c\tau = 10^{-8} \mu H$$

получаем значение  $\omega_c\tau = 1$  при  $\mu = 2000$  см<sup>2</sup>/В·с [15].

В случае границы зерен, как мы видели, необходимо учитывать гальваномагнитоморфические эффекты. Амис [16] исследовал магнетосопротивление тонких полупроводниковых пленок и поверхностных слоев; его результаты могут быть применены к рассматриваемой проблеме.

Исходя из уравнения Больцмана в том виде, в котором его использовал Зондхеймер (10.120), Амис определил в функции распределения

$$f = f_0 + f_1 \quad (10.125)$$

член  $f_0$  как функцию Максвелла — Больцмана при термодинамическом равновесии:

$$f_0 = n_0 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{1/2 m^* v^2 + e\psi}{kT}\right\}, \quad (10.126)$$

где  $n_0$  — равновесная плотность носителей в объеме,  $\psi$  — электростатический потенциал. Далее Амис положил  $\psi = 0$ , что не соответствует случаю границы зерен, где существует высокий барьер на границе области пространственного заряда.

Считая, что электрическое поле  $E$  направлено вдоль оси  $x$ , а магнитное поле  $H$  — вдоль оси  $z$  и пренебрегая произведениями  $f_1$  на компоненты приложенного продольного электрического поля  $(E_x, 0, 0)$  и наведенного поля Холла  $(0, E_y, 0)$ , получаем уравнение переноса в виде

$$\begin{aligned} f_1 + v_z\tau \frac{\partial}{\partial z} f_1 + \frac{e\tau}{m^*} E_z \frac{\partial}{\partial v_z} f_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \xi} f_1 = \\ = \frac{e\tau v f_0}{kT} [E_x \cos \xi + E_y \sin \xi], \end{aligned} \quad (10.127)$$

где

$$v_x = v \cos \xi, \quad v_y = v \sin \xi, \quad (10.128)$$

$$\beta = \frac{e\tau}{m^*c} H_z. \quad (10.129)$$

Здесь также вводится  $\beta$  как основной параметр [см. (10.110)] (строятся кривые зависимости магнетосопротивления от переменной  $\beta$ ). (В этом случае подвижность не известна.)

Для решения уравнения (10.127) необходимо сделать определенные предположения относительно механизма рассеяния на границах потенциальной ямы. Если рассеяние от внутренней стенки барьера в направлении границы зерен считать диффузным, то функция распределения носителей, покидающих эту плоскость, должна быть независима от направления, т. е.  $f_1$  в (10.125) должна быть равна нулю. Для случая зеркального отражения от внешней стенки барьера (в направлении объема) изменяется только  $z$ -компонента скорости. Следовательно, для описания этой системы Амис использует две функции распределения. Плотности тока выражаются в виде интегралов по объему:

$$\begin{aligned} J_x &= e \int \int \int v_x f_1 dv_x dv_y dv_z, \\ J_y &= e \int \int \int v_y f_1 dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (10.130)$$

Вводя средние плотности тока  $\bar{J}$ , мы можем получить окончательные выражения

$$\begin{aligned} \bar{J}_x &= E_x \frac{\bar{\sigma}}{1 + \beta^2} (1 - A) + \beta E_y \frac{\bar{\sigma}}{1 + \beta^2} (1 - B), \\ \bar{J}_y &= E_y \frac{\bar{\sigma}}{1 + \beta^2} (1 - A) - \beta E_x \frac{\bar{\sigma}}{1 + \beta^2} (1 - B), \end{aligned} \quad (10.131)$$

где  $A$  и  $B$  — параметры рассеяния границы зерен, а  $\bar{\sigma}$  — средняя проводимость:

$$\bar{\sigma} = e \bar{n} \mu. \quad (10.132)$$

Здесь

$$\bar{n} = \frac{n_0 S}{d}, \quad S = \int_0^d dz \exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right),$$

$d$  — толщина слоя пространственного заряда. Из выражений для плотностей тока (10.131) можно получить коэффициент Холла и магнетосопротивление.

Принимая, что ток в направлении  $y$  отсутствует [ $J_y$  в (10.131) равно нулю], получаем

$$E_y = \beta E_x \frac{1 - B}{1 - A}. \quad (10.133)$$

Подставляя это значение  $E_y$  в первое из выражений (10.131), имеем

$$\bar{J}_x = \frac{\bar{\sigma}}{1 + \beta^2} E_x \left[ 1 - A + \beta^2 \frac{(1 - B)^2}{1 - A} \right]. \quad (10.134)$$

Поскольку магнетосопротивление определяется выражением

$$M = 1 - \frac{\bar{J}_x}{\bar{J}_x(H=0)}, \quad (10.135)$$

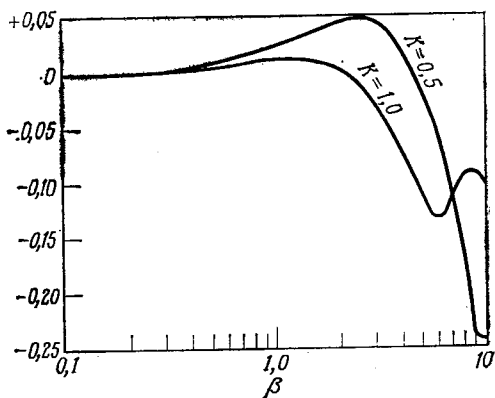
получаем для этого случая

$$M = 1 - \frac{1 - A + \frac{\beta^2 (1 - B^2)}{1 - A}}{(1 + \beta^2)(1 - A^0)}, \quad (10.136)$$

где  $A^0$  — значение  $A$  при  $H = 0$ . Выражения для параметров рассеяния  $A$  и  $B$  являются сложными функциями  $\beta$  и величины

$$K = \frac{d}{\tau} \left( \frac{m^*}{2kT} \right)^{1/2} \quad (\tau — \text{время релаксации}).$$

Было получено два набора параметров  $A$  и  $B$ . Амис принял, что для двух типов носителей  $A$  и  $B$  представляют собой различные функции, так как для одного типа носителей притягивающий потенциал может быть связан с диффузным рассеянием,



Фиг. 10.35. Магнетосопротивление, вычисленное для модели границы зерен [17].

а для другого этот потенциал связан с зеркальным отражением (на потенциальном барьере).

Это никоим образом не означает, что истинный путь, по которому движутся дырки вдоль границ зерен, должен быть ограничен двумя различными механизмами рассеяния. Слой, соответствующий четкой прямой линии нарушенных связей, удерживающих захваченные электроны, может быть столь же ровным, как в случае резкого изменения концентрации примесей или поверхностного барьера; обе стороны этого слоя должны рассматриваться как одинаковые рассеивающие поверхности. В любом случае выражение (10.136), определяющее  $M$  как функцию  $\beta$ , даже если предположить наличие двух различных механизмов рассеяния, ясно указывает на возникновение осцилляций при значениях параметров, превышающих  $\beta = 1$  и  $K = 1$ , как это показано на фиг. 10.35 [17] (см. также [16], фиг. 2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mataré H. F., Laakso C. W., Journ. Appl. Phys., 40 (2), 476 (1969).
2. Landwehr G., Handler P., Journ. Phys. Chem. Solids, 23, 891 (1962); Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter, England, 1962.
3. Hamakawa Y., Yamaguchi J., Japan Journ. Appl. Phys., 1, (6), 334 (1962).
4. Hamakawa Y., Yamaguchi J., Proceedings International Conference on Crystal Lattice Defects, 1962; Journ. Phys. Soc. Japan, 18 (11), 166 (1963).
5. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, Princeton, 1950. (Имеется перевод: В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, М., 1953.)
6. Kittel C., Solid State Physics, Wiley, New York, 1956, p. 371.
7. Busse J. J., Mataré H. F., Bull. Am. Phys. Soc., 8, 62 (1963).
8. Sondheimer E. H., Phys. Rev., 80 (3), 401 (1950).
9. Fuchs K., Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 100 (1938).
10. Abeles B., Meiboom S., Phys. Rev., 95, 31 (1954).
11. Adams E. N., Holstein T. D., Journ. Phys. Chem. Solids, 10, 254 (1959).
12. Mikoshiba N., Gonda Shun-Ichi, Phys. Rev., 127 (6), 1954 (1962).
13. Mikoshiba N., Phys. Rev., 127 (6), 1902 (1962).
14. Weiss H., Magnetoresistance в книге Semiconductors and Semimetals (eds. R. K. Willardson and A. C. Beer), Academic, New York, 1966, vol. 1, p. 315.
15. Лютский В. Н., Журнов А. А., Елинсон М. И., ФТТ, 7 (2), 415 (1965).
16. Amith A., Journ. Phys. Chem. Solids, 14, 271 (1960).
17. Busse J. J., Transverse Magnetoresistance and Hall Effect in Germanium Bicrystals, Bendix Report 2357, Research Laboratories Division, Southfield Mich., June, 1963.

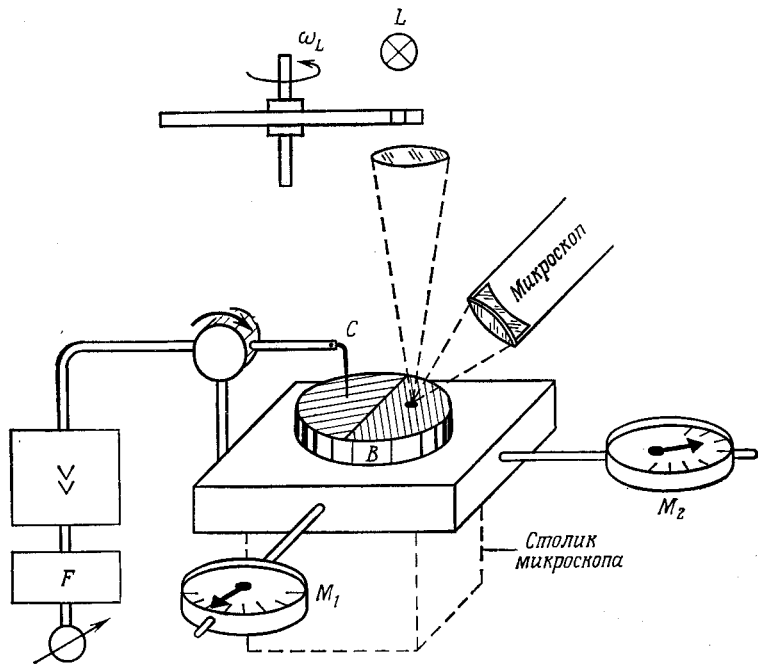
## § 5. Анизотропия переноса

В этом параграфе рассматривается еще одна особенность переноса носителей как через границу бикристалла, так и параллельно ей. В предыдущем параграфе было обращено внимание на специальные аспекты магнетосопротивления. Здесь мы рассмотрим поведение границ зерен при инъекции неосновных носителей и измерении времени жизни.

Рассматривая предложенную зонную модель границы зерен, которая обсуждалась в § 1 (фиг. 10.3 или 10.22 для случая невырожденной концентрации носителей), мы видим, что продольная проводимость в слое является дырочной, а высокий  $n-p-n$ -барьер имеет свойства обычной  $n-p-n$ -структуры, в которой происходит инъекция. После проведенных измерений времени жизни в этой структуре стала очевидной необходимость учета высоких значений квантового выхода инъекции светом свободных носителей на таких дислокационных линиях и эффекта размножения носителей на одном  $p-n$ -переходе. При таких измерениях точка инъекции перемещается по поверхности бикристалла в направлении, перпендикулярном границе, а положение коллекторного зонда можно регулировать.

На фиг. 10.36 показана схема такой установки. Положение коллектора  $C$  регулируется на столике микроскопа. Он

экранирован, чтобы уменьшить шумы и другие статические наводки. Коллектор соединен с усилителем и фильтром кабелем, по которому проходит лишь сигнал частоты модуляции света  $\omega_L$ . Источник света  $L$  модулируется диском с отверстиями. Бикристалл  $B$  фиксируется на столике микроскопа и может



Фиг. 10.36. Схема установки для измерения времени жизни.

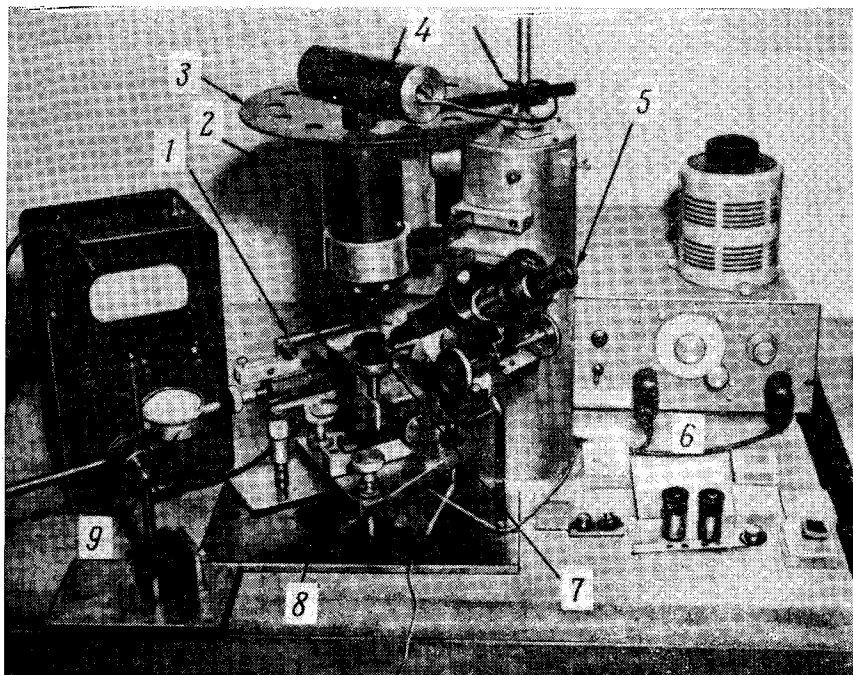
перемещаться в двух направлениях. Эти перемещения измеряются индикаторами  $M_1$  и  $M_2$ . Микроскоп направлен на бикристалл таким образом, чтобы регулировать положение точки (или полоски) световой инжекции на поверхности бикристалла.

На фиг. 10.37 (см. также [1]) приведена фотография этой установки. Такой метод является модификацией известного метода Хайнса — Шокли [2], усовершенствованного Вальдесом [3].

Результаты измерений времени жизни для монокристаллов обычно выражаются посредством единственного параметра  $\tau$ , который считается постоянным во всем объеме кристалла. Данные измерений на бикристаллах не могут быть интерпретированы столь просто, так как кристалл разделен на три различные области, если точка световой инжекции и коллекторный зонд расположены на разных сторонах границы зерен. Эти измерения

ясно показывают, что происходит с импульсом инъекции внутри кристалла, имеющего дислокационную структуру, через которую проходят носители.

На фиг. 10.38 показаны типичные результаты измерений. При перемещении световой полоски (или точки) от первоначального



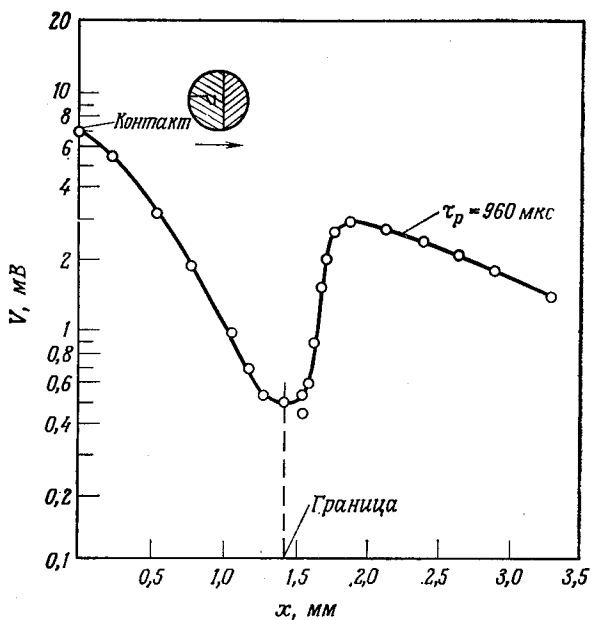
Фиг. 10.37. Общий вид установки для изучения времени жизни в бикристалле.

1—коллектор, 2—линза, 3—прерыватель, 4—источник света, 5—микроскоп, 6—фильтр, 7—бикристалл германия, 8—микрометрический винт, 9—индикатор.

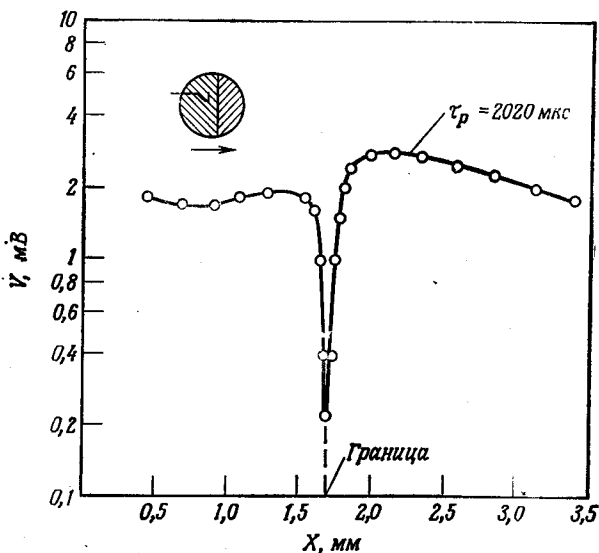
положения у коллекторного зонда (контакт) принятый сигнал  $V$  уменьшается, как этого и следовало ожидать. Но зависимость в полулогарифмическом масштабе не является линейной на малых расстояниях (0,5 мм) от границ зерен, так как время жизни в объеме кристалла  $\tau_p \approx 20$  мкс соответствует длине диффузии

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ см,}$$

или приблизительно 0,25 мм ( $D_p = 40$  см<sup>2</sup>/с). Следовательно, при световой инъекции граница преимущественно играет роль стока дырок. Когда световое пятно достигает барьера границы



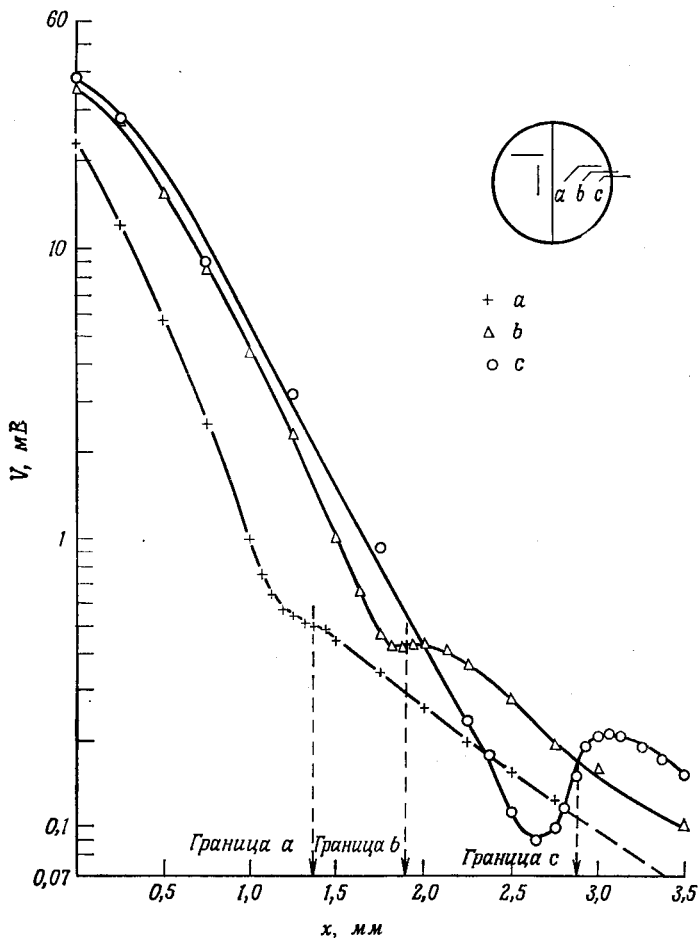
Фиг. 10.38. Фото-э. д. с. зонд — коллектор при перемещении светового пятна через границу бикристалла.



Фиг. 10.39. Фото-э. д. с. зонд — коллектор при перемещении светового пятна через границу бикристалла.

зерен, сигнал сильно возрастает до тех пор, пока это пятно не окажется на другой стороне  $n-p-n$ -барьера. Величина сигнала в этом месте соответствует времени жизни  $\sim 1000$  мкс. Такое время не является действительным временем жизни инжектированных носителей, а представляет собой новую величину, характеризующую фотоэлектрический выход  $n-p-n$ -структуры при световой инжекции и размножении носителей.

Относительно высокая эффективность инжекции  $n-p-n$ -структуры границы зерен объясняет часто имеющую место

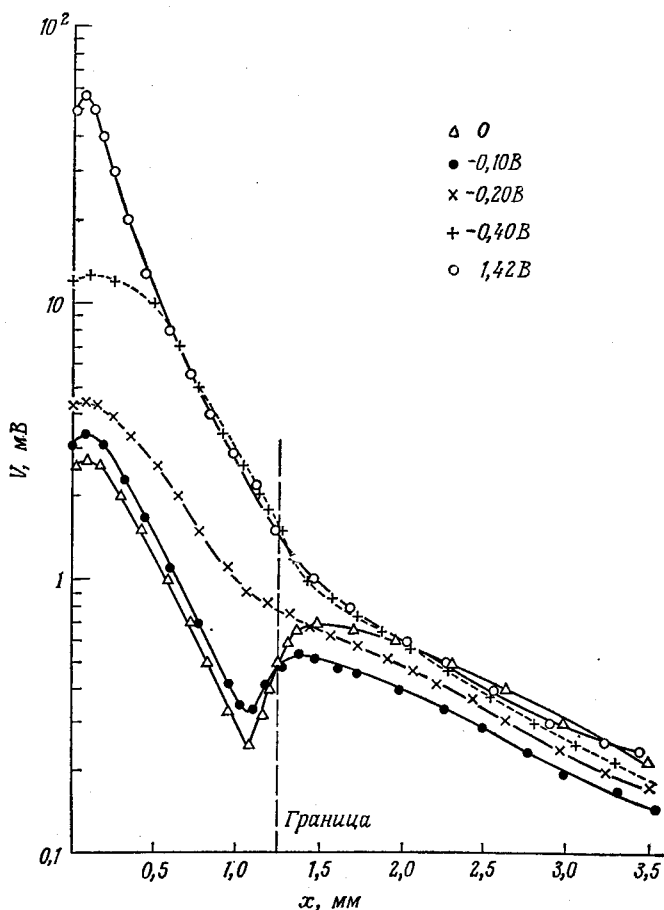


Фиг. 10.40. Кривые фото-э. д. с. для трех различных положений коллектора относительно плоскости границы зерен.

a—1,4 мм от границы; b—2,0 мм от границы; c—2,8 мм от границы.



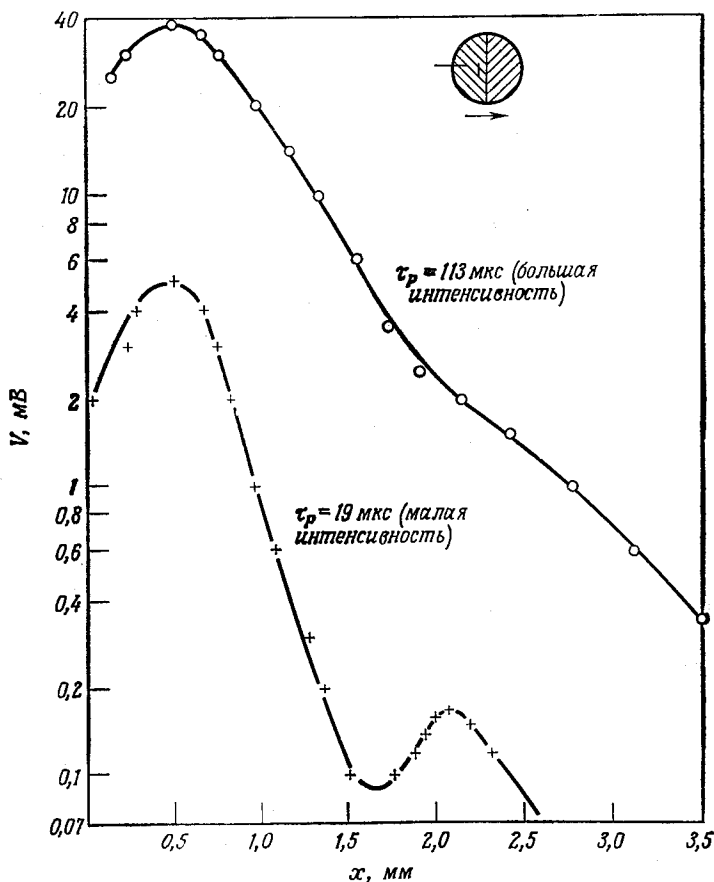
необычно высокую концентрацию носителей при большом значении фото-э. д. с., когда свет достигает другой стороны границы зерен (удаленной от коллекторного зонда). Высокое значение фото-э. д. с. может привести к непонятным результатам: когда коллекторный зонд расположен далеко от границы, сигнал может превосходить значение, измеренное на той стороне границы, где расположен коллектор (фиг. 10.39). Время жизни  $\tau_p$ , которое следует рассматривать только как параметр, должно быть интерпретировано здесь как мера высокого квантового выхода границы зерен. Тот факт, что это явление определено связано со световой чувствительностью  $n-p-n$ -структуры, следует из



Фиг. 10.41. Кривые фото-э. д. с. для движущегося светового пятна при пяти различных значениях потенциала коллектора.

фиг. 10.40, где приведена фото-э. д. с. зонда для трех различных положений коллектора (*a*, *b* и *c*) относительно границы зерен. Ясно, что поле коллектора, проникая внутрь барьера границы зерен, частично снижает увеличение концентрации носителей вследствие понижения *n-p-n*-барьера под действием этого поля.

Это аналогично случаю, когда изменяют смещение, приложенное к коллектору. При увеличении напряжения смещения поле коллектора может достигать значения внутреннего поля барьера; тем самым исключается размножение носителей (фиг. 10.41). Заметно также гашение светом фоточувствительности границы зерен. Освещение движущимся пятном высокой ин-



Фиг. 10.42. Две кривые фото-э. д. с. для большой и малой интенсивности светового пятна.

тенсивности до некоторой степени маскирует барьерный эффект и также обуславливает более высокое время жизни вследствие того, что концентрация дырок достигает насыщения (фиг. 10.42).

Однако во всех этих случаях, когда ток инжекции и коллекторный зонд разделены границей зерен, необычно плоская кривая затухания (большое время жизни) указывает на тот известный факт, что дислокационная линия ведет себя как сток дырок. Поскольку граница зерен разделяет кристалл на две части,  $n-p-n$ -структура действует подобно новой протяженной области инжекции, и поэтому кривая затухания уже не может быть сравнимой с кривой, соответствующей точечному источнику. Кроме того, так как граница зерен играет роль стока дырок, следует рассматривать уравнение диффузии с точкой стока при  $x = x_1$  ( $x_1$  — центр границы зерен), т. е.

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} n_p = \frac{h_p}{D\tau} \left(1 - \frac{x}{x_1}\right), \quad (10.137)$$

где  $n_p$  — избыточная концентрация дырок,  $D\tau = L_p^2$  — квадрат длины диффузии,  $\tau$  — время жизни носителей,  $D$  — коэффициент диффузии носителей.

В цилиндрических координатах с линией освещения при  $r = 0$  это уравнение имеет вид

$$\frac{d^2 n_p}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dn_p}{dr} - \frac{n_p}{L_p^2} \left(1 - \frac{r}{r_1}\right) = 0, \quad (10.138)$$

где  $r_1$  — координата стока. При подстановке  $r = L_p x$  это уравнение принимает вид

$$\frac{d^2 n_p}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dn_p}{dx} - n_p \left(1 - \frac{x}{x_1}\right) = 0, \quad (10.139)$$

или

$$\left[ x \frac{d}{dx} \left( x \frac{d}{dx} \right) - \left(1 - \frac{x}{x_1}\right) x^2 \right] n_p = 0. \quad (10.140)$$

Рассмотрим три различные области решения:

1.  $x_1 \gg x$ . Граница находится вне рассматриваемого интервала. Это соответствует обычному случаю и решение имеет вид

$$\frac{\partial \ln V}{\partial r} = \frac{\partial \ln n_p}{\partial r} = - \frac{1}{L_p} \frac{H_1^{(1)}(ix)}{iH_0^{(1)}(ix)}, \quad (10.141)$$

где  $H_0^{(1)}$  и  $H_1^{(1)}$  — функции Ганкеля первого рода нулевого и первого порядка. Для точечного источника может быть получено более простое выражение [4]. В этом случае имеем

$$\frac{\partial \ln V}{\partial r} = \frac{\partial \ln n_p}{\partial r} = - \left( \frac{1}{L_p} + \frac{1}{r} \right). \quad (10.142)$$

2.  $x_1 = x$ . Рассматриваемая точка находится на границе зерен. Из уравнения (10.140) следует, что

$$\frac{\partial \ln n_p}{\partial r} = \ln r. \quad (10.143)$$

Для малых значений  $r$  это означает, что имеет место малое или по крайней мере уменьшенное значение наклона кривой.

3.  $x_1 < x$ . Здесь описывается случай, когда световая точка пересекла границу зерен и находится на другой стороне границы бикристалла. При этом все происходящие процессы не могут быть объяснены только наличием стока, как описывалось выше, так как теперь геометрия существенно изменилась и на коллектор действует большой источник неосновных носителей, который имеет высокий квантовый выход.

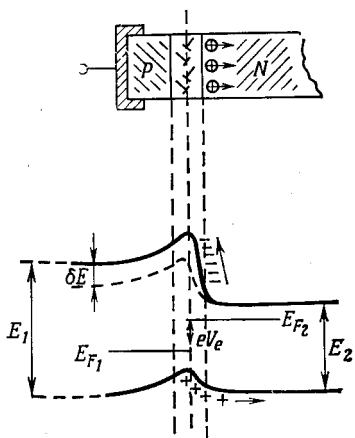
Таким образом, дислокационная структура с собственным полем упругих напряжений и вызванным ими уширением запрещенной зоны является эффективной областью инжекции. На фиг. 10.43 показана структура, где граница зерен расположена между дырочной и электронной сторонами и на дырочной стороне нанесен омический контакт. Разность в величине запрещенной зоны  $E$  добавляется к приложенному напряжению смещения  $V_e$  между квазиуровнями Ферми  $E_{F1}$  и  $E_{F2}$  и увеличивает поток дырок в направлении электронной стороны, повышая в то же время барьер для электронов в направлении дырочной стороны.

На фиг. 10.43 не учтена высота барьера. В действительности эта высота сильно увеличивается при наложении напряжения вследствие заполнения имеющихся уровней границы зерен, как это было указано в гл. 10, § 2.

Влияние границы зерен на перенос носителей в значительной степени определяется:

- 1) положением акцепторных уровней дислокации,
- 2) высотой барьера.

Как указывалось выше [см. (8.26)], доля объема  $v$ , занятая трубками пространственного заряда, может быть получена из



Фиг. 10.43. Плоскость границы зерен, как эффективная область инжекции неосновных носителей.

измеренной концентрации носителей и функции распределения  $f(T)$ :

$$\varepsilon = \frac{N_s}{C} \frac{f(T)}{N_d - N_a}, \quad (10.144)$$

и, следовательно, она зависит от температуры и энергии дислокационного акцептора  $E_2$ , так как

$$f = \frac{1}{1 + \exp [(E_2 - E_F)/kT]}. \quad (10.145)$$

Энергия  $E_2$  зависит от вида имеющихся дислокаций и от их плотности. При малых плотностях дислокаций в деформированных образцах можно принять, что уровень расположен на 0,2 эВ ниже дна зоны проводимости (см. работу [2] в списке литературы к гл. 8). (Это соответствует значению 0,54 эВ от потолка валентной зоны, если считать, что ширина запрещенной зоны германия при 103 К равна 0,74 эВ.)

Для малоугловых границ при температурах ниже 250 К Мюллер [5] нашел уровень (выше валентной зоны)  $E_2 = 0,06$  эВ. Это значение соответствует границам зерен с малым углом наклона ( $1-4^\circ$ ). Для границ зерен с большим углом наклона ( $4-6^\circ$ ) Мюллер [6] обнаружил уровень  $E_2 \leq 0,04$  эВ. Для еще больших углов наклона ( $12^\circ$  и выше) Хамакава и Ямагути [7] определили, что уровень находится примерно в десять раз ближе к валентной зоне. Другими словами, при возрастании степени вырождения дислокационный уровень приближается к потолку валентной зоны.

Другая важная величина — высота барьера  $\phi$  является мерой разности энергий между дном зоны проводимости и вершиной барьера (фиг. 10.24). Мы видели, что  $\phi$  зависит от напряжения смещения (§ 2 данной главы). В равновесных условиях величина  $\phi$  характеризует истинную высоту барьера. Когда приложено напряжение смещения  $V_e < kT/e$ , высота барьера заметно возрастает. Увеличение плотности состояний не учитывалось в работе [6] (см. § 2 данной главы), но для больших значений напряжения смещения она остается практически постоянной.

Как мы уже видели в § 2, падение потенциала на барьере равно (10.21)

$$V = \frac{\kappa E^2}{8\pi en},$$

где  $E$  — напряженность электрического поля,  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость,  $n$  — концентрация носителей примесного полупроводника в объеме. Учитывая (10.23), получаем

$$l = \left( \frac{\kappa V}{2\pi en} \right)^{1/2}. \quad (10.146)$$

где  $l$  — толщина барьера. Отсюда полный пространственный заряд

$$Q = enl = \left( \frac{\kappa enV}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (10.147)$$

Следовательно, емкость

$$C = \frac{dQ}{dV} = \left( \frac{\kappa en}{8\pi V} \right)^{1/2} \quad (10.148)$$

при приложенном смещении

$$V_e = V_1 - V_2 > 0,$$

где  $V_1 = V_e + \phi_1$  ( $\phi$  в эВ) и  $V_2 = \phi_2$  на другой стороне границы. Поэтому величина, обратная емкости, определяется выражением

$$\frac{1}{C} = \left( \frac{8\pi}{\kappa en} \right)^{1/2} [(V_e + \phi_1)^{1/2} + \phi_2^{1/2}] \quad (10.149)$$

(ср. работу [1] в списке литературы к § 2; здесь мы пренебрегли возможным различием значений  $n$  на обеих сторонах барьера). Вообще говоря,  $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ . Мюллер [6] нашел, что  $\phi \geq 0,66$  эВ. Он также уточнил это рассмотрение, включив разность между  $\phi_0$  (при напряжении смещения, равном нулю) и высотой  $\phi'_0$  той точки барьера, где концентрация дырок равна концентрации доноров  $N_d$ . При отсутствии смещения

$$\phi'_0 = 2kT \ln \frac{N_d}{n_i},$$

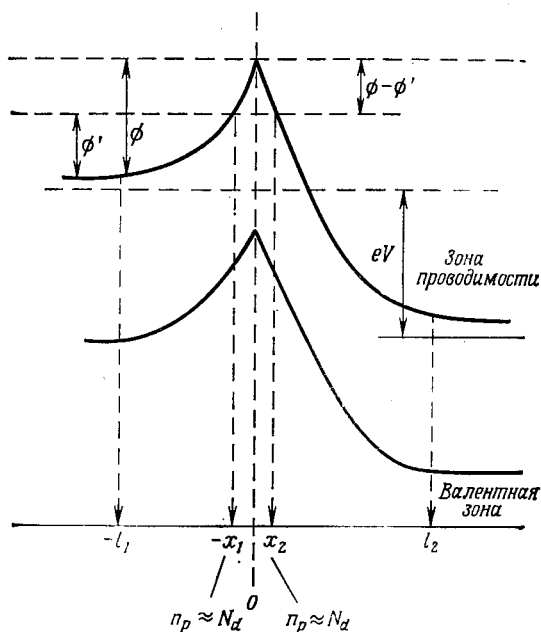
где  $n_i$  — собственная концентрация носителей. Соотношение (10.149) справедливо, когда  $\phi_0 - \phi'_0 \approx 0$ . Если  $\phi_0 \neq \phi'_0$ , то для определения  $C$  должно быть использовано измеренное значение высоты барьера  $\phi'_0$ ; для этого случая Мюллер вывел систему уравнений. Измерение температурной зависимости емкости границы зерен показывает, что

$$\phi_0 > \phi'_0$$

(фиг. 10.44). Разность  $\phi_0 - \phi'_0$  уменьшается с понижением температуры и становится равной нулю. Однако измерения емкости при низких температурах трудно осуществить вследствие возрастания времени релаксации.

Наиболее важным результатом является то, что емкость не зависит от частоты при температурах ниже 280 К и практически не зависит от частоты для частот выше 1 МГц (фиг. 10.45). Тейлор и др. ([1] в списке литературы к § 2) получили значения емкости 150—600 пФ в частотно-независимом интервале выше

1 МГц. Хотя размеры участка образца, на котором производились измерения, не указываются, но так как эти измерения были выполнены с помощью зондов, расположенных по обе стороны



Фиг. 10.44. Распределение потенциала вблизи границы зерен [6].

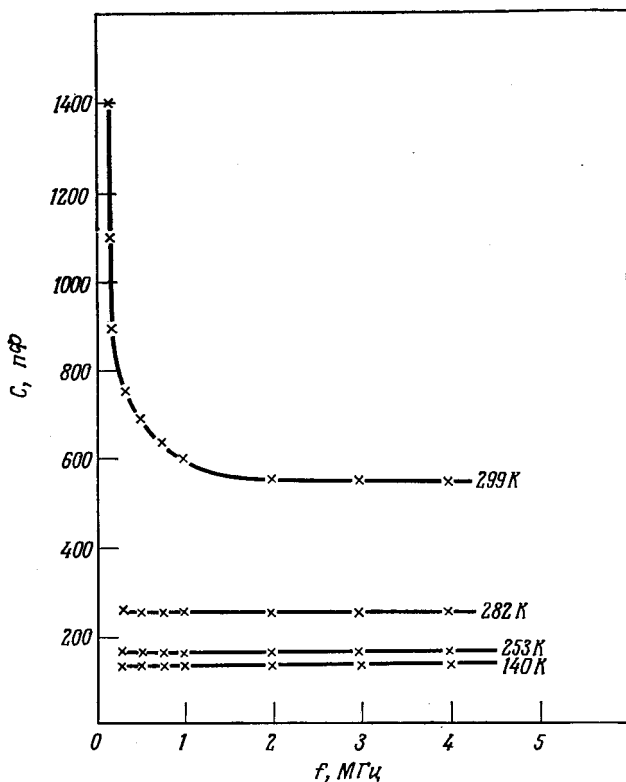
тонких образцов, полученные значения, по-видимому, согласуются с данными Хамакава и др. [7], которые получили значения 2200—3700 пФ/см<sup>2</sup>, или 22—37 пФ/мм<sup>2</sup>.

Таблица 10.2

Свойства барьеров границы зерен

Ориентация образцов и токов относительно дислокаций	Концентрация доноров в объеме, см <sup>-3</sup>	Напряжение пробоя, В	Емкость, пФ/см <sup>2</sup>	Дислокационный уровень $E_2$ , эВ (отсчет от края валентной зоны)	Высота барьера $\phi$ , эВ
4°    } 4° ⊥ }	1,3 · 10 <sup>14</sup>	190—220	2200 ± 200 900 ± 80	0,03 ± 0,002	0,31 ± 0,015
12°    } 12° ⊥ }	1,1 · 10 <sup>14</sup>	160—210	3450 ± 250 1600 ± 100	0,006 ± 0,002 } 0,010 ± 0,002 }	0,32 ± 0,015
28°    } 28° ⊥ }	3,4 · 10 <sup>14</sup>	120—160	3700 ± 180 1700 ± 100	0,003 ± 0,002 } 0,005 ± 0,002 }	0,34 ± 0,02

Поскольку линии поля в образцах с высоким удельным сопротивлением, находящихся между зондами, сильно расходятся, площадь  $10 \text{ мм}^2$  и больше, на которой измерялась емкость в экспериментах Тейлора и др., была вполне нормальной.



Фиг. 10.45. Зависимость емкости от частоты (по Тейлору и др.).

В табл. 10.2 приведены некоторые свойства образцов, содержащих границы зерен, измеренных Хамакава и др. [7]. Значения емкости образцов с ориентацией параллельно дислокациям ( $\parallel$ ) приблизительно в два раза больше значений для образцов, ориентированных перпендикулярно ( $\perp$ ), так как в первом случае контакты соединялись с плоскостью границы зерен, а во втором измерения были выполнены между двумя контактами в электронном образце (две емкости, соединенные последовательно). Высота барьера  $\phi$  была определена из зависимости емкости от напряжения.



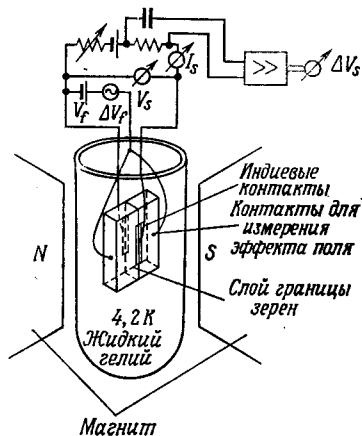
## ЛИТЕРАТУРА

1. Mataré H. F., Anisotropy of Carrier Transport in Semiconductor Bicrystals в книге Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Academic, New York, 1959.
2. Haynes J. R., Shockley W., Phys. Rev., 81, 835 (1951).
3. Valdes L. B., Proc. IRE, 40 (11), 1420 (1952).
4. Mataré H. F., Reed B., Zs. Naturforsch., 11a (10), 876 (1956); Mataré H. F. Proc. IRE, 106, part B, suppl. 15, 293 (1959).
5. Mueller R. K., Journ. Appl. Phys., 30 (12), 2015 (1959).
6. Mueller R. K., Journ. Appl. Phys., 30 (4), 546 (1959).
7. Hamakawa Y., Yamaguchi J., Japan. Journ. Appl. Phys., 1 (6), 334 (1962).

## § 6. Эффект поля

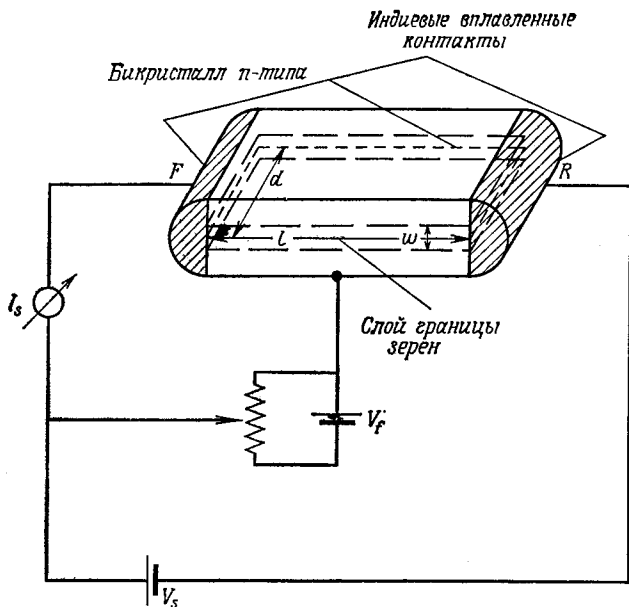
Эффект поля характеризует модуляцию проводимости или в более общем виде импеданса проводящего канала переменным полем или потенциалом. Для получения измеримых результатов

необходимо, чтобы поле оказывало влияние на большую часть сечения образца, через которое протекает ток. Как известно, в ранних исследованиях модуляции поля в тонких полупроводниковых пленках (патент Хейла, 1935 г., и последующие работы Шокли и Пирсона [1, 2]) было показано, что изменение проводимости обусловлено лишь малой частью индуцированных зарядов ( $\sim 10\%$ ). Такая неподвижность носителей заряда объясняется их захватом центрами, расположенными на свободной поверхности полупроводника (поверхностные состояния Бардина [3]). Позднее Шокли в своей классической работе [4] рассмотрел, каким образом можно исключить эти поверхностные состояния, используя электронно-дыроч-

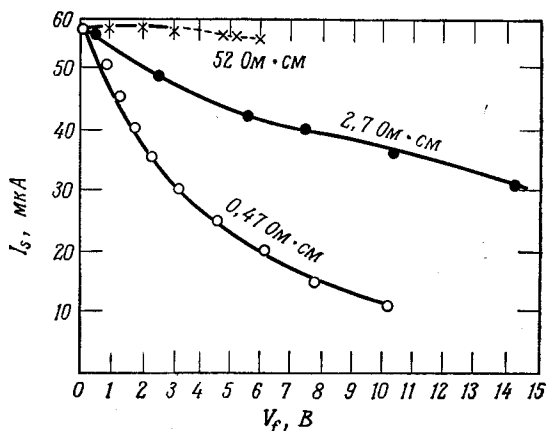


Фиг. 10.46. Измерения эффекта поля на бикристалле: схема установки и электрическая цепь.

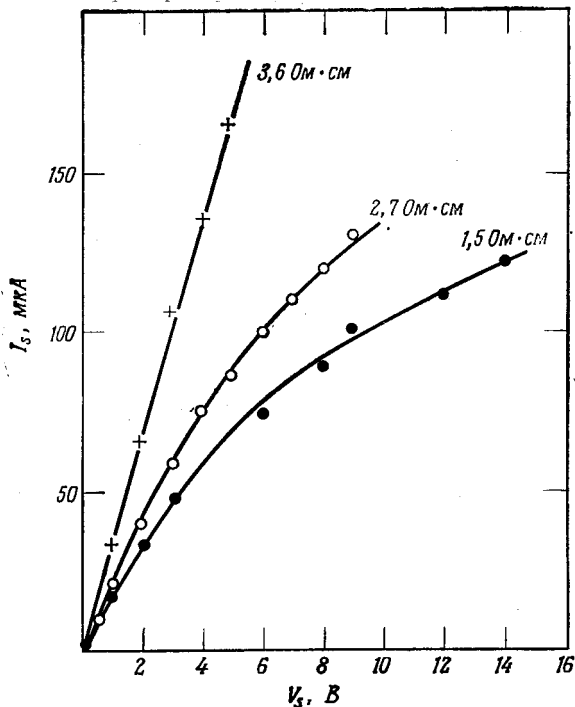
ный переход, создающий слой пространственного заряда внутри образца, так что модулируемый канал проводимости расположен в объеме кристалла. Это положило начало дальнейшим работам по униполярным транзисторам и привело к технически важным разработкам разновидностей полевых транзисторов. И наконец, были разработаны полевые транзисторы с эффективной модуляцией поверхностной проводимости, где поверхностный инверсионный слой служит токопроводящей средой, как это имеет место в многочисленных структурах металл — окисел — полупроводник (МОП-структурах).



Фиг. 10.47. Геометрия образца при исследовании полевой модуляции на бикристаллах.

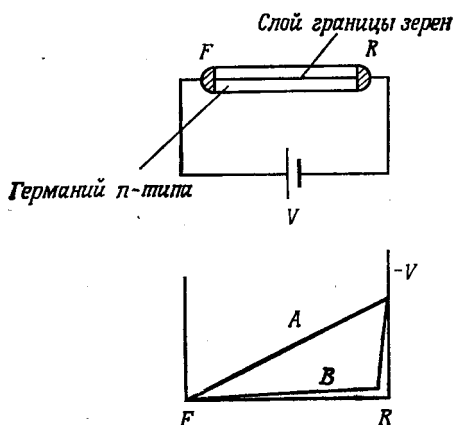


Фиг. 10.48. Зависимость тока слоя  $I_s$  от управляющего напряжения  $V_f$  при постоянном напряжении слоя  $V_s$  для трех бикристаллов германия с различными значениями удельного сопротивления (измерено при 4,2 К).



Фиг. 10.49. Зависимость тока слоя от напряжения на слое при 4,2 К для трех значений удельного сопротивления.

Эффект насыщения возрастает с уменьшением удельного сопротивления объема электронного образца.



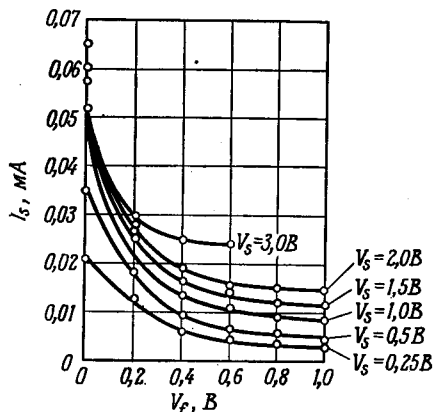
Фиг. 10.50. Автомодауляция тока слоя, обусловленная различным распределением напряжения в объеме и в слое.

$F$  — индиевый вплавленный контакт, смещенный в прямом направлении,  $R$  — индиевый вплавленный контакт, смещенный в запиорном направлении.  $A$  — распределение напряжения в слое,  $B$  — распределение напряжения в объеме.

Наличие в искусственно выращенных бикристаллах структуры  $n-p-n$  побудило исследователей попытаться использовать внутренний  $p$ -слой в качестве базы в приборах типа транзисторов. Такие приборы оказались неэффективными, так как дислокационный ряд является слоем высокой скорости рекомбинации для дырок. В ранних измерениях на бикристаллах дислокационный ряд или слой дырочной проводимости использовался как эмиттерный контакт, а примыкающие к нему электронные слои служили базой и коллекторным контактом [5]. Однако в этом случае базовая конфигурация недостаточно хороша вследствие большого сопротивления растекания и не позволяет получить оптимальное усиление тока без дополнительных технологических процессов диффузии и сплавления контактов.

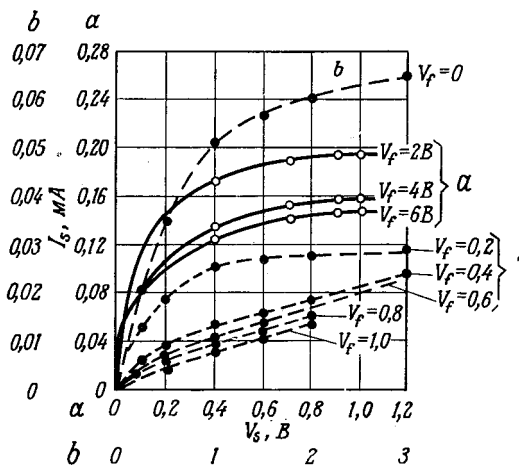
Из данных физических измерений на бикристаллах следует, что проводимость слоя не зависит от степени и типа легирования объема образца (§ 1 данной главы). Это обстоятельство, а также тот факт, что проводимость не зависит от температуры, указывают на возможность модуляции проводимости электрическим напряжением, приложенным к объему бикристалла (фиг. 10.46). Геометрия образца и электрическая схема измерений показаны на фиг. 10.47. Для увеличения влияния напряжения на барьер слоя подбирается такая геометрия образца, чтобы величина  $wd/l$  была наибольшей. Напряжение  $V_f$  приложено между точкой объема образца и выходом, к которому приложено напряжение смещения в прямом направлении.

На фиг. 10.48 приведены результаты измерений для трех образцов с различной степенью легирования. Очевидно, что модулирующее напряжение уменьшает ширину барьера и ток слоя. Однако этот эффект более резко выражен для материала с малым удельным сопротивлением (меньший ток утечки, измерения при 4,2 К). Было найдено также, что линейная зависимость тока слоя от напряжения лучше всего сохраняется в материале с высоким удельным сопротивлением (фиг. 10.49). Причина этого явления состоит в том, что вследствие неоднородного распределения напряжения в объеме образца, которое особенно заметно



Фиг. 10.51. Эффект поля в бикристалле: зависимость тока слоя от управляющего напряжения (параметр — напряжение слоя),  $T = 4,2$  К.

в случае материала малого удельного сопротивления, а также вследствие нелинейности вольтамперной характеристики барьерного слоя в образце возникает автомодуляция проводимости (фиг. 10.50). Для установки, приведенной на фиг. 10.46, зависимость тока слоя от напряжения, создающего электрическое поле, показана на фиг. 10.51. Здесь напряжение на слое  $V_s$  является параметром (измерения при температуре жидкого гелия).

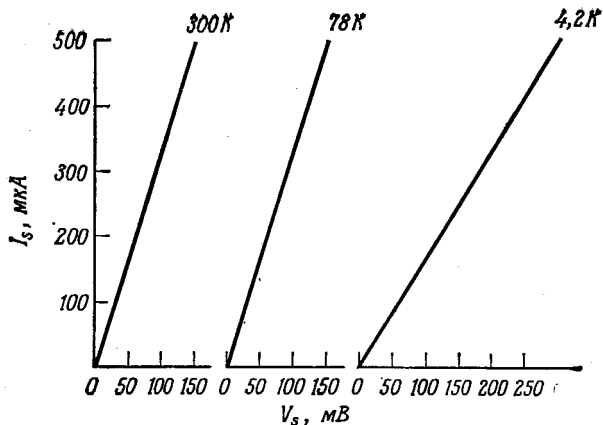


Фиг. 10.52. Эффект поля бикристалла: зависимость тока слоя от напряжения на слое при двух различных температурах (параметр — управляющее напряжение).

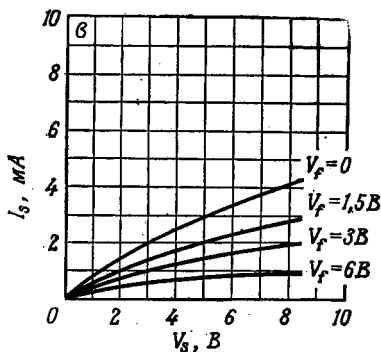
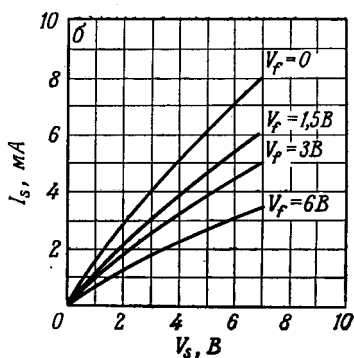
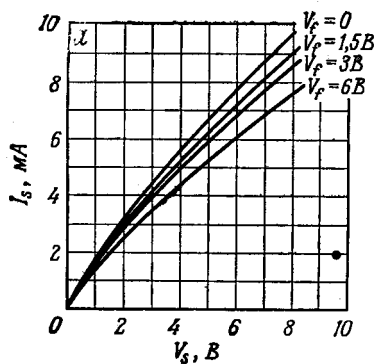
$a$  — жидкий азот,  $b$  — жидкий гелий.

Кривые зависимости тока, текущего в слое от приложенного напряжения, когда управляющее напряжение  $V_f$  является параметром, показаны на фиг. 10.52 (при температурах жидкого азота и жидкого гелия). Влияние управляющего напряжения  $V_f$  на ток в слое больше в низкотемпературной области вследствие минимальной утечки через объем (см. также абсолютное значение  $I_s$  в обоих случаях). Хотя форма вольтамперной характеристики слоя мало изменяется с температурой (фиг. 10.53), разброс вольтамперных характеристик слоя для разных значений управляющего напряжения увеличивается с понижением температуры (фиг. 10.54).

Физическая модель эффекта поля такого рода значительно отличается от эффекта поля, рассмотренного Шоули [4]. В обычном случае ширина канала основных носителей сжимается пространственным зарядом, увеличивающимся при повышении управляющего напряжения. В случае бикристалла проводящей средой является слой пространственного заряда, окружающий



Фиг. 10.53. Вольтамперные характеристики границы зерен германия при различных температурах ( $V_f = 0$ ).



Фиг. 10.54. Эффект поля бикристалла: зависимость тока слоя  $I_s$  от напряжения на слое  $V_s$  (параметр — управляющее напряжение  $V_f$ ) при температурах: а — 300 К, б — 78 К, в — 4,2 К.

слой отрицательных зарядов состояний границы зерен. Для анализа этого случая Вейнрейх разработал более общий метод, который использовал Матаре [6]. Пользуясь обозначениями, приведенными на фиг. 10.47, полную проводимость канала  $\sigma_s$  можно записать в виде

$$\sigma_s = \sigma_0 \frac{\omega d}{l}, \quad (10.150)$$

где  $\sigma_0$  — удельная проводимость в канале,  $\omega$  — ширина канала,  $d$  — боковая протяженность канала,  $l$  — длина канала. Но

$$\sigma_0 = e\mu n, \quad (10.151)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\mu$  — подвижность носителей в канале,  $n$  — концентрация носителей в канале ( $\text{см}^{-3}$ ). Поэтому полная проводимость канала

$$\sigma_s = e\mu n \frac{\omega d}{l}. \quad (10.152)$$

Можно также определить полный заряд в канале

$$Q = newld; \quad (10.153)$$

тогда можно написать

$$\sigma_s = \mu \frac{Q}{l^2}. \quad (10.154)$$

Эта формула для полной проводимости полезна для описания проводимости слоя границы зерен, когда известен лишь заряд на единицу площади границы  $q$ , а ширина  $\omega$  не известна; тогда

$$\sigma_s^* = \mu q. \quad (10.155)$$

Ток слоя может быть выражен через проводимость слоя в виде

$$I_s = \sigma_s V_s, \quad (10.156)$$

или используя выражение (10.154),

$$I_s = \mu \frac{Q}{l^2} V_s. \quad (10.157)$$

Введем теперь время пролета носителей в канале

$$\tau_s = \frac{l}{v_s}; \quad (10.158)$$

тогда, учитывая, что

$$v_s = \frac{\mu V_s}{l}, \quad (10.159)$$

получаем

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{\mu V_s}{l^2} \quad (10.160)$$

и, наконец, используя (10.157), получаем выражение

$$I_s = \frac{Q}{\tau_s} \quad (10.161)$$

для тока в слое в зависимости от полного заряда и времени пролета. В таком виде  $Q$  можно оценить путем определения емкости, так как изменение тока  $I_s$  в зависимости от напряжения  $V_f$  является здесь существенной величиной и может быть представлено как крутизна вольтамперной характеристики

$$g_s = \frac{\partial(Q/\tau_s)}{\partial V_f} = \frac{1}{\tau_s} \frac{\partial Q}{\partial V_f} = \frac{\Delta C}{\tau_s}. \quad (10.162)$$

Изменение емкости  $\Delta C$  в зависимости от управляющего напряжения  $V_f$  легко определить путем измерения  $\partial I_s / \partial V_f$ , что дает также величину  $\tau_s$ . Эти соотношения были использованы для оценки действительных значений параметров на границе зерен. Например, для образца с вольтамперной характеристикой, приведенной на фиг. 10.49, и размерами

$$d = 0,38 \text{ мм}, \quad l = 0,38 \text{ мм}$$

было получено значение крутизны  $g_s$ , равное 1 мА/В. Было найдено, что  $\Delta C = 2 \cdot 10^{-10}$  Ф. Это приводит к значению

$$\tau_s = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{0,001} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ с.}$$

Из соотношения (10.161) и известного тока канала  $I_s = 5$  мА находим

$$Q = 2 \cdot 10^{-7} \frac{5}{10^3} = 10^{-9} \text{ Кл.}$$

Поскольку 1 Кл =  $3 \cdot 10^9 \frac{1}{4,77} \cdot 10^{10}$  электронов, заряд  $Q$  содержит  $6,3 \cdot 10^9$  электронов, т. е. такая концентрация (на единицу поверхности) присутствует в слое пространственного заряда, компенсируя электроны, захваченные ненасыщенными связями.

Для площади границы зерен образца  $0,0125 \text{ см}^2$  плотность заряда

$$q_s = \frac{6,3 \cdot 10^9}{0,0125} = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}.$$

Это значение хорошо согласуется с результатами измерений плотности заряда, полученными другими методами, которые лежат вблизи  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  (гл. 8, § 4). Сопоставляя измеренные в дислокационном слое значения  $\tau_s$  и  $V_s$  со значением подвижности,



определенным из соотношения (10.160), находим, например, для  $V_s = 5 \text{ В}$ ,  $l = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$  и  $\tau_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{ с}$

$$\mu = \frac{l^2}{V_s \tau_s} = \frac{10,5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 2 \cdot 10^{-7}} \approx 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}.$$

Полученное значение несколько велико, но правильно по порядку величины (гл. 10, § 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shockley W., Pearson G. L., Phys. Rev., **74**, 232 (1948).
2. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, Princeton, New York, 1950. (Имеется перевод: Шокли В., Теория электронных полупроводников, ИЛ., М., 1953.)
3. Bardeen J., Phys. Rev., **71**, 717 (1947).
4. Shockley W., Proc. IRE, **40**, 1365 (1952).
5. Mataré H. F., Zs. Naturforsch., **9a** (7/8), 698 (1954); **10a** (8), 640 (1955).
6. Mataré H. F., Low Temperature Field Effect Transistor Using Dislocation Planes, Colloque International sur les Dispositifs à Semiconducteurs, Chiron, Paris, 1961, vol. 1, p. 499.

### § 7. Фотоэлектрические эффекты

Являясь  $n-p-n$ -структурой, слой границы зерен представляет собой область внутренних электрических полей. Когда электронно-дырочный переход подвергается действию световой инжекции, уровень Ферми  $\zeta$  сдвигается из своего равновесного положения таким образом, что барьер границы зерен понижается. Сдвиг электростатического потенциала  $\Delta\phi$  соответствует разности между равновесным значением  $\phi_{\text{равновесн}}$  и значением  $\phi_F$ , вызванным инжекцией (фиг. 10.55). Значение  $\phi_F$  соответствует случаю  $p-n$ -перехода, смещенного в прямом направлении. Разности энергий между уровнем Ферми и дном зоны проводимости на электронной стороне ( $\xi_n$ ), а также между уровнем Ферми и потолком валентной зоны на дырочной стороне ( $\xi_p$ ) остаются неизменными.

Так же как и в случае обычного  $p-n$ -перехода, электроны диффундируют в дырочную область, а дырки — в электронную область до тех пор, пока не установится равновесие. Условием установления такого равновесия является образование барьера, который останавливает дальнейший поток носителей. Остающиеся ионизованные доноры в  $n$ -области и акцепторы в  $p$ -области образуют запирающие слои.

Более подробное описание динамического равновесия включает процессы диффузии и инжекции носителей. В отсутствие световой инжекции потенциальный барьер высотой  $\phi$  не препятствует переходу определенного числа носителей, имеющих энергию, достаточную для преодоления этого барьера. Это число но-

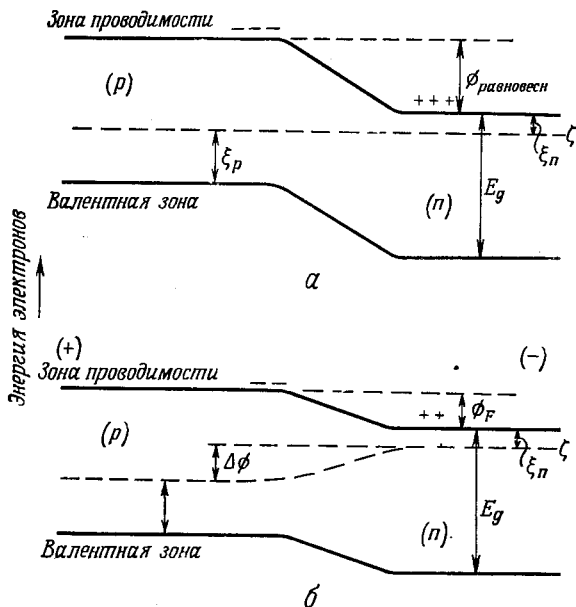
сителей определяется множителем Больцмана. В замкнутой цепи они создают ток

$$I_1 = \text{const } e^{-\phi/kT}, \quad (10.163)$$

который уравновешивается потоком термически генерированных носителей, проходящих через барьер с образованием тока

$$I_s = -eD \left( \frac{p_n}{L_p} + \frac{bn_p}{L_n} \right), \quad (10.164)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии дырок,  $p_n$  — концентрация дырок на электронной стороне,  $n_p$  — концентрация электронов на



Фиг. 10.55. Распределение потенциала в  $p-n$ -переходе.

$\alpha$ —при равновесии,  $\beta$ —при разомкнутой цепи в поле, образованном фото-э. д. с., обусловленной световой инжекцией свободных носителей.  $\Delta\phi = eV_e = \phi_{\text{равновеси}} - \phi_F$ ,  $\phi_{\text{равновеси}}$  — равновесное значение электростатического потенциала,  $\phi_F$  — потенциал при смещении в прямом направлении,  $\zeta$  — уровень Ферми (см. текст).

дырочной стороне,  $L_p$ ,  $L_n$  — длины диффузии дырок и электронов,  $b$  — отношение подвижностей электронов и дырок. Поэтому при равновесии

$$I_1 = -I_s.$$

Если  $p-n$ -переход подвергнуть действию света, то инжекция электронно-дырочных пар изменит высоту барьера на величину

$$\Delta\phi = \phi_{\text{равновеси}} - \phi_F \quad (10.165)$$

(фиг. 10.55). При этом возникает ток

$$I_j = \text{const} e^{-\Delta\phi/kT} \quad (\phi \text{ и } \Delta\phi \text{ в эВ}). \quad (10.166)$$

Таким образом, ток, создаваемый светом в замкнутой цепи, определяется выражением

$$I_L = I_j + I_i = I_j - I_s. \quad (10.167)$$

Учитывая выражения (10.164) и (10.165), получаем

$$\begin{aligned} I_L &= \text{const} e^{-\phi_{\text{равновесн}}/kT} e^{\phi_F/kT} - I_s, \\ I_L &= I_s (e^{-\Delta\phi_F/kT} - 1), \end{aligned} \quad (10.168)$$

где  $\Delta\phi_F$  — сдвиг электростатического потенциала, обусловленный световой инжекцией, который соответствует внешнему напряжению  $V_e = \Delta\phi_F/e$ . Следовательно, инжектированные носители создают на  $p-n$ -переходе напряжение

$$V_e = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{I_L}{I_s} \right). \quad (10.169)$$

Ток тепловой диффузии  $I_s$  пропорционален числу термически возбужденных неосновных носителей  $g_{th}$ , т. е.

$$I_s \sim g_{th},$$

а ток  $I_L$  — числу электронно-дырочных пар  $g_L$ , создаваемых световой инжекцией. Поэтому

$$V_e = \frac{kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{g_L}{g_{th}} \right). \quad (10.169a)$$

Как видно из фиг. 10.55, освещение перехода вызывает появление внутреннего поля  $\Delta\phi$ , которое разделяет электронно-дырочные пары. Избыточные свободные дырки направляются полем в дырочную сторону, а избыточные электроны — в электронную сторону, что приводит к уменьшению пространственного заряда и понижению барьера. Поэтому максимальная фото-э. д. с., которая может быть вызвана инжекцией, равна первоначальной высоте барьера  $\phi_{\text{равновесн}}$ . Если теперь, прилагая внешнее напряжение в обратном направлении, увеличить высоту барьера, как это имеет место для одной стороны  $n-p-n$ -структуры границы зерен, то генерация электронно-дырочных пар возрастет. Даже в отсутствие внешнего смещения внутреннее напряжение смещения  $V_e$ , образованное инжекцией на одной стороне, через внешнюю цепь вызывает появление обратного смещения на другой стороне и поэтому увеличивает число заполненных состояний ненасыщенных связей до значения (10.40)

$$q = \frac{q_0}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]. \quad (10.170)$$

Этот процесс также приводит к увеличению высоты барьера до значения

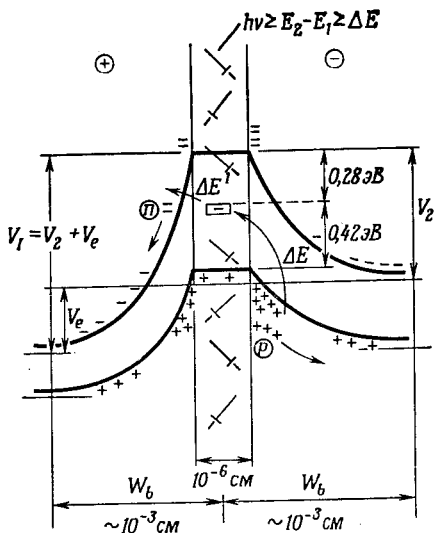
$$\begin{aligned} \phi_0 = eV_B = \frac{\kappa}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{\pi q_0}{\kappa} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right] \pm \right. \\ \left. \pm \frac{2enV_e}{q_0} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]^{-1} \right\}^2 \end{aligned} \quad (10.171)$$

(§ 2 данной главы). Поскольку оба  $p-n$ -перехода отделены друг от друга только очень узким дислокационным рядом (ширина 100 Å), инжектированные носители действительно понижают барьер на одной стороне и повышают его на другой. Поскольку преобладающую роль в разделении носителей играет более высокий барьер, в зернограничных структурах ток инжекции дает больший квантовый выход по сравнению с обычными структурами  $n-p-n$  и  $p-p^+-p$ .

Прежде чем исследовать вопросы спектральной чувствительности и квантового выхода, мы опишем природу барьера и его изменение под действием света. Пространственное распределение потенциала по всей области барьера приведено на фиг. 10.56. Здесь вырождение проявляется в том, что потолок валентной зоны пересекает уровень Ферми в центре барьера. При наличии внешнего напряжения  $V_e$  полный потенциал слева от барьера равен сумме  $V_e$  и собственного потенциала барьера. Если в качестве материала рассматривать германий, то, как мы увидим, в запрещенной зоне появляется некоторое число уровней.

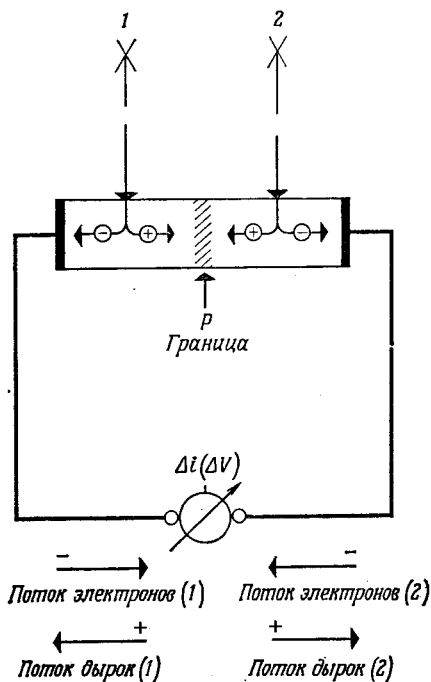
На фиг. 10.56 показан только один типичный уровень, расположенный вблизи середины запрещенной зоны, на 0,42 эВ выше потолка валентной зоны. В случае световой инжекции, если энергия фотонов  $h\nu$  меньше ширины запрещенной зоны, но больше 0,42 эВ, электроны могут подниматься на этот уровень из валентной зоны, создавая при этом дырки (см. ниже). Интересным свойством такой структуры является сильно локализованная фоточувствительность. Бикристалл представляет собой прибор, дискриминирующий прямое и обратное направления, с крайне высокой пространственной фоточувствительностью.

Поскольку барьер границы зерен действует как сток дырок, ток изменяет свое направление, когда изменяется положение точки световой инжекции относительно барьера (фиг. 10.57). Этот результат показан в виде кривой на фиг. 10.58. При движении точки световой инжекции через бикристалл в направлении границы зерен фото-э. д. с. возрастает, достигая максимального значения, затем резко уменьшается до максимального отрицательного значения и приближается к нулю при увеличении расстояния от границы зерен на другой стороне бикристалла. Хотя здесь происходит инжекция посредством монохроматического света, разрешение не изменяется, если используется обычный

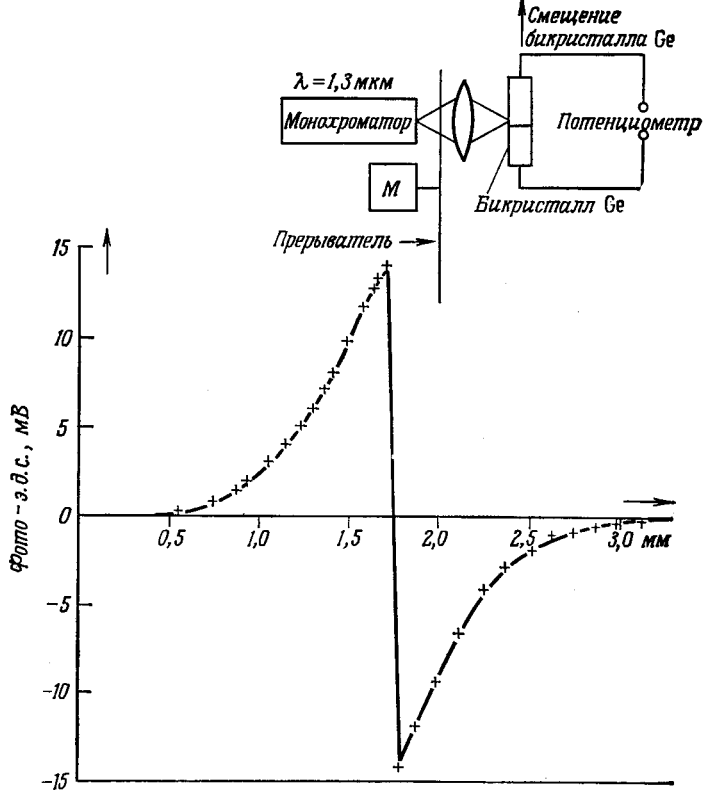


Фиг. 10.56. Зонная структура слоя границы зерен.

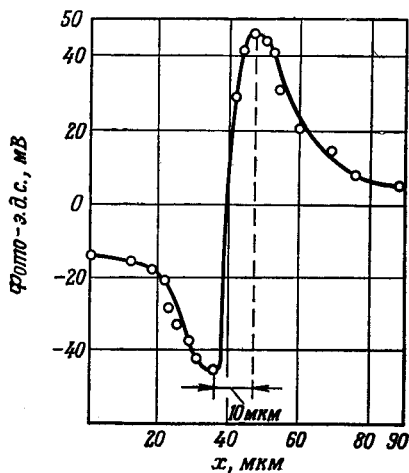
$V_e = V_1 - V_2$  — внешнее напряжение смещения;  $\Delta E$  и  $\Delta E'$  — разности энергий между краем валентной зоны и дислокационным уровнем и между дислокационным уровнем и краем зоны проводимости.



Фиг. 10.57. Разделение электронов и дырок в бикристалле при различном расположении точки световой инжекции относительно границы зерен (цепь замкнута).



Фиг. 10.58. Измерение фото-э.д.с. в биферисталле при передвижении точки световой инжекции.



Фиг. 10.59. Кривая фотоответа биферисталла с разрешением 0,1 В на 10 мкм.

источник света с широкой полосой излучаемых частот, среди которых содержится частота, соответствующая ширине запрещенной зоны. Наибольшее разрешение относительно перемещения достигается при минимальной толщине слоя пространственного заряда. Это видно из измерений на  $p - p^+ - p$ -структурах бикристаллов, выращенных из дырочного материала при легировании, не превышающем  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

На фиг. 10.59 [1] приведена зависимость фото-э. д. с. от смещения  $x$  для бикристалла с обычной ориентацией и углом наклона  $\theta = 20^\circ$ .

Мюллер [2] указал, что импульс напряжения, приложенный перпендикулярно границе зерен, увеличивает высоту барьера до значения, практически не зависящего от ее первоначального значения. При низких температурах медленные поверхностные состояния могут сохранять барьер данной высоты в течение долгого времени. Однако переходные процессы при наложении импульса сильно зависят от предыдущего состояния границы и, следовательно, дают сигнал, характеризующий исходное состояние границы. Такие сигналы могут иметь малую энергию излучения. Мюллер показал, что минимальная детектируемая мощность  $P$  составляет  $10^{-13} - 10^{-14} \text{ Вт}$  при условиях, соответствующих наибольшей чувствительности.

Такие значения позднее были измерены при температуре жидкого азота [3]. Тогда же были обнаружены аномалии в кривых спектральной чувствительности фото-э. д. с.. Эти кривые указывают на существование отдельных уровней энергии в длинноволновой части спектра при 1,3, 1,6 и 1,72 мкм и на распространение фотоответа на область меньших энергий.

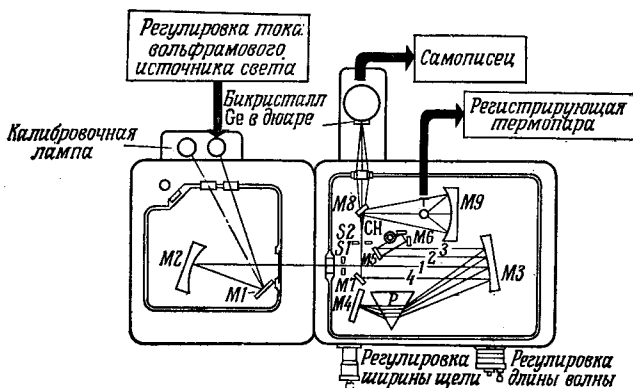
Данные этих измерений частично были подтверждены более поздними экспериментами на бикристаллах, в которых также были найдены уровни 1,3 и 1,6 мкм, но без дополнительной тонкой структуры в длинноволновой части кривой фотоответа [4].

Матаре, Кронемайер и Бобьен [5] провели ряд измерений по исследованию роли напряжения смещения на бикристаллах, выращенных при угле  $\theta = 20^\circ$ . На фиг. 10.60 показана схема установки для таких измерений. Предварительное сравнительное изучение прозрачности бикристаллов и монокристаллов одного и того же материала не обнаружили какого-либо различия их свойств. В этом исследовании изучалось прежде всего а) расширение спектральной области фотоответа бикристалла в сторону больших и малых энергий фотонов по сравнению с монокристаллами, б) изменение фотоответа в зависимости от температуры и в) изменение фотоответа в зависимости от приложенного напряжения смещения.

Исследование фотопроводимости (с омическими индиевыми контактами к границе зерен) позволило обнаружить существен-

ное различие между свойствами дислокационной плоскости и свойствами обычного  $p-n$ -перехода (фиг. 10.61). Хотя главный максимум кривой фотопроводимости остается в точке, характерной для германия (0,7—0,8 эВ), ее спад при малых энергиях фотонов сильно отличается от кривой для монокристалла. При энергиях 0,65 и 0,42 эВ наблюдаются пороги. Подобное поведение на пластически изогнутых образцах германия было замечено Галацки и др. [6].

Изменение фотоответа бикристалла в зависимости от температуры при наличии напряжения смещения ясно видно на фиг.



Фиг. 10.60. Общая схема измерений фотоответа бикристаллов.

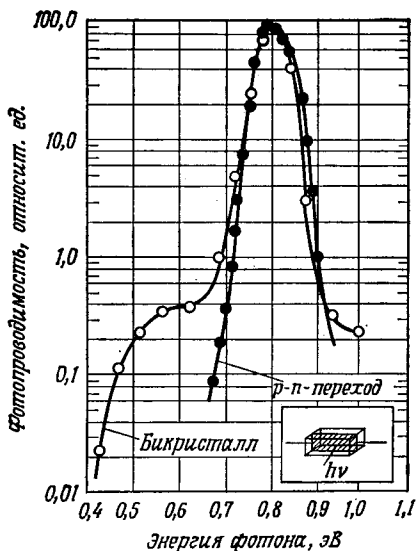
Показан путь луча в фотометре Перкин—Эльмер, модель 112.

10.62. Кривая фото-э. д. с. при комнатной температуре оказывается нормальной (максимум фотоответа для монокристалла германия при комнатной температуре соответствует 0,708 эВ), но кривая фото-э. д. с. при 80 К заметно перемещается в сторону длинных волн. Порог фотопроводимости остается таким же, как и при отсутствии смещения (фиг. 10.61).

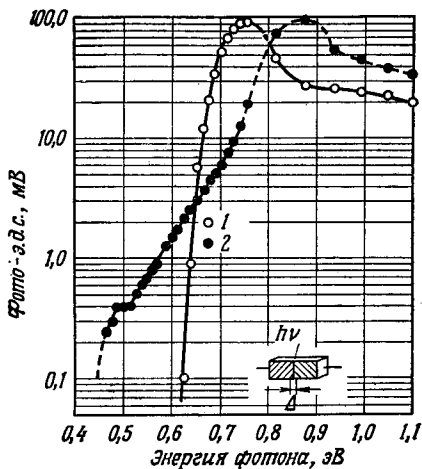
Наконец, на фиг. 10.63 показано расширение спектральной области фотоответа бикристалла, обусловленное напряжением смещения (возрастанием эффективной высоты барьера). Эта кривая соответствует температуре 80 К. Отсюда можно заключить, что эффективность потенциала смещения более резко выражена при низких температурах.

На фиг. 10.63 видно, что расширение области фотоответа, обусловленное напряжением смещения (составляющим менее 1 В), проявляется как в коротковолновой, так и в длинноволновой частях спектра. В коротковолновой части были найдены пороги при 0,85 и 1,22 эВ при комнатной температуре (0,95 и 1,32 эВ при 80 К) [7].





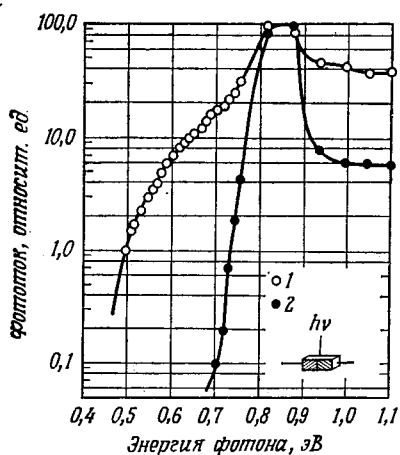
Фиг. 10.61. Зависимость фотопроводимости от энергии фотона для бикристалла германия и  $p-n$ -перехода (при температуре жидкого азота).



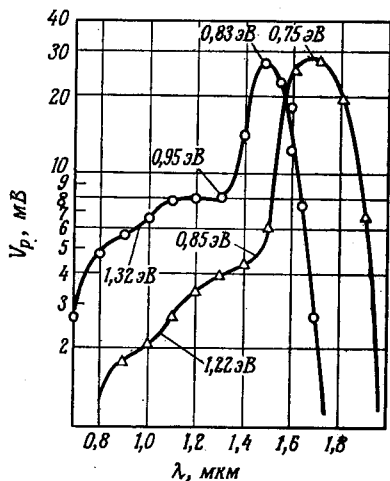
Фиг. 10.62. Зависимость фото-э. д. с. от энергии фотона для бикристалла при внешнем напряжении смещения.

1 — при комнатной температуре, 2 — при температуре жидкого азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

На фиг. 10.64 показана кривая фотонапряжения, измеренная в области длин волн 0,8—1,8 мкм. Во всех случаях максимальное значение соответствует энергии фотонов, излучаемых при переходе зона — зона при данной температуре. Дислокации вносят добавочные уровни, которые в таких согласованных структурах, как граница зерен, способствуют уширению области высокой спектральной чувствительности. Важно правильно прокали-



Фиг. 10.63. Спектральная кривая фотоответа бикристалла при температуре жидкого азота. 1—при наличии смещения, 2—без смещения.



Фиг. 10.64. Зависимость фотоответа бикристалла от длины волны света.  $\Delta$ —при температуре 300 К,  $\circ$ —при 77 К.

бровать спектрометр для одинаковых потоков падающей энергии, чтобы избежать таких результатов, как уменьшение фотонапряжения при приближении к краю полосы фундаментального поглощения, что может приводить к ошибкам [8].

Делались попытки объяснить наблюдаемое расширение спектральной области фотоответа для бикристаллов. Очевидно, эти объяснения должны существенно отличаться для областей выше и ниже пика фундаментального поглощения. Чтобы объяснить многие особенности спектральной кривой, которые указывают на межзонные и внутризонные переходы, необходимо более детальное рассмотрение зонной структуры границы зерен.

Для длинноволновой области этот результат был известен из измерений фотоответа  $p-n$ -переходов, когда применяется легирование двумя примесями ( $Zn-As$  или  $Zn-Sb$ ) [9]. Такие примеси, как медь и золото или случайно расположенные дислокации, также расширяют область фотоответа. То обстоятельство,

что в большинстве процессов диффузии и сплавления контактов образуется значительное число дислокаций, объясняет, почему большинство детекторов на основе  $p$ - $n$ -переходов работает в широком диапазоне частот, даже если исходный материал не содержал дислокаций. Если медь вводит несколько межзонных уровней (один на 0,26 эВ ниже дна зоны проводимости и два на 0,33 и 0,04 эВ выше вершины валентной зоны), то дислокации в дополнение к уровню 0,42 эВ, расположенному вблизи середины валентной зоны, вводят ряд акцепторных уровней (§ 5 данной главы).

Расширение спектральной области фотоответа бикристаллов, вызванное напряжением смещения (это относится как к длинноволновой, так и к коротковолновой частям кривой), может быть объяснено увеличением плотности электронов на дислокационных уровнях. Приращение фотонапряжения определяется выражением

$$\Delta V_p = \frac{kT}{e} \ln \frac{\delta n_e(q)}{\delta V_e}, \quad (10.172)$$

где  $\delta n_e(q)$  — изменение плотности зарядов на дислокационных уровнях,  $\delta V_e$  — изменение внешнего напряжения.

Как нам известно из проведенного рассмотрения изменения числа зарядов на границе зерен в зависимости от приложенного внешнего напряжения [выражение (10.76)], действительную плотность зарядов можно представить в виде

$$n_e(q) \sim \frac{2n_{e0}}{q_0 \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]} \left[ V_2^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) - V_1^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) \right]. \quad (10.173)$$

Можно найти производную  $\partial n_e(q)/\partial V_e$ , которая определяет скорость изменения  $n_e(q)$  при изменении внешнего поля. Положим  $V_1 = V_2 + V_e$ ; тогда внешнее напряжение или напряжение, обусловленное инжекцией, изменяет  $V_1$  и оставляет неизменным  $V_2$ . Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e(q)}{\partial V_e} &\sim \\ &\sim \frac{2n_{e0}}{q_0} \frac{1}{\left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]} \left\{ \left( \frac{e}{kT} - \frac{1}{2V_1} \right) V_1^{1/2} \frac{\partial V_1}{\partial V_e} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) + \right. \\ &\quad + \frac{e/\phi}{2 \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right]} \times \\ &\quad \left. \times \left[ V_1^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) - V_2^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right] \right\}. \quad (10.174) \end{aligned}$$

При  $V_1 \gg V_2$  и  $eV_e/\phi \gg 1$  получаем

$$\frac{\partial n_e(q)}{\partial V_e} \sim \frac{2n_{e0}}{q_0} \left(\frac{\phi}{eV_e}\right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ V_1^{1/2} \left(\frac{e}{kT} - \frac{1}{2V_1}\right) \exp\left(-\frac{eV_1}{kT}\right) + \frac{1}{2V_e} V_1^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right\}. \quad (10.175)$$

Принимая также, что  $V_1 \approx V_e \gg kT/e$ , приводим это выражение к виду

$$\frac{\partial n_e(q)}{\partial V_e} \sim \frac{2n_{e0}}{q_0} \left(\frac{\phi}{eV_e}\right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ V_e^{1/2} \frac{e}{kT} \exp\left(-\frac{eV_e}{kT}\right) + \frac{1}{2V_e} V_2^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_2}{kT}\right) \right\}. \quad (10.176)$$

Поскольку второй член в скобках мал ( $V_2 \gg kT/e$ ), мы можем написать

$$\frac{\partial n_e(q)}{\partial V_e} \sim \frac{2n_{e0}}{q_0} \frac{(e\phi)^{1/2}}{kT} \exp\left(-\frac{eV_e}{kT}\right). \quad (10.177)$$

Для фото-э. д. с., согласно (10.172), получаем

$$\Delta V_p \approx \frac{kT}{e} \ln \left[ \frac{2n_{e0}}{q_0} \frac{(e\phi)^{1/2}}{kT} \exp\left(-\frac{eV_e}{kT}\right) \right] \approx \quad (10.178)$$

$$\approx \frac{kT}{e} \left( \text{const} - \frac{e}{kT} V_e \right). \quad (10.179)$$

Отсюда заключаем [7], что фото-э. д. с., снимаемая с дислокационной плоскости бикристалла, линейно зависит от приложенного напряжения (в области линейности характеристик барьерного слоя, т.е. между значением  $V_e \geq kT/e$  и напряжением лавинного пробоя барьерного слоя). Такая зависимость действительно была обнаружена экспериментально (гл. 12, § 2).

Расширение области фотоответа в бикристаллах обусловлено и другими причинами. Как было указано выше, дислокационная плоскость находится под действием упругих напряжений (гл. 6). Допустим, что справедливо классическое выражение для энергии дислокационной трубки

$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_0^{\lambda} \sum_n \sigma_{xy}(x, nD) dx, \quad (10.180)$$

где  $D$  — междислокационное расстояние,  $n$  — число отдельных дислокаций,  $\sigma_{xy}$  — упругое напряжение в плоскости  $xy$ ,  $b$  — вектор Бюргерса,  $\lambda$  — предел интегрирования (размер кристалла). Используя выражение для радиального напряжения  $\sigma_r$  при обычных пределах интегрирования, можно привести выражение (10.180) к виду

$$E_{\perp} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \text{ эрг/см};$$

здесь  $\mu$  — модуль сдвига ( $\sim 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> для германия),  $\nu$  — коэффициент Пуассона ( $\sim 0,4$  для германия) и (гл. 3, § 5)

$$\ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right) \approx \ln\left(\frac{1}{10^{-7}}\right) \approx 16.$$

Вычисленное значение  $E_{\perp}$  равно  $6,4 \cdot 10^3$  эрг/см; при этом если принять, что ширина дислокационной области порядка 100 Å, то локальное поле упругих напряжений равно  $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>, а изменение ширины запрещенной зоны составляет 0,15 эВ (гл. 6, § 1).

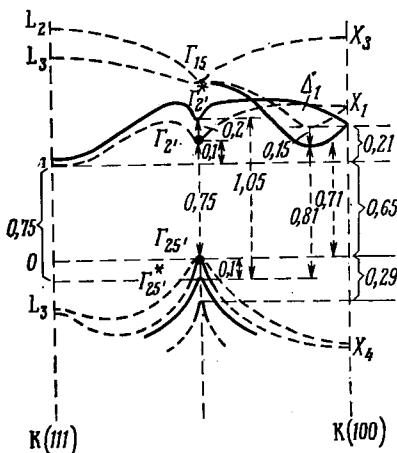
Это изменение по порядку величины совпадает с аналогичными значениями, измеренными при гидростатическом давлении. Поскольку  $16^6$  дин  $\approx 1$  кг, дислокационная область находится под напряжением  $10^5$  кг/см<sup>2</sup>. В действительности частичное перекрытие областей растяжения и сжатия уменьшает это значение вдвое, и можно из данных Пола [10] о зависимости ширины запрещенной зоны от давления оценить изменение ширины запрещенной зоны.

Фиг. 10.65. Изменение зонной структуры германия под действием упругого напряжения в бикристалле (см. текст).

Согласно этим данным, следует считать, что минимум зоны проводимости  $\Gamma_2$  при  $k=0$  перемещается вверх на 0,2 эВ, а минимум  $\Delta_1$  [100] — вниз на 0,15 эВ. Точка  $\Gamma_{25'}$  края валентной зоны также смещается вниз на 0,1 эВ (на фиг. 10.65 значения после перемещения обозначены звездочками). Для рассматриваемых значений давления значения энергии долин  $\Delta_1$  и  $L_1$  пересекаются; при этом значение  $\Delta_1$  расположено ниже  $\Gamma_{2'}$ . Что касается фотоэлектрических свойств границы зерен, то необходимо рассматривать границу зерен как суперпозицию двух зонных структур: одной, измененной давлением, и другой нормальной. При этом предполагается, что толщина нарушенного слоя границы зерен ( $\sim 100$  Å) мала по сравнению с протяженностью области пространственного заряда, определяющей перенос носителей. Это может приводить к новым значениям энергии перехода из валентной зоны в зону проводимости.

Например, энергия непрямого перехода из нормального пика валентной зоны  $\Gamma_{25'}$  в точку  $\Delta_1^*$  теперь меньше, чем энергия прямого перехода:

$$\Gamma_{25'} \rightarrow \Delta_1^* = 0,71 \text{ эВ}, \quad \Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_2 = 0,75 \text{ эВ}.$$



Переход при  $k = 0$  из сдвинутого максимума валентной зоны  $\Gamma_{25}'$  в  $\Gamma_2$  соответствует 0,85 эВ, а переход из расщепленного максимума валентной зоны (при  $k = 0$ ) в новый минимум  $\Gamma_2^*$  соответствует  $(0,29 + 0,65 + 0,3) = 1,24$  эВ. Возможны также другие переходы под действием фононов, например из  $\Gamma_{25}'$  в  $\Delta_1^*$  (0,81 эВ); они были определены в экспериментах по исследованию рекомбинационного излучения при наличии дислокаций [11].

Электрическое поле смещения также приводит к увеличению кулоновских сил отталкивания между зарядами  $q$  в ряду незаполненных связей. Эти силы добавляются к приращению сил упругих напряжений, образуемых при наложении внешнего поля смещения (§ 2 данной главы).

Поскольку электростатические силы вызывают малые изменения объема при увеличении давления, ширина запрещенной зоны увеличивается. Изменение энергии зоны проводимости при деформации объема решетки  $dV/V_0$  равно

$$dE_c = -E_{IC} \frac{dV}{V_0},$$

где  $E_{IC}$  — коэффициент изменения ширины зоны (константа потенциала деформации).

Приращение давления связано с приращением объема посредством коэффициента сжимаемости  $\chi$ :

$$\chi = -\frac{dV/V_0}{dP/P_0}.$$

Таким образом,

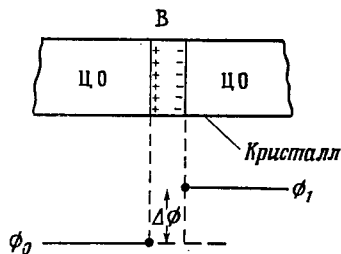
$$dE_c = +\chi \frac{dP}{P_0} E_{IC} \text{ для зоны проводимости}$$

и

$$dE_v = +\chi \frac{dP}{P_0} E_{Iv} \text{ для валентной зоны.}$$

Ранее были обнаружены аномальные фотовольтаические эффекты в полупроводниках, которые приписывали дефектам в кристаллах. На кристаллах CdTe и ZnS были измерены фото-э.д.с., превышающие значения, соответствующие ширине запрещенной зоны.

Лемпицкий [12] установил некоторую корреляцию между дефектами структуры в кристаллах ZnS и их фотовольтаическими свойствами. Точная модель еще не была определена, но был



Фиг. 10.66. Внутренний двойной слой с барьером, обусловленный поворотным двойникованием цинковой обманки [13].

сделан вывод, что «аномальные фотовольтаические эффекты связаны с беспорядком в кристаллической структуре и, вероятнее всего, с дефектами упаковки».

Бирман [13], анализируя энергетические зоны в структуре цинковой обманки и вюрцита и используя метод сильной связи (метод линейной комбинации атомных орбиталей — ЛКАО) [14], нашел, что в природных кристаллах  $ZnS$  и  $SiC$  дефекты возникают при изменениях структуры и образуют внутренние барьеры. Например, последовательность ЦО — В — ЦО (цинковая обманка — вюрцит — цинковая обманка) имеет барьер на грани вюрцита, обусловленный расщеплением  $\Gamma_4$  на состояния  $\Gamma_5$  и  $\Gamma_1$ . Согласно Бирману, следует учитывать также влияние внутренних деформаций и разрывов потенциала.

Например, Бирман получил зонную картину вращательного двойникового цинковой обманки, которое вызывает появление тонкого слоя вюрцита и двойного заряженного слоя на границах двойников (фиг. 10.66). Здесь скачок потенциала на границах между этими структурами вызывает эффекты, подобные рассматриваемым для дислокационных плоскостей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Weinreich O. A., Mataré H. F., Reed B.*, Electrical and Photoelectrical Properties of Grain Boundary Layers в книге *Solid State Physics in Electronics and Telecommunications*, Academic, New York, 1960, vol. 1, part 1, p. 97.
2. *Mueller R. K.*, Journ. Appl. Phys., **30** (7), 1004 (1959).
3. *Lindemann W. W., Mueller R. K.*, Journ. Appl. Phys., **31** (10), 1746 (1960).
4. *Schell H. A.*, Germanium Grain Boundary Photocell в книге *Colloque International sur les Dispositifs à Semiconducteurs*, Chiron, Paris, 1961, vol. 1, 643; *Mataré H. F.*, Intern. Elektron. Rundschau, **15**, 207 (1961).
5. *Mataré H. F., Cronmeyer D. C., Beaubien M. W.*, Solid State Electronics, **7**, 583 (1964).
6. *Galacki Z., Figielski T., Jastrzebska M.*, Phys. Status Solidi, **11**, K35 (1965).
7. *Mataré H. F., Cho K. S.*, Journ. Appl. Phys., **36** (11), 3427 (1965).
8. *Miles M. H.*, Journ. Appl. Phys., **40** (7), 2720 (1969).
9. *Burstein E., Picus G., Sclar N.*, Optical and Photoconductive Properties of Silicon and Germanium в книге *Photoconductivity Conference Report*, Wiley, New York, 1956, p. 253.
10. *Paige E. G. S.*, The Electrical Conductivity of Germanium в книге *Progress in Semiconductors* (eds. A. F. Gibson and R. E. Burgess), Wiley, New York, 1964, vol. 8, p. 155.
11. *Muss D. R.*, Journ. Appl. Phys., **35** (12), 3529 (1964).
12. *Lempicki A.*, Phys. Rev., **113** (5), 1204 (1959).
13. *Birman J. L.*, Phys. Rev., **115** (6), 1493 (1959).
- 14\*. *Дж. Слэтер*, Электронная структура молекул, изд-во «Мир», М., 1965, стр. 38,

§ 1. Пластическая деформация

В модели Бюргерса мы определяем отрезок, замыкающий контур, окружающий дислокацию и расположенный в ненарушенной решетке, как вектор Бюргерса  $\mathbf{b}$ . Произведение вектора Бюргерса на радиус кривизны кристалла, изогнутого под действием упругого напряжения, пропорционально междислокационному расстоянию. Другими словами, плотность дислокаций обратно пропорциональна произведению вектора Бюргерса на радиус кривизны:

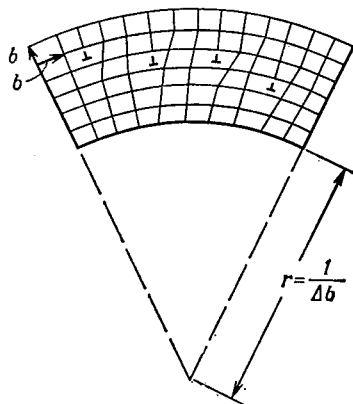
$$\Delta = \frac{1}{r \cdot b} \quad (11.1)$$

(фиг. 11.1). Если плоскость скольжения расположена под углом  $\phi$  к нейтральной плоскости кристаллической пластинки, то

$$\Delta = \frac{1}{rb \cos \phi}. \quad (11.2)$$

Например, такой изгиб может быть осуществлен в германии, нагретом до температуры 500—600 °С, при которой он легко деформируется. Если радиус кривизны  $r$  велик по сравнению с толщиной пластинки, то равномерное напряжение сдвига изгибает пластинку в виде дуги окружности; при этом образуется система дислокаций.

Фогель [1] рассмотрел изгиб такого кристалла, ориентированного в плоскости скольжения  $(\bar{1}\bar{1}1)$ , наклоненной под углом 42° к нейтральной плоскости, причем направление скольжения  $[110]$  составляет с нейтральной осью также угол 42°. В результате такого изгиба образуется только одна система плоскостей скольжения и дислокаций, параллельных оси изгиба  $[\bar{1}12]$ . Вычисленные и наблюдаемые плотности дислокаций находились в



Фиг. 11.1. Краевые дислокации, образовавшиеся при изгибе в простой кубической решетке.

$b$ —вектор Бюргерса,  $r$ —радиус кривизны плоскости скольжения,  $\Delta$ —плотность краевых дислокаций.



хорошем согласии, если учесть неопределенность числа дислокаций, найденного по ямкам травления, и возможность полигонизации, обусловленной переползанием дислокаций в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения [2].

Подобные дислокации образуются при пластической деформации кручения при высоких температурах (850°C для германия и 1180°C для кремния). При этом в большом количестве образуются винтовые дислокации, но для больших углов кручения (90° на 1 см для германия и 30° на 1 см для кремния) возможно образование нарушенных связей. Между теоретическим значением плотности дислокации и числом сосчитанных дислокаций не было установлено корреляции [3].

Пластическая деформация германия при сжатии также вызывает увеличение плотности дислокаций с возрастанием деформации, а также появление линий скольжения и полигонизации [4]. При больших значениях деформации образуются домены, которые представляют собой кристаллографически разориентированные области. Это приводит к появлению малоугловых границ. Было найдено также, что низкотемпературная деформация (при 525°C) образует большее число активных дислокаций (большую плотность акцепторов), чем деформация при высоких температурах (при 725°C) [5]. Это обусловлено тем, что при высоких температурах отжиг может нейтрализовать часть образующихся свободных связей, так же как термообработка залечивает дефекты в деформированном кристалле.

В кремнии первоначальная плотность дислокаций после деформации немного больше, чем вычисленная. Патель [6] показал, что путем длительного отжига изогнутого кристалла при температуре 1300°C можно получить значительно лучшее согласие.

Такое расхождение указывает на различие между германием и кремнием. Имеется много указаний на то, что решетка кремния более податлива, чем решетка германия (двойникование, гл. 3, § 4), и, следовательно, легче поддается деформации, образуя скопления дислокаций. Такие скопления дислокаций вызывают вторичное скольжение, которое может приводить к появлению дислокационных петель, содержащих высокую плотность так называемых «дислокаций леса» [7].

Дальнейший отжиг эффективно способствует рассасыванию групп дислокаций высокой энергии.

Изучение дислокаций, создаваемых пластической деформацией, позволило получить значительную информацию об общих свойствах материалов. Однако такой метод не удобен для получения определенных и локализованных рядов дислокаций, когда необходимо исследовать их электрические свойства. Создание модели дислокаций и установление корреляции между степенью

деформации и плотностью дислокаций сыграли весьма полезную роль, например при оценке свойств тонких пленок, полученных методом гетероэпитаксии, где образуются локальные упругие напряжения вследствие различия коэффициентов теплового расширения подложки и пленки (гл. 13).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Vogel F. L., Jr., Journ. Metals, 946 (August 1956).
2. Vogel F. L., Jr., Acta Metallurgica, 3, 95 (1955).
3. Greiner E. S., Transactions AIME, Journ. Metals, 203 (January 1955).
4. Patel J. R., Alexander B. H., Acta Metallurgica, 4, 385 (1956).
5. Greiner E. S. P., Breidt P., Hobstetter J. N., Ellis W. C., Transactions AIME, Journ. Metals, 813 (July 1957).
6. Patel J. R., Journ. Appl. Phys., 29 (2), 170 (1958).
7. Mitchell T. E., Phil. Mag., 10, 301 (1964).

## § 2. Выращивание бикристаллов методом двойной затравки

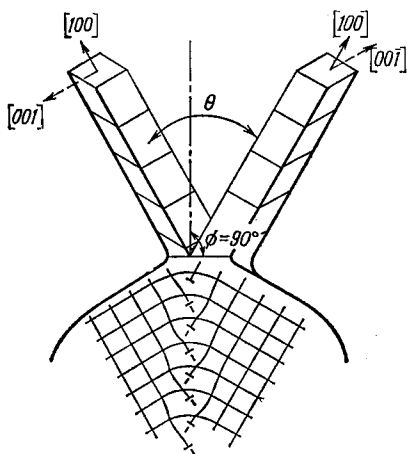
Первое упоминание о целенаправленном использовании бикристаллов было сделано в работах Смолуховского и др. [1], которые изучали процессы диффузии по границам зерен в кристаллах меди. Твит [2] для своей работы по исследованию границ зерен вырастил неконтролируемые ориентированные бикристаллы, а Матаре и Вегенер [3] дали описание прецизионных методов выращивания бикристаллов с контролируемой границей зерен, что способствовало развитию изучения этих структур.

Имеются многочисленные способы выращивания кристаллов с границами зерен посредством двойной затравки. Оказалось существенным сохранение в процессе роста средних углов наклона (разориентации), т. е. углов наклона от нескольких градусов до максимального угла  $25^\circ$ . Для углов разориентации меньше  $1^\circ$  на границе не возникает перекрытия областей сжатия и растяжения, достаточного для стабилизации межзеренной границы (гл. 6, § 2), и образуются линейризованные границы. Для углов разориентации больше  $25^\circ$  микротрещины нарушают когерентность. Следовательно, затравка бикристалла должна иметь угол разориентации  $20 < 25^\circ$  (фиг. 11.2).

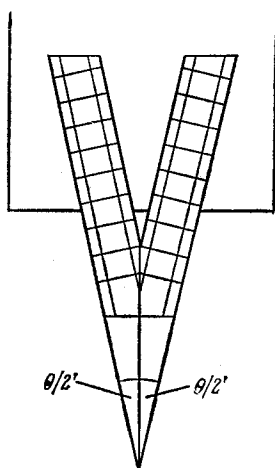
В основном имеются два типа границ зерен, которые могут быть образованы посредством изменения только одного параметра двух параллельных решеток. В одном случае граница зерен образует прямой угол с плоскостью, содержащей переменный параметр  $\theta$ ; в другом граница зерен лежит в плоскости переменного параметра  $t$ , который является углом кручения или отклонения оси кристалла затравки (например, оси [100]) от направления, перпендикулярного плоскости границы зерен. Это соответствует отклонению в направлении [100] (фиг. 11.2). Это два

предельных случая, между которыми существует ряд промежуточных с большими или меньшими расстояниями между нарушенными связями в зависимости от наличия дислокаций кручения или винтовых дислокаций.

Затравочные устройства, используемые для выращивания кристаллов с границами наклона, имеют разнообразные формы. На фиг. 11.3 показана основная схема таких устройств. Каждая



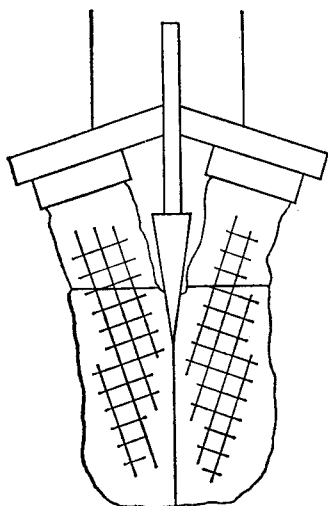
Фиг. 11.2. Схема двойной затравки и выращенного бикристалла.



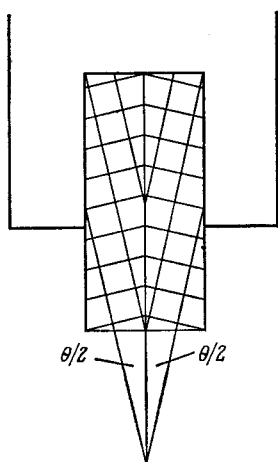
Фиг. 11.3. Держатель двойной затравки бикристалла.

затравка вырезана вдоль главного кристаллографического направления таким образом, что угол  $\theta$  между гранями затравки определяет также угол между направлениями решеток монокристаллов. Для каждого угла  $\theta$  требуется новый держатель для крепления затравок. Для изменения угла наклона был использован клинообразный держатель (фиг. 11.4). В этом случае необходимо тщательно проверять ориентацию кристалла-затравки относительно оси. Если держатель затравок допускает регулировку винтом, то точная настройка производится на рентгеновском гониометре. Наиболее удобная форма двойной затравки образуется при разрезе монокристаллического слитка под заданным углом наклона  $\theta/2$  относительно оси  $[100]$  с последующим разворотом одной затравки по отношению к другой и их стыковкой (фиг. 11.5). В этом случае используется стандартный держатель затравок и нет необходимости в точной регулировке и сложном механическом устройстве держателя, так как точная ориентация осуществляется при резке и стыковке двойной затравки.

Следует указать здесь, что выбор наклона относительно направления  $\langle 001 \rangle$  для затравки с ориентацией  $[100]$  был сделан после многочисленных исследований бикристаллов. Результат этих исследований, выраженный в простой форме, состоит в том, что все другие ориентации приводят к барьерным слоям, которые выражены менее четко, а число свободных связей не так велико, как в оптимальном случае (винтовые дислокации и



Фиг. 11.4. Держатель двойной затравки с конусом.



Фиг. 11.5. Изготовленная и собранная затравка бикристалла.

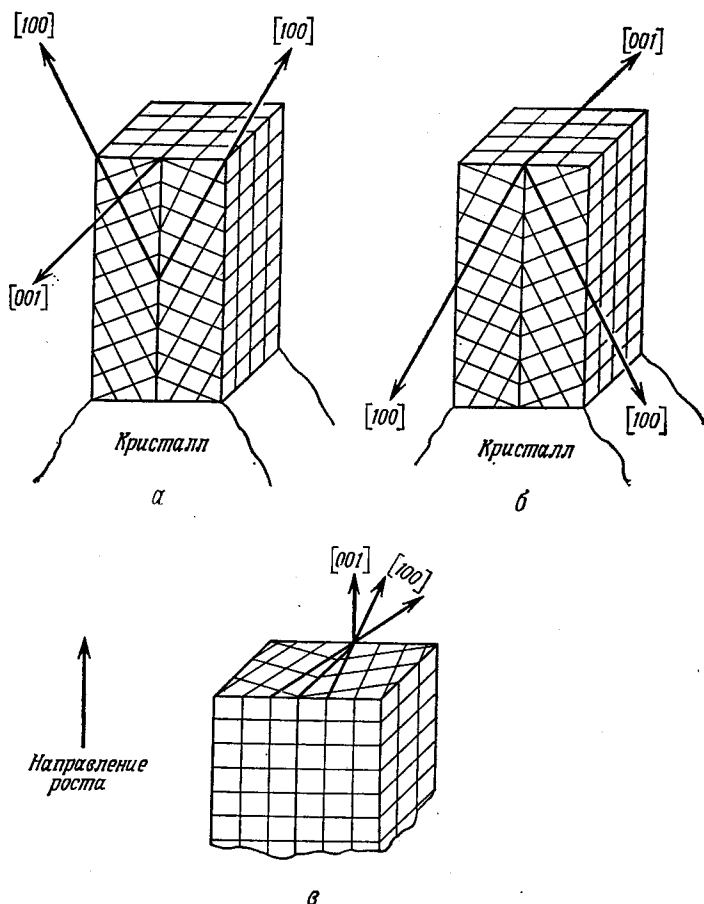
двойники). Изучение влияния ориентаций решетки затравок относительно направления вытягивания (фиг. 11.6) показало, что между различными случаями ориентации нет существенной разницы.

Затравка бикристалла в держателе показана на фиг. 11.7. При помощи винтов составная затравка прижимается к одной тщательно обработанной поверхности держателя, которая задает направление составной затравки. На фиг. 11.7 показана затравка с частью вытянутого бикристалла. На верхнем торце кристалла видна граница зерен.

В результате правильного проведения процесса выращивания (лучше всего методом Чохральского с плавающим тиглем) [4] образуется прямолинейная граница, проходящая через весь слиток (фиг. 11.8). Вследствие исключительной стабильности среднеугловых границ может быть выращено большое число границ зерен в одном образце, если использовать многокристальную затравку, в которой соседние кристаллы разориентированы на

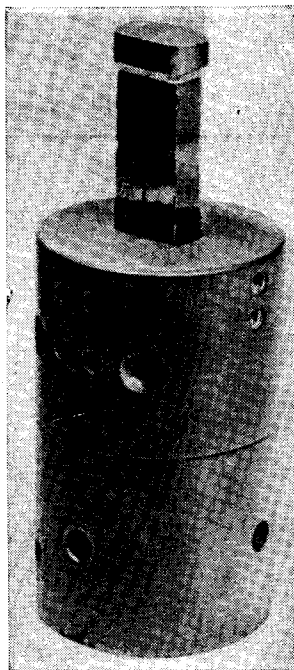
20°. Результат такой операции вытягивания с восемью затравками и семью границами зерен показан на фиг. 11.9. Контроль температуры в процессе выращивания, очевидно, крайне критичен, когда различные участки кристалла имеют разную скорость роста. Малые отклонения имеют место вблизи периферии кристалла, но в его центральной части можно вырезать большое число хороших бикристаллов.

Ориентация бикристалла производится в несколько стадий. Сначала, снимая лауэграммы, устанавливают монокристалл так, чтобы одна из плоскостей  $\{100\}$  была параллельна пучку

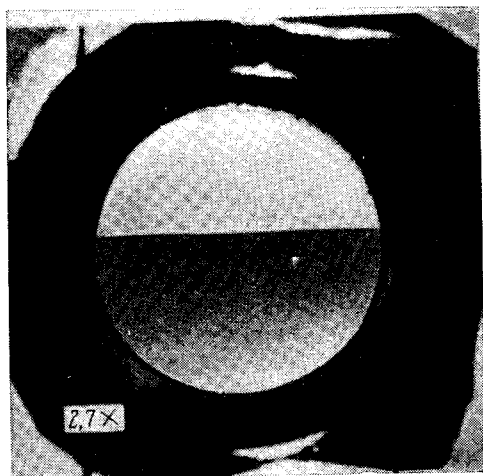


Фиг. 11.6. Три различных расположения затравки бикристалла.

*а* и *б* — ось наклона перпендикулярна направлению роста, *в* — ось наклона параллельна направлению роста.

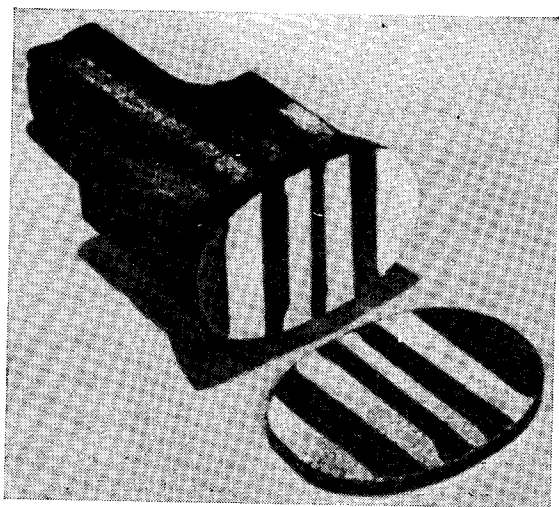


Фиг. 11.7. Держатель затравки бикристалла (графит) и затравка с начальной частью вытягиваемого кристалла.



Фиг. 11.8. Вид поверхности бикристалла германия  $[100] - \theta_1 - [100]$ ,  $\theta_1 = 20^\circ$ .

рентгеновских лучей и перпендикулярна следу. Затем гониометр переносят на станок для резки и кристалл разрезают на тонкие пластины. Далее каждая пластина снова ориентируется посредством рентгеновских лучей. Теперь пластину ориентируют так, чтобы плоскость (010) была параллельна пучку рентгеновских лучей, а линия пересечения плоскости предыдущего разреза и



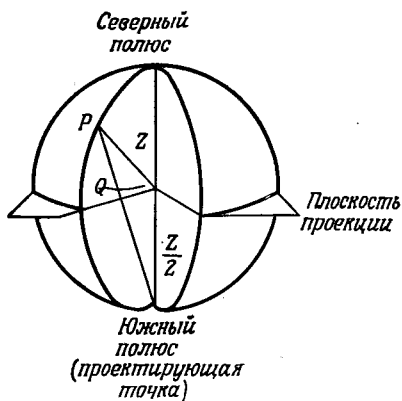
Фиг. 11.9. Мультикристалл, выращенный из восьми монокристаллических затравок (семь границ зерен с одинаковым углом наклона  $\theta_1$ ).

новой плоскости разреза была также параллельна пучку рентгеновских лучей. Гониометр затем снова переносят на станок для резки и пластинку разрезают на штабики с квадратным сечением.

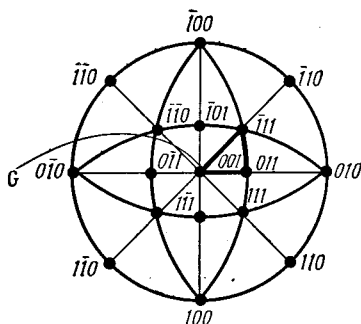
Относительное положение границы бикристалла определяют три угла: угол наклона  $\theta$ , угол поворота  $r$  и угол кручения затравки  $t$ . Если мы хотим обеспечить преобладающее влияние ненасыщенных связей границы зерен, то для устранения спаривания связей необходимо уменьшить до минимума углы  $r$  и  $t$ . Это требует точной ориентации затравочного кристалла. Плоскость границ зерен, определенная углами  $\theta$ ,  $r$  и  $t$ , имеет еще две возможные степени свободы, так как она может располагаться различным образом относительно плоскости роста (угол  $\phi$ ). Мы рассматриваем только симметричный случай, когда заданный наклон сохраняется в бикристалле,  $\phi = 90^\circ$  (фиг. 11.2). Угол  $r$ , определенный относительно кристаллографических осей, есть угол между направлениями  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 001 \rangle$  в плоскости  $(100)$ ;

$\theta$  — угол наклона между двумя направлениями  $\langle 100 \rangle$  в плоскости  $(001)$ , а  $t$  — угол между первоначальным направлением  $\langle 100 \rangle$  и проекцией второго направления  $\langle 100 \rangle$  на плоскость  $(010)$ .

Помимо знания ориентации двух кристаллических решеток, граница зерен между двумя взаимно наклоненными кристаллами требует дополнительного определения. Поскольку в идеальном случае граница зерен представляет собой плоскость, для



Фиг. 11.10. Стереографическая проекция плоскости кристалла на изображающую сферу в точке  $P$ .  $P$  — сферическая проекция некоторой точки кристалла,  $Q$  — соответствующая ей точка стереографической проекции.



Фиг. 11.11. Проекция кубического кристалла с гранями куба, параллельными плоскости проекции.

Направление  $[001]$  параллельно нормали к границе зерен  $G$  (см. текст).

полного ее определения необходимо задать только два угла. Один угол  $b$  лежит в той же плоскости, что и  $\theta$ , и должен быть равен  $\theta/2$ ; другой угол  $g$ , связанный с  $r$ , должен быть равным нулю.

В общем случае, чтобы однозначно связать свойства границы зерен с соответствующими характеристиками решеток двух кристаллических затравок, необходимо задать семь углов.

Ориентация бикристалла может быть представлена в обычной стереографической проекции [5], если ввести следующие ограничения. Обе монокристаллические компоненты расположены симметрично относительно границы зерен, а угол кручения  $t$  равен нулю. Тогда если за плоскость проекции принять плоскость границы зерен (фиг. 11.10), то полюс плоскости является центром стереографической проекции. Верхняя полу-сфера может быть использована для описания ориентации монокристаллической компоненты бикристалла.



Когда эта компонента поворачивается, чтобы определить ориентацию ее решетки относительно границы зерен (углы  $\theta$  и  $r$ ), полюс границы зерен перемещается в треугольнике стандартной проекции для кубической системы. Это наводит на мысль, что любые свойства бикристалла могут быть отражены в этом треугольнике и все возможные ориентации (с указанными выше ограничениями) ограничены этим треугольником. Такая ситуация показана на фиг. 11.11. Здесь предполагается, что кристалл, расположенный в центре проекции, имеет грань куба, параллельную плоскости проекции. Все возможные ориентации представлены 24 сферическими треугольниками (например,  $[001]$ ,  $[011]$ ,  $[\bar{1}11]$ ). Направление  $\langle 001 \rangle$  параллельно нормали к границе зерен  $G$ . Увеличение угла  $\theta$  вызывает отклонение полюса  $G$  в направлении  $\langle 100 \rangle$ .

### Ориентация бикристалла

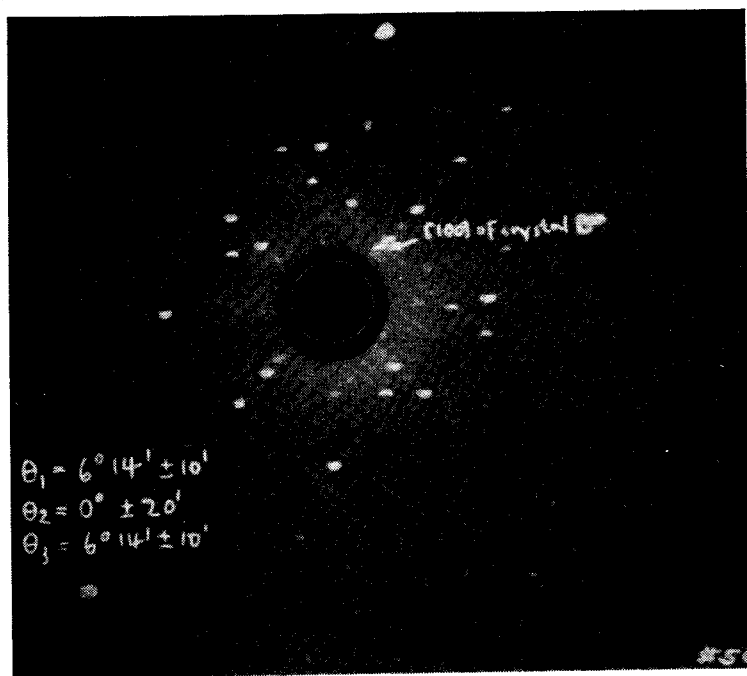
Для измерения пяти параметров (или семи, когда существенна плоскость разреза), необходимых для определения ориентации бикристалла, может быть использована методика лауэграмм обратного отражения. Пучок рентгеновских лучей, направленный на границу зерен таким образом, что он отражается от одного кристалла, образует на пленке лауэграмму. Часть лучей, отраженная от другого кристалла, образует на той же пленке вторую лауэграмму, смещенную относительно первой. Точки отраженных лучей, принадлежащие одной части бикристалла, могут быть легко идентифицированы по их форме. Форма пятен лауэграммы зависит от геометрических условий [5]. В данном случае граница зерен рассекает круглые пятна на отдельные половинки.

На фиг. 11.12 показана лауэграмма бикристалла кремния (угол наклона  $\theta_1 = 6^\circ 14' \pm 10'$ , угол поворота  $\theta_2 = 0^\circ \pm 20'$  и угол кручения  $\theta_3 = 6^\circ 14' \pm 10'$ ). Пятна, соответствующие кристаллу  $A$ , представляют собой полуокружности, обращенные вниз, а пятна, соответствующие кристаллу  $B$ , — полуокружности, обращенные вверх.

На фиг. 11.13 показано вычисление отдельных углов. На фиг. 11.13, *a* показаны три главных угла ориентации границы при  $\phi = 90^\circ$  и условия отражения пучка  $x$ , падающего на границу. Отношение расстояния данной точки от центра пучка к расстоянию до экрана дает тангенс угла  $\theta_1$  (фиг. 11.13, *б*). Угол  $\theta_2$  непосредственно получается из наклона двух линий, связывающих точки равного отражения, а угол  $\theta_3$  — из вертикального расстояния пятен лауэграммы от центрального пятна (фиг. 11.13, *в*) (см. также [9]).

Если ориентация границы зерен такова, что  $\phi \neq 90^\circ$ , то один из углов  $g$  и  $b$  может быть определен путем измерения угла

между прямой линией, ограничивающей пятно Лауэ в центре снимка, и соответствующим направлением отсчета. Второй угол не может быть так просто определен из того же снимка. Поэтому необходимо сделать второй снимок под прямым углом



Фиг. 11.12. Лауэграмма бикристалла кремния.

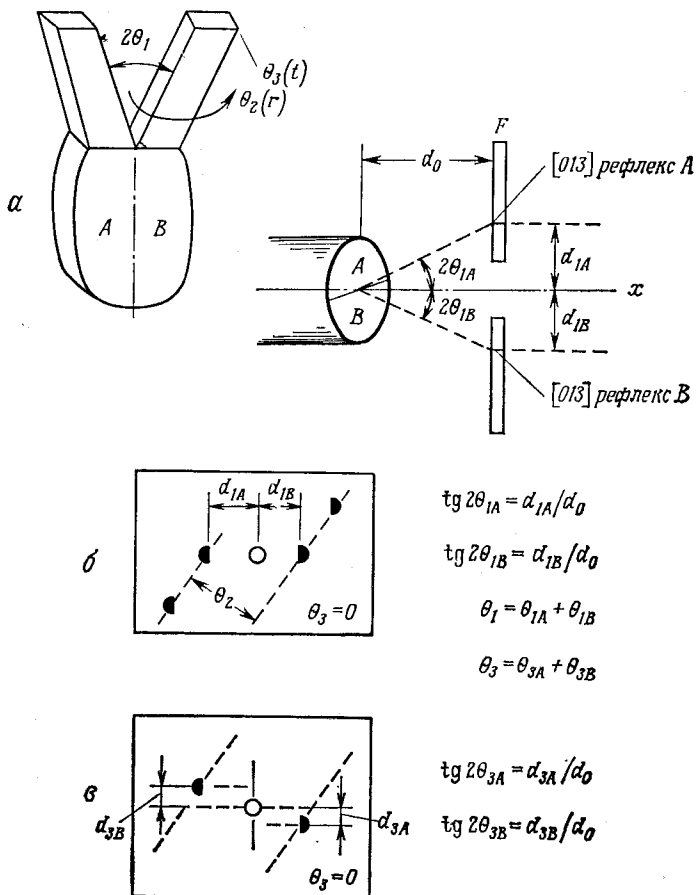
Угол наклона  $\theta_1 = 6^\circ 14' \pm 10'$ , угол поворота  $\theta_2 = 0^\circ \pm 20'$ , угол кручения  $\theta_3 = 6^\circ 14' \pm 10'$ .

к предшествующему направлению. Такая процедура сохраняется во всех измерениях, только в этом случае второй угол границы зерен является параметром.

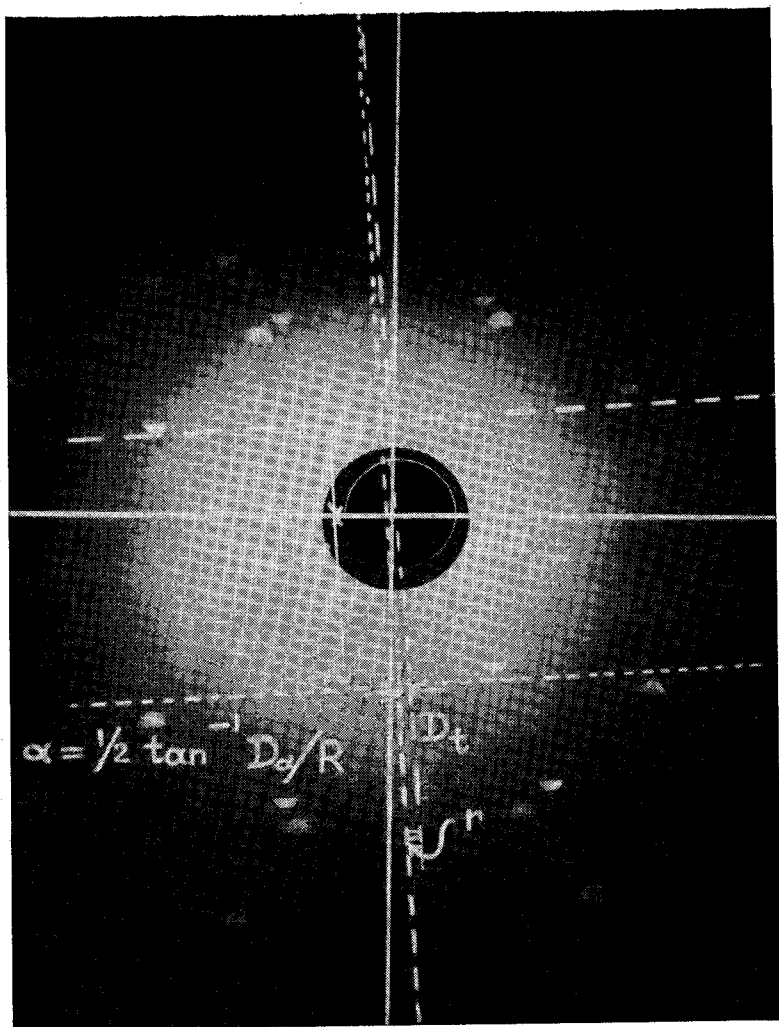
При измерениях сама граница зерен может быть использована как начальная плоскость отсчета. Практически, по-видимому, удобнее всего ориентировать плоскость границы зерен таким образом, чтобы ее нормаль являлась независимой осью вращения укрепленного кристалла и чтобы пучок рентгеновских лучей лежал в этой плоскости. Экспериментально это может быть достигнуто следующим способом. Ось телескопа совмещают с направлением пучка рентгеновских лучей, а затем границу зерен устанавливают на гониометре таким образом, чтобы

полный поворот бикристалла не вызывал какого-либо отклонения линии границы зерен от креста нитей телескопа. При таком расположении требуется лишь один снимок для определения значений всех пяти параметров:  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,  $g$  и  $b$ .

Наконец, необходимо фиксировать действительную ориентацию плоскости разреза относительно решетки кристалла или границы зерен. Это легче всего осуществить при зеркальной полировке поверхности. Для контроля совпадения нормали к полированной плоскости с направлением пучка рентгеновских лучей можно использовать отражение светового пучка. В этих условиях лауэграмма позволяет определить углы между нормалью



Фиг. 11.13. Схема затравки бикристалла (а) и определение углов ориентации по лауэграмме в отраженном свете (б и в).



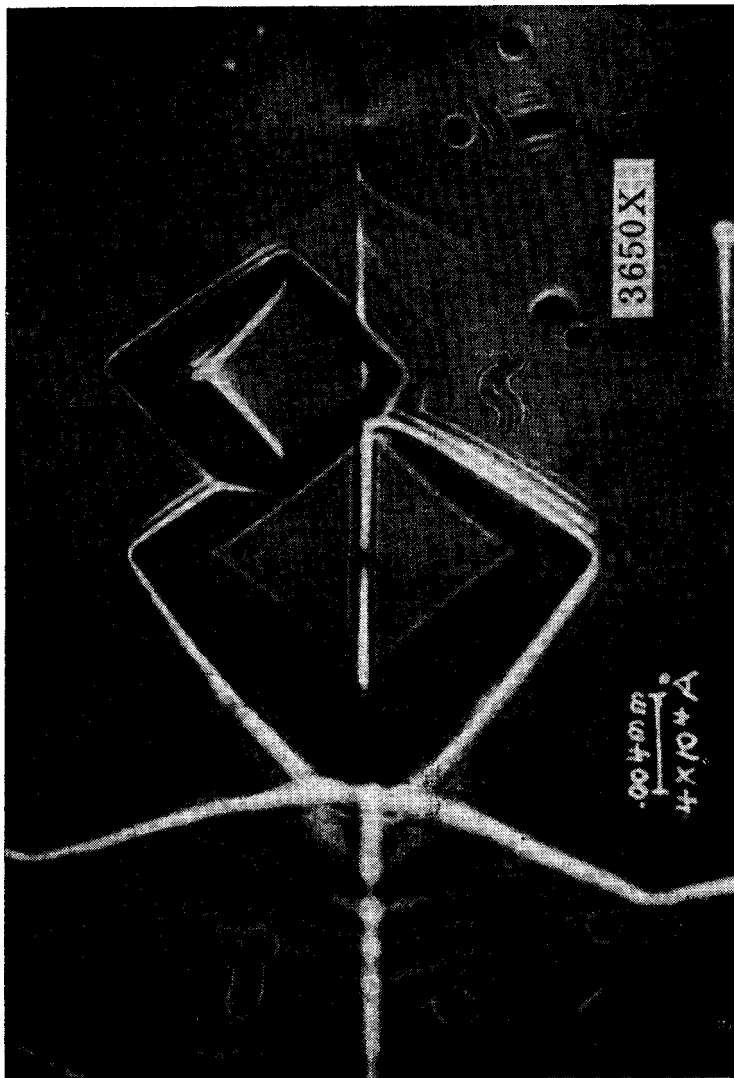
Фиг. 11.14. Анализ лауэграммы бикристалла.

Угол наклона  $\theta_1$  и угол кручения  $\theta_2$  можно получить из соотношений:

$$\underbrace{\text{tg } 2\theta_{1A} = \left[ \frac{D_t}{R} \right]_A}_{\text{наклон}}, \quad \underbrace{\text{tg } 2\theta_{3A} = \left[ \frac{D_t}{R} \right]_A}_{\text{кручение}},$$

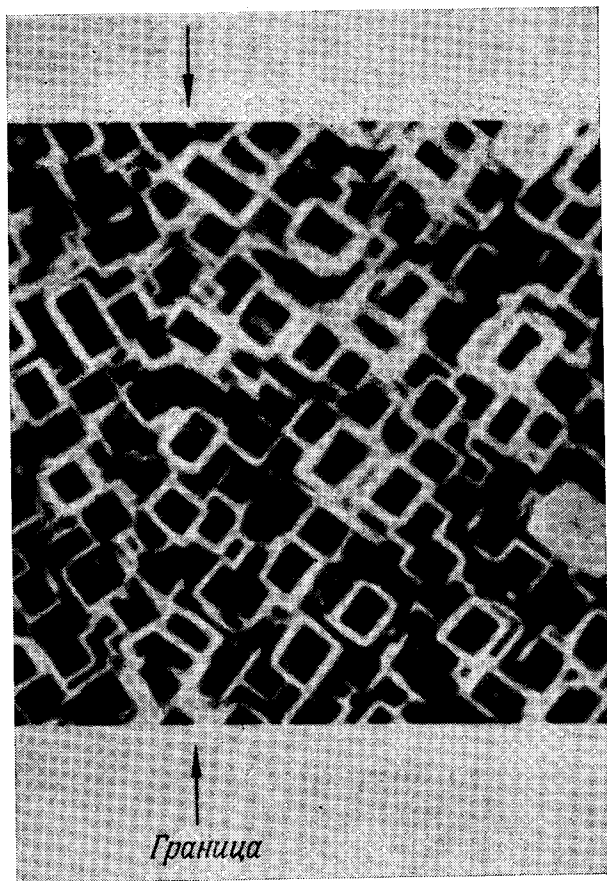
$$\underbrace{\text{tg } 2\theta_{1B} = \left[ \frac{D_t}{R} \right]_B}_{\text{наклон}}, \quad \underbrace{\text{tg } 2\theta_{3B} = \left[ \frac{D_t}{R} \right]_B}_{\text{кручение}}.$$

Угол поворота  $\theta_2 = r$ ;  $R$  — расстояние от поверхности бикристалла до фотопластины.



Фиг. 11.15. Типичная картина фигур травления, пересекаемая и границей зерен. Снимок получен при помощи масляного иммерсионного микроскопа (3650X).

к этой плоскости и двумя wybranными кристаллографическими направлениями в одной из монокристаллических компонент бикристалла. Затем эти значения пересчитываются по отношению



Фиг. 11.16. Снимок травленной поверхности бикристалла ( $\theta_1 = 20^\circ$ ), полученный методом темного поля. (Стрелки указывают положение границы зерен.)

к первоначально выбранной системе отсчета. На фиг. 11.14 показан пример анализа углов разориентации на реальной лауэграмме.

Точность первоначально проведенной ориентации бикристалла может быть легко проверена для каждой вырезанной пластинки с использованием отражения света точечного источника (предпочтительно лазера). Различия в ориентации малых кристаллитов,

обнаруживаемое на фигурах травления, соответствуют ориентациям затравочного составного кристалла (фиг. 11.15). Микрофотография с затемненным полем также четко выявляет угол наклона между отдельными кристаллитами (фиг. 11.16).

Такие же методы применимы и при выращивании бикристаллов соединений  $A^{III}B^V$ . Например, Мюллер и др. [8] изучали бикристаллы InSb, выращенные из затравок ориентации [111]. Однако в этом случае ненасыщенные связи могут образоваться в любой из двух подрешеток. Это приводит к двум различным видам границ зерен, основанных либо на  $\alpha$ -дислокациях (связи группы III), либо на  $\beta$ -дислокациях (связи группы V). Существенно выяснить, захватываются ли электроны дислокациями в дырочном материале. Если они захватываются (акцепторный тип), то заряды на границе будут отрицательными и образуется барьер для тока, протекающего в электронном материале. Если дислокации отдают электроны (донорный тип), то граница становится положительно заряженной и возникает резко выраженный барьер в дырочном материале.

Мюллер обнаружил совпадение результатов своих исследований границ зерен в InSb с данными работ Гатоса и др. и расхождение с результатами более ранних теоретических исследований Хольта, который предсказывал во всех случаях акцепторный характер ненасыщенных связей (табл. 11.1). Свободные

Таблица 11.1

Тип дислокаций	Окружение	Экспериментально наблюдаемый характер		Свойства, предсказанные из предложенных моделей		
		Мюллер [8]	Гатос и др. [10]	Мюллер [8]	Гатос, Левин [11]	Хольт [12]
$\alpha$	$n$	Акцептор	Акцептор	Акцептор	Акцептор	Акцептор
$\alpha$	$p$	Донор		Донор	Акцептор	Акцептор
$\beta$	$n$	?	Донор	Донор	Донор	Акцептор
$\beta$	$p$	Донор		Донор	Донор	Акцептор

связи элементов третьей группы ( $\alpha$ ) вообще являются акцепторными, а элементов пятой группы — донорными. Это соответствует известным свойствам этих атомов. Более высокая степень заполнения  $p$ -орбит в случае сурьмы указывает на донорный характер. Однако Мюллер нашел, что окружение может изменять это простое правило. Хотя, как и ожидалось, в легированных электронных кристаллах InSb  $\alpha$ -границы являются акцепторными, а  $\beta$ -границы — донорными, но оказалось, что  $\alpha$ -границы в дырочном материале донорные, несмотря на то, что здесь следовало ожидать акцепторных (согласно измерениям Га-

тоса и др.). Здесь следует учитывать, что степень легирования оказывает влияние на положение дислокационных уровней относительно уровня Ферми. Поскольку дислокационные уровни расположены близко друг от друга, они соответствуют локальной примесной зоне с конечным числом состояний  $2N$  ( $N$  — число ненасыщенных связей). Согласно Мюллеру, можно показать, что такие зоны должны содержать в  $3N/4$  (для  $\alpha$ ) и в  $5N/4$  (для  $\beta$ ) раз больше электронов, чем их имеется в состояниях валентной зоны. Следовательно, дислокации, границы или свободные поверхности с  $N$  ненасыщенными связями (содержащие  $2N$  состояний) являются нейтральными, если прилегающая зона содержит  $3N/4$  и  $5N/4$  электронов. Однако имеют ли эти структуры донорный или акцепторный характер, зависит от свободной энергии электрона в прилегающей зоне. Свободная энергия в свою очередь может превышать уровень Ферми при данных температуре и степени легирования, вследствие чего электроны переходят с дислокационных уровней в зону проводимости (донорный характер); или в другом случае электроны переходят в валентную зону и граница обнаруживает акцепторный характер. Таким образом,  $\alpha$ -граница в дырочном материале может иметь донорные свойства, если уровень Ферми расположен ниже, чем уровень, заполненный на  $3/4$  относительно валентной зоны (низкие температуры).

## ЛИТЕРАТУРА

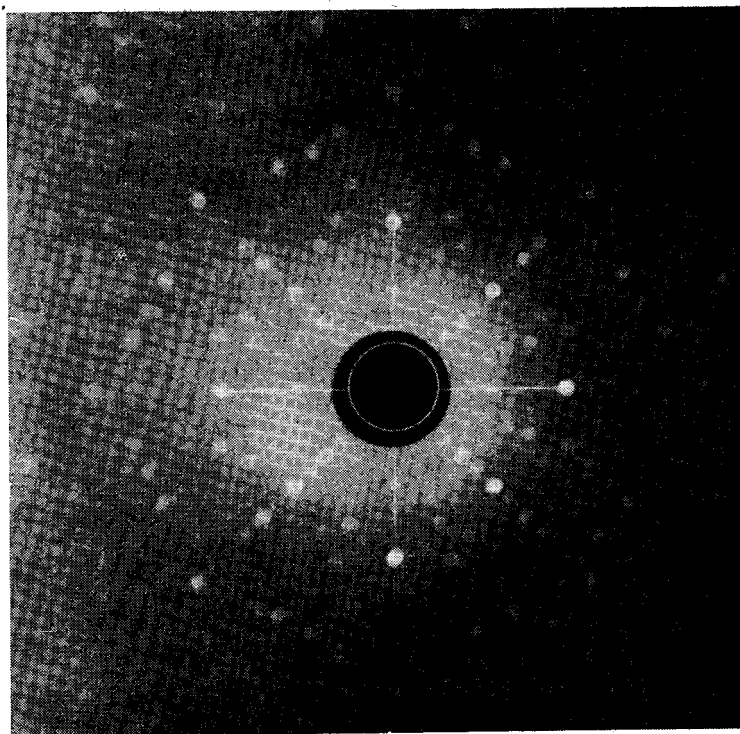
1. Couling S. R. L., Smoluchowski R., Phys. Rev., 25 (12), 1538 (1954).
2. Tweet A. G., Phys. Rev., 99 (4), 1182 (1955).
3. Mataré H. F., Wegener H. A. R., Zs. Phys., 148, 631 (1957).
4. Mataré H. F., Solid State Electronics, 5 (2), 163 (1963).
5. Barret C. S., Structure of Metals, Crystallographic Methods, Principles and Data, McGraw-Hill, New York, 1952, p. 26.
6. Barret C. S., Structure of Metals, Crystallographic Methods, Principles and Data, McGraw-Hill, New York, 1952, p. 88.
7. Mataré H. F., Zs. Naturforsch., 10a (H8), 640 (1955).
8. Mueller R. K., Jacobson R. L., Journ. Appl. Phys., 33 (7), 2341 (1962).
9. Kedesdy H., Am. Mineralogist, 39, 750 (1954).
10. Gatos H. C., Finn M. C., Lavine M. C., Journ. Appl. Phys., 32, 1174 (1961).
11. Gatos H. C., Lavine M. C., Journ. Electrochem. Soc., 107, 427 (1960).
12. Holt D. B., Journ. Appl. Phys., 31, 2231 (1960).

## § 3. Рост и совершенство бикристаллов

Для того чтобы обеспечить условия, необходимые для роста совершенных границ зерен, первым шагом является точная ориентация затравки по вышеописанной методике. Следующие шаги определяются условиями, которые зависят от оборудования для выращивания кристаллов и связаны главным образом с контролем температуры во время роста кристалла.



Как и при любом методе выращивания монокристалла, при выращивании бикристалла требуется контроль вертикального и горизонтального градиентов температуры вблизи точки плавления по крайней мере с точностью до  $1/10^\circ$ . Если метод Чохральского позволяет вырастить бездислокационные монокристаллы,

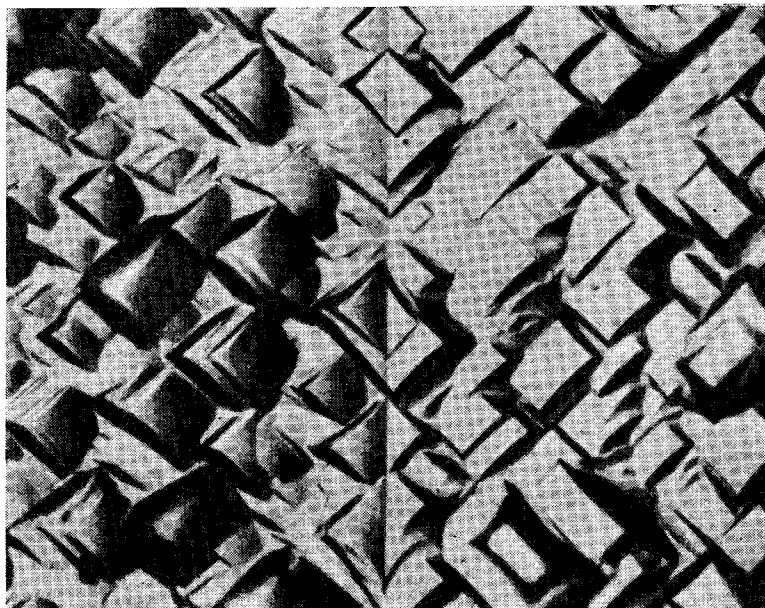


Фиг. 11.17. Лауэграмма одной стороны бикристалла кремния, указывающая на совершенство кристалла, примыкающего к границе зерен.

то он также дает возможность получить совершенные бикристаллы. Каждая монокристаллическая половинка этих бикристаллов имеет такое же число дефектов, как и монокристалл, выращенный в тех же условиях. Это означает, что половинки бикристаллов имеют лауэграммы совершенных кристаллов; одна из них для бикристалла кремния приведена на фиг. 11.17. Совершенство границы зерен непосредственно определяется с помощью травления поверхности и просмотра границы под микроскопом. Если граница зерен не имеет каких-либо нерегулярных отклонений от прямой линии, то такую границу можно считать

правильно выращенной (фиг. 11.18). На фиг. 11.19 показан участок бикристалла.

Ошибка в ориентации, которая выявляется с помощью лауэ-граммы (§ 2 данной главы), в основном зависит от точности измерения расстояний на пленке. Для двух углов  $\theta_1$  и  $\theta_3(t)$ ,



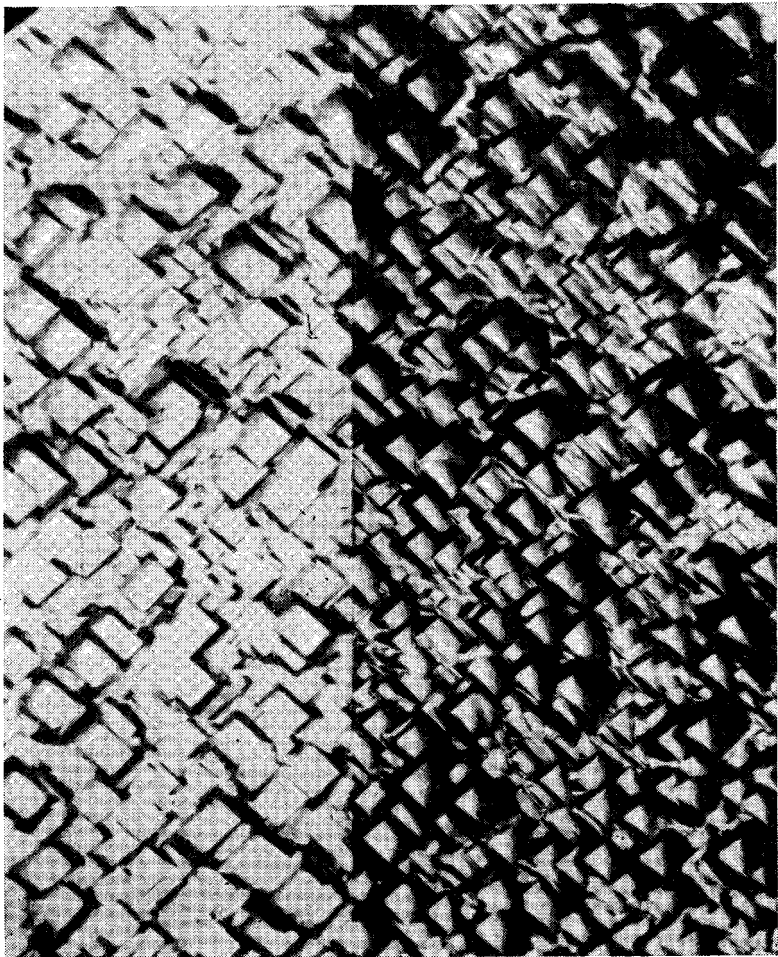
Фиг. 11.18. Картина травленной поверхности бикристалла германия [100] —  $-\theta_1 - [100]$ ;  $2\theta_1 = 15^\circ$  (1300 $\times$ ).

определяемых соотношением  $\theta = \arctg(d/d_0)$  ( $d$  — расстояние между пучком рентгеновских лучей и пятном на пленке,  $d_0$  — расстояние пленки от образца), фиг. 11.13, ошибка зависит главным образом от точности совпадения луча отражения [100] с соответствующим центром на пленке и от точности, с которой этот центр совпадает с точкой пересечения луча с пленкой. Значения  $\theta_1$  и  $\theta_3$  ограничены только ошибками измерения расстояний на пленке. Этот предел порядка 0,05 мм. Наиболее вероятная ошибка в  $\theta_1$  равна  $\Delta\theta_1 \approx 1/2\Delta d/d_0 \approx 4'$ . Третий угол  $\theta_2(r)$  измеряется непосредственно на пленке. Ситуация аналогична той, которая имеет место в предварительных измерениях, исключая то, что линией отсчета является линия, проходящая вертикально через пучок рентгеновских лучей,

При  $\theta_2 = \arctg(d_1/d_2)$  ( $d_1$  — расстояние между пучком рентгеновских лучей и пятном в направлении под углом  $90^\circ$  к линии отсчета, а  $d_2$  — такое же расстояние вдоль линии отсчета)  $d_1$  может быть сделано достаточно малым.

Ошибка в этих измерениях составляет приблизительно  $7/100$  мм ( $d_2$  обычно порядка 3 см). Это приводит к следующей вероятной ошибке:

$$\Delta\theta_2 = 0,07 \frac{360}{2\pi \cdot 30} 60 \approx 8'.$$



Фиг. 11.19. Та же граница зерен, что и на фиг. 11.18 (470 $\times$ ).

После того как кристалл ориентирован, гониометр устанавливается на машину для резки кристалла. Пила режет кристалл в направлении, параллельном пучку рентгеновских лучей и перпендикулярном гониометру. В лучшем случае получается точность в  $30'$ . После операции разрезания поверхность кристалла имеет шероховатости порядка  $0,075$  мм. По отношению к наименьшему размеру бруска ( $\sim 25$  мм) это приводит к ошибке в  $10'$ .

Далее ориентацию и резку повторяют для каждого бруска, получая в результате монокристаллические затравки в виде брусков прямоугольного сечения. Ошибки, связанные с ориентацией по лауэграмме и с неточностью установки лезвия пилы, остаются прежними. Однако влияние шероховатости поверхности увеличивается, так как теперь наименьшее измеряемое расстояние на каждой стороне составляет  $0,63$  мм. При этом ошибка, обусловленная шероховатостью, возрастает приблизительно до  $40'$ .

Затем монокристаллическую затравку помещают в тянущий зажим. Ее окончательная установка относительно поверхности отсчета также вносит ошибку. Если считать, что точность обработки в лучшем случае составляет  $0,025$  мм, то эта ошибка равна  $14'$ . Поскольку затравка бикристалла состоит из двух монокристаллов, неточности ориентации должны складываться. Этот эффект может компенсироваться, если суммарная неточность ориентации складывается из двух компонент, направленных вдоль кристаллографических осей.

Таблица 11.2

Идеальное значение $2\theta_1 (i)$	Экспериментальные значения		
	$2\theta_1 (i)$	$2\theta_2 (r)$	$2\theta_3 (t)$
$30^\circ$	$30^\circ 44'$	$21'$	$55'$
$25^\circ$	$25^\circ 32'$	$70'$	$30'$
$20^\circ$	$20^\circ 20'$	$26'$	$11'$
$15^\circ$	$14^\circ 51'$	$58'$	$13'$
$10^\circ$	$9^\circ 1'$	$31'$	$17'$
$5^\circ$	$3^\circ 43'$	$34'$	$8'$
Стандартное отклонение	$\pm 46'$	$\pm 44'$	$\pm 27'$

В табл. 11.2 приведены значения углов, полученные методом лауэграмм отражения. Значения  $\theta_1(i)$ , которые требовалось получить, называются идеальными; углы  $\theta_2(r)$  и  $\theta_3(t)$  в идеальном случае должны быть равны нулю. Очевидно, что ориентация монокристалла на гониометре посредством рентгеновских лучей дает наименьшую ошибку. Усовершенствования, если они

возможны, должны относиться к различным способам механической юстировки при ориентации.

Прежде всего лезвие пилы должно быть установлено с использованием зеркала и автоколлиматора. Это может уменьшить соответствующую ошибку до  $10'$ . Поверхность кристалла после разрезания может быть улучшена посредством полировки и травления.

Если требуется еще более высокая точность, то необходимы дополнительные стадии приготовления затравочных кристаллов. После каждой операции разрезания пилой отрезанный образец в виде пластинки или бруска снова устанавливается в гониометре и ориентируется с помощью лауэграммы. Затем гониометр переносится в магнитный зажим плоскошлифовальной машины, обрабатывающей поверхность кристалла. Имеющиеся шлифовальные машины дают плоскую поверхность с точностью до 0,1 мм. Это соответствует ошибке в ориентации образца  $\sim 4'$  (при линейных размерах кристалла порядка 10 мм). Установка зажима и гониометра производится с точностью 0,025 мм при размере образца 75 мм, что дает общую ошибку ориентации бикристалла приблизительно  $1'$ .

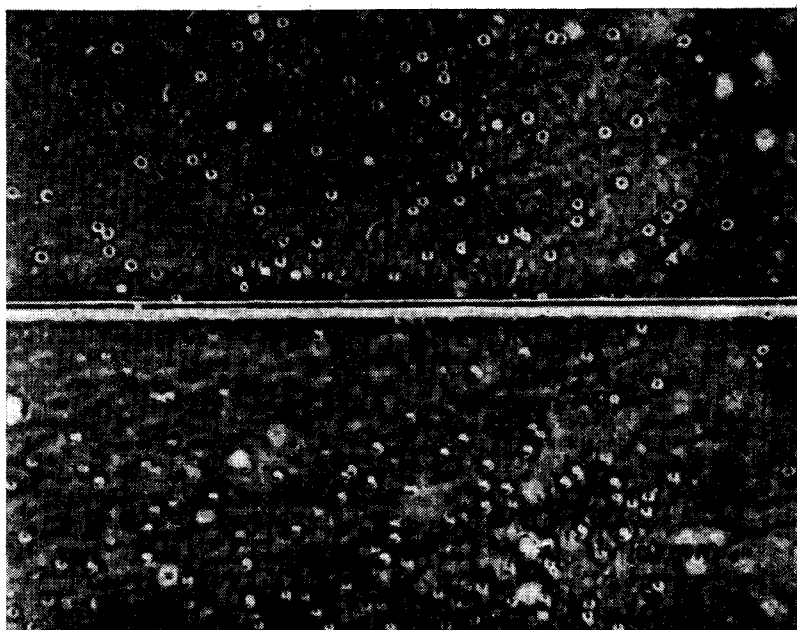
Для достижения еще более высокой точности должны быть исключены все механические источники ошибки. Это может быть осуществлено, если разработать гониометр, который можно использовать в качестве держателя затравок. Такое устройство могло бы быть использовано для ориентации монокристалла методом Фанкухена [2] с соответствующим повышением точности ориентации.

Точность ориентации при помощи счетчиков Гейгера можно сделать зависящей в основном от ширины щели счетчика (0,075 мм) и расстояния образец — счетчик (180 мм). При этом общую ошибку можно уменьшить до  $2'$ , так как не возникает ошибок, связанных с разрезанием и переносом образца. Маловероятно, чтобы такая точность была необходима для среднеугловых бикристаллов. В табл. 11.2 мы замечаем, что стандартные отклонения для  $\theta_1$  соответствуют увеличению относительной ошибки при уменьшении значения угла.

$2\theta_1$	Стандартное отклонение, %	$2\theta_1$	Стандартное отклонение, %
$30^\circ 44'$	2,40	$14^\circ 51'$	5,10
$25^\circ 32'$	3,00	$9^\circ 1'$	8,40
$20^\circ 20'$	3,75	$3^\circ 43'$	20,0

Следовательно, весьма сомнительно, чтобы для углов разориентации  $\theta_1$  меньше  $10^\circ$  ( $2\theta_1 \approx 20^\circ$ ) (ср. § 4 этой главы) ориентация

бикристалла позволяла бы предопределить соотношения, характеризующие взаимное расположение решеток бикристалла.



Фиг. 11.20. Сильно травленная поверхность, выявляющая нормальную плотность дислокаций вокруг искусственной границы зерен (1000X).

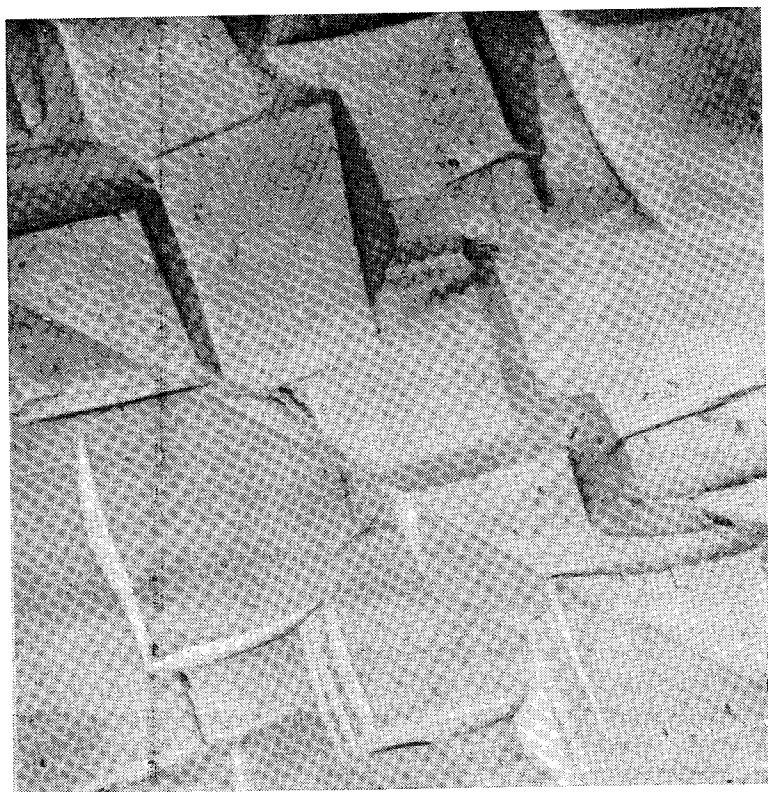
Сравнение ошибок в относительной ориентации зерен бикристалла для различных методик дает следующие результаты:

Методика	Вероятная ошибка в относительной ориентации зерен бикристалла	Методика	Вероятная ошибка в относительной ориентации зерен бикристалла
Описанная здесь Оптическая ориентация пилы, увеличение раз- меров затравки	52'	Добавление стадии шлифовки Использование гонио- метра в качестве тянущего зажима	11'
	25'		2'

### Совершенство бикристалла

Независимо от точности ориентации структурное совершенство бикристалла оказывает значительное влияние на электронные

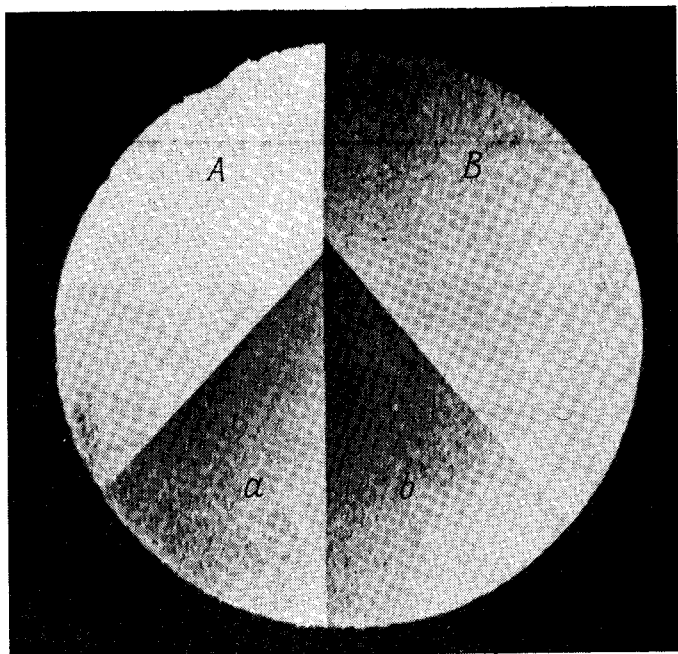
свойства барьера границы зерен. Например, при большой плотности дислокаций вблизи границы зерен может быть нарушена когерентность барьера. Скопления примесей могут вызвать



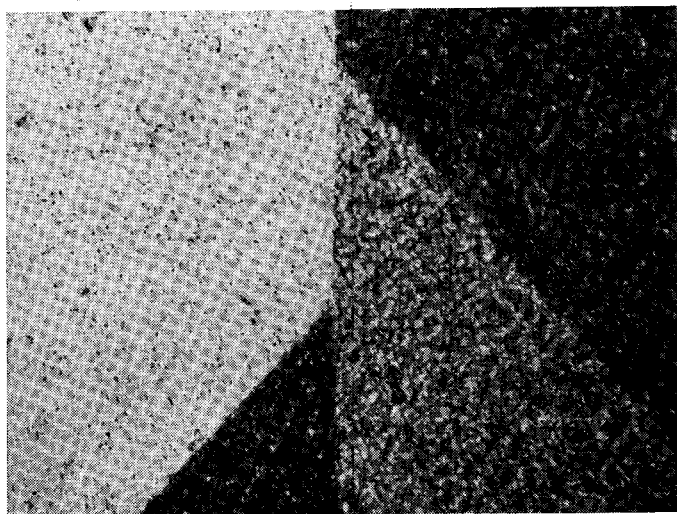
Фиг. 11.21. Электронная микрофотография бикристалла германия. Угол наклона  $20^\circ$ . Образец приготовлен и протравлен. Прямая углеродная реплика, оттененная платиной под углом  $27^\circ$  ( $5000\times$ ).

локальный пробой внутри барьерного слоя. Однако при тщательном выращивании обычно получают совершенные бикристаллы и границы зерен сами по себе не дают увеличения плотности дислокаций или появления скоплений примесей (направленная диффузия рассматривается в гл. 12). На фиг. 11.20 видно, что плотность ямок травления вблизи границы зерен бикристалла не превышает нормального значения. Такая картина наблюдается во всех случаях.

Как мы видели в гл. 6, § 2, линейаризованные границы с углом разориентации порядка минуты имеют тенденцию к разры-



Фиг. 11.22. Фотография среза выращенного слитка бикристалла с двойниками, образованными на границе зерен (2,8X).  
 Угол наклона между двумя затравками  $[100]$   $A$  и  $B$   $\theta \approx 20^\circ$ ; новая граница  $a-b$   $[100] - -\theta-[100]$ ,  $\theta = 5^\circ$ .

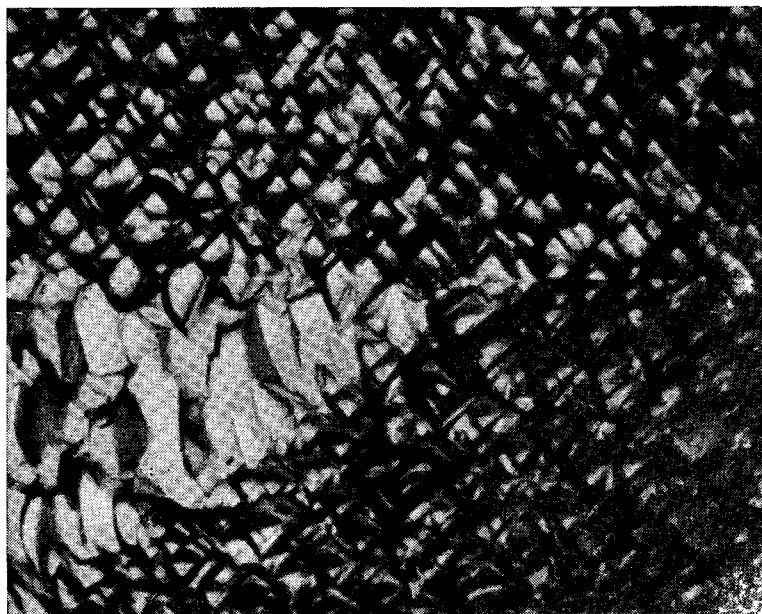


Фиг. 11.23. Тот же бикристалл, что и на фиг. 11.22 (53X) вблизи точек образования двойников  $A-a$  и  $B-b$  на границе зерен.



вам вследствие переползания под действием упругих напряжений соседней среднеугловой границы зерен.

Были предприняты попытки более подробного исследования внутренней структуры границы зерен и оценки действительной ширины дислокационного слоя. Поскольку эта область порядка 20 постоянных решетки ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), детали структуры можно



Фиг. 11.24. Тот же бикристалл, что и на фиг. 11.22 ( $450\times$ ); показана точка образования двойника  $B - b$ .

выявить только посредством методики электронно-микроскопического сканирования пучком малой ширины (с разрешением  $\sim 20 \text{ \AA}$ ). Электронная просвечивающая микроскопия до сих пор не позволила достигнуть успеха, а методы реплик не могли выявить каких-либо деталей. На фиг. 11.21 показана электронная микрофотография границы наклона в образце германия ( $2\theta_1 \approx 20^\circ$ ) при использовании прямой углеродной реплики, предварительно оттененной платиной под углом приблизительно  $27^\circ$ . При данном увеличении  $1 \text{ мкм}$  соответствует  $0,5 \text{ см}$ .

Как мы указывали выше, тенденция к двойникованию может привести к исчезновению нарушенных связей. Особенно много двойниковых связей имеется в кремнии, и границы зерен могут действовать как источники образования двойников. Типичный

пример показан на фиг. 11.22. Здесь первоначальный бикристалл  $A-B$  имеет угол наклона  $20^\circ$ . Двойники первого порядка возникают на границе и образуют новую структуру  $a-b$ . Прямолинейная граница зерен  $a$  и  $b$  является продолжением границы зерен  $A$  и  $B$ ; поэтому новая граница зерен имеет угол наклона лишь  $5^\circ$ .

В точках образования этих двойников при увеличении  $76\times$  (фиг. 11.23), а также при  $650\times$  (фиг. 11.24) нет видимых нарушений. Здесь источником двойников, очевидно, являются повороты решетки, требующие затраты малой энергии и приводящие к появлению новой стабильной конфигурации с более низкой энергией. Нарушения такого рода наиболее часто встречаются в бикристаллах кремния и в меньшей степени в бикристаллах германия и соединений группы  $A^{III}B^V$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mataré H. F., Wegener H. A. R., Zs. Phys., 148, 631 (1957).
2. Fankuchen I., US Patent 2 392 528, 1942.

### § 4. Диффузия по границам зерен и распределение примесей

Мы уже касались вопросов влияния примесей на электронные свойства дислокаций. Изолированная трубчатая дислокация имеет резко выраженную примесную атмосферу (атмосферу Коттрела), обусловленную дальнедействующим влиянием областей растяжения и сжатия. В гл. 6, § 2 (особенно фиг. 6.10) мы видели, что малое расстояние между дислокационными трубками приводит к более сильному перекрытию перемежающихся областей растяжения и сжатия, что приводит к уменьшению их влияния на окружающие примеси. В гл. 10, § 2 было сделано несколько замечаний относительно влияния примесей на границы зерен в кремнии. Однако этот вопрос настолько важен, что его следует рассмотреть более подробно, так как он возникает при всех обсуждениях, посвященных дислокациям и дислокационным рядам и играет существенную роль в теории холодной обработки металлов, закалки, разрушения, фазовых переходов, пластической деформации и т. г.

Первые подробные работы по диффузии вдоль границ зерен были выполнены Смолуховским и его сотрудниками. В то время возникла необходимость объяснить ряд экспериментальных фактов, противоречащих друг другу. Систематические работы Смолуховского способствовали пониманию некоторых таких экспериментальных результатов и определению параметров, существенных для диффузии по границам зерен. Имеется несколько фактов, играющих важную роль в вопросах, связанных с диф-

фузией по границам зерен, которые не учитывались в некоторых исследованиях.

1. Упругие напряжения вокруг дислокации особенно заметны при выходе ее на свободную поверхность. При приближении границы зерен к свободной поверхности силы, уравнивающие внутренние упругие напряжения, уменьшаются и в материале появляются тенденции к образованию трещин на поверхности (гл. 6, § 2, фиг. 6.9). Такие микротрещины образуются в тех случаях, когда кристалл подвергается полировке и травлению. При термообработке за счет диффузии возникают «языки», или «пики», простирающиеся внутрь материала на расстояние больше 20 мкм.

2. Изолированная дислокационная линия действует как трубка в направлении, параллельном дислокации. Но в направлении, перпендикулярном трубке, нельзя обнаружить увеличение диффузии.

3. Свободные или ненасыщенные связи являются основой всех свойств дислокаций. Поэтому влияние дислокаций на диффузию частично исключается в границах зерен со спаренными или скрученными связями (винтовые или двойниковые дислокации в «восстановленных структурах решетки», гл. 3, § 4).

4. В случае среднеугловых границ зерен ( $1^\circ < \theta < 25^\circ$ ) трубки полностью перекрываются, и свойства в направлениях, параллельном и перпендикулярном дислокациям, не должны сильно различаться. Наоборот, для малоугловых границ ( $\theta < 1^\circ$ ) обнаружена сильная зависимость диффузии от направления.

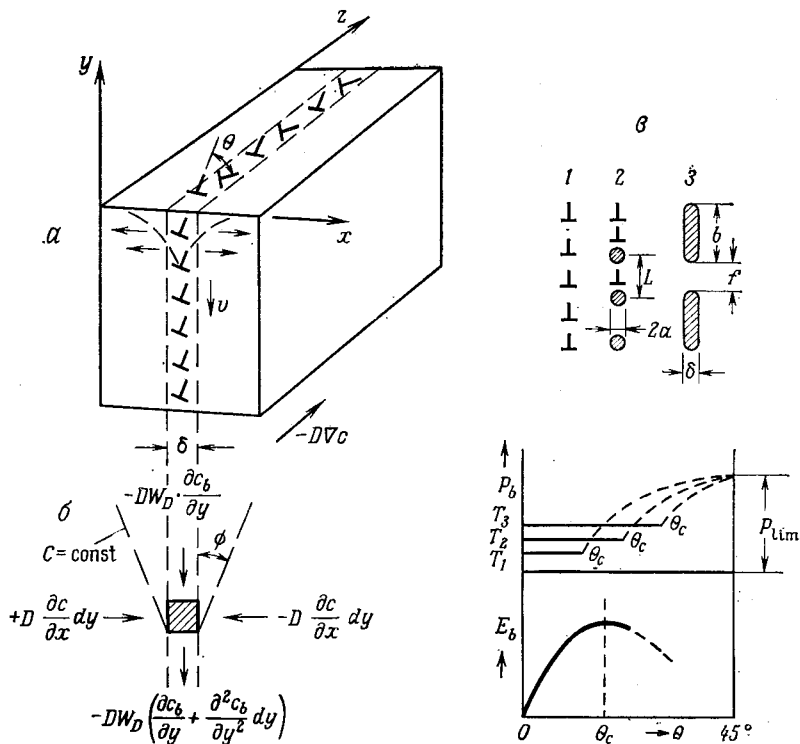
5. Границы больших углов (расположенные выше максимума кривой Шокли — Рида), вероятнее всего, имеют более неупорядоченную структуру решетки, и скорость диффузии должна быть одинаковой в перпендикулярном и параллельном относительно дислокации направлениях:  $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 1$ , где  $D_{\parallel}$  и  $D_{\perp}$  — коэффициенты диффузии в направлениях, параллельном и перпендикулярном дислокациям.

Следовательно, предельными случаями являются изолированные дислокационные трубки линейризованного типа с направленной диффузией и границы больших углов с сильно увеличенной диффузией, не зависящей от направления.

Промежуточный случай среднеугловых границ приводит к труднообъяснимым эффектам при исследовании диффузии, так как точное перекрытие областей сжатия и растяжения соседних трубок уменьшает упругие напряжения и атмосферу Коттрела и дает небольшое увеличение скорости диффузии (за исключением слоя вблизи свободной поверхности).

Рассмотрим теперь основные выводы, полученные несколькими исследователями, работавшими в этой области. Смолухов-

ский [1] в своей работе с бикристаллами меди ( $\theta \approx 15^\circ$ ) использует для дислокаций модель «стержня». Он предполагает, что дислокации образуют в кристалле области весьма нерегулярной формы, внутри которых коэффициент диффузии и энергию активации можно считать независимыми от направления (Мотт). Предположение о том, что граница зерен представляет собой однородную (или частично однородную) пластину материала с большим коэффициентом диффузии, составляет основу теории диффузии Фишера — Уиппла и ее практического приложения к задачам диффузии в материалах, содержащих границы зерен [1, 3, 6, 11, 12].



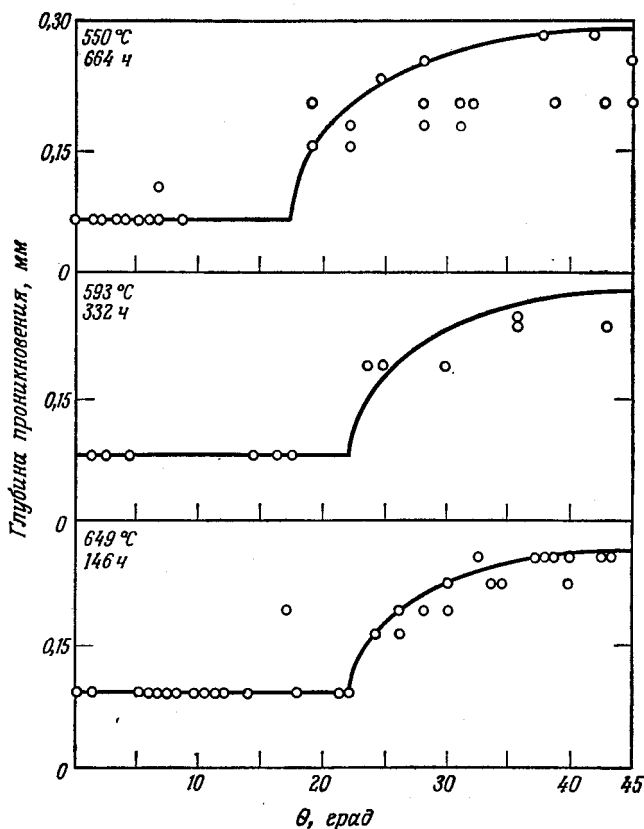
Фиг. 11.25. *a* — система координат, используемая при рассмотрении диффузии по границам зерен; *b* — граничные условия для диффузионного «пика»

$$v = 2D (W_D \sin^2 \theta \operatorname{tg} \theta - W_0 \operatorname{tg} \theta)^{-1};$$

$\sigma$  — структура границ зерен при увеличении угла разориентации  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  и зависимость глубины проникновения в границе зерен от  $\theta$  по Смолуховскому [1].

$\delta$  — ширина области границы зерен,  $v$  — скорость «пика»,  $p_b$  — глубина проникновения в границе зерен,  $E_b$  — энергия границы зерен.

Применяя эту теорию, Смолуховский использует дополнительное предположение, касающееся распределения потока диффундирующего вещества. А именно, он считает, что вещество, диффундирующее вдоль границы зерен (в направлении  $y$  на фиг. 11.25,  $a$ ), поглощается в двух соседних зернах благодаря объемной диффузии в направлении, перпендикулярном границе зерен (направление  $x$ ). Смолуховский показал, что это предположение исключает возможность расчета формы «выступа» для малых  $y$ , который образуется вблизи линии пересечения границы зерен с первоначальной внутренней поверхностью, где градиент концентрации (и направление диффузии) приблизительно перпендикулярен линии выступа. Позднее Квейссер и др. [6] вывели соотношение для зависимости скорости перемещения



Фиг. 11.26. Экспериментальные и теоретические данные о зависимости глубины проникновения цинка в бикристаллы меди от угла наклона  $\theta$  [15].

пика от  $D_v$  (объемный коэффициент диффузии) и угла пика  $\phi$  (фиг. 11.25, б), которое позволяет вычислить множители  $W_0$  и  $W_D$ , выражающие приближенно добавочное число примесей и вакансий, образованных дислокациями. Главные результаты рассмотрения Смолуховского, основанные на теории диффузии в «колонке» Фишера — Уиппла, заключаются в следующем:

1. Существует критический угол разориентации  $\theta_c$ . Для углов, превышающих  $\theta_c$ , имеет место сильная диффузия по границе зерен. Для меньших углов разориентации перекрытие трубок недостаточно для увеличения скорости диффузии (см.  $\theta_c$  на фиг. 11.25, в).

2. При повышении температуры относительная доля диффузии по границам зерен уменьшается (возрастание вблизи  $\theta_c$  на фиг. 11.25, в; кривые нормированы так, чтобы глубина проникновения при  $\theta = 45^\circ$  была одинаковой).

Тщательно проведенные эксперименты Фленегана и Смолуховского по диффузии цинка в бикристаллы меди (фиг. 11.26) обнаружили довольно малый сдвиг  $\theta_c$  с температурой. Однако во всех случаях критический угол разориентации приблизительно соответствовал углу, отвечающему максимуму кривой энергии Риды — Шокли (гл. 3, § 1 и фиг. 11.25, в).

Смолуховский определил кажущуюся энергию активации  $Q_A$  из предельной глубины проникновения по границе зерен в направлении  $y$ :

$$y_L^2 = f(t, T) \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right). \quad (11.3)$$

В объеме  $Q_A = Q_V$ , т. е.

$$y_V^2 = \text{const } t \exp\left(-\frac{Q_V}{RT}\right), \quad (11.4)$$

где  $t$  — время,  $T$  — температура в кельвинах,  $R = 6,06 \cdot 10^{23} k$  — универсальная газовая постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана;  $f(t, T)$  является медленно меняющейся функцией  $T$  или не зависит от  $T$ .

Используя обычные выражения для коэффициентов диффузии по границам зерен  $D_B$  и в объеме  $D_V$

$$D_B = D_{B_0} \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right), \quad (11.5)$$

$$D_V = D_{V_0} \exp\left(-\frac{Q_V}{RT}\right), \quad (11.6)$$

можно выразить энергию активации  $Q_A$  через  $Q_V$  и  $Q_B$ . Энергия активации диффузии по границам зерен зависит от предполагаемой степени несоответствия стыковки решеток и протяженности стержневой структуры, зависящих от угла разориентации зерен

(фиг. 11.25, в). В соответствии с теоретической моделью Смолуховский нашел увеличение  $Q_A$  при возрастании несоответствия решеток. Из данных табл. 11.3 видно, как хорошо согласуются вычисленные значения  $Q_A$  со значениями, выведенными из измерений глубины проникновения.

Таблица 11.3

Угол		25°	30°	35°	40°	45°
$Q_A$ , кал/моль	Эксперимент	1960	4050	7210	7500	7500
	Теория	2160	4000	7200	7500	7500
Расстояние между стержнями $L$ , Å	Эксперимент	16	8,5	5,2	Пластина	Пластина
	Теория	10	6,8	5,1		

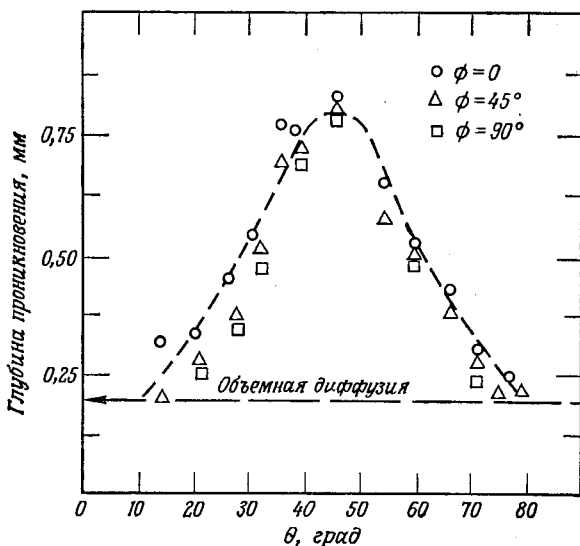
Последующая критика результатов Смолуховского Тернбалом и Гофманом [3] направлена на предполагаемое отсутствие возрастания скорости диффузии для малых углов разориентации зерен. По-видимому, предположение Смолуховского о сильно нарушенных областях, имеющих энергию активации, не зависящую от ориентации, необоснованно. Действительно, чем дальше трубки отстоят друг от друга, тем сильнее выражено их влияние на анизотропию диффузии. Диффузия в направлении, параллельном трубкам ( $y$  на фиг. 11.25, а), оказывается даже сильнее для изолированных трубок, чем для перекрывающихся трубок, для которых имеет место уменьшение сил растяжения — сжатия. Уменьшение этих сил, сопровождающееся исчезновением атмосфер Коттрела, наиболее эффективно для среднеугловых границ зерен, т. е. для углов  $1^\circ < \theta < 25^\circ$  или междислокационных расстояний 10—300 Å (2—60 постоянных решетки). Для углов в диапазоне нескольких градусов и меньше перекрытие неполное и, следовательно, применимо предположение об изолированных трубках. Упругие напряжения вокруг дислокации распространяются на расстояния, составляющие много постоянных решетки [8], и следует ожидать, что трубки можно считать изолированными для расстояний  $D > 60 a_0$ .

Тернбал и Гофман показали, что для линейаризованных границ и границ областей полигонизации имеет место преимущественная диффузия в направлении, параллельном дислокационным трубкам.

В тщательных экспериментах по диффузии серебра в бикристаллах меди Каулинг и Смолуховский [2] обнаружили, что диффузия увеличивается, когда  $\theta$  возрастает от 10 до 45°, и снова убывает при дальнейшем увеличении  $\theta$  от 45 до 80°. Зависимость от ориентации границы была несущественной. Для углов  $\theta$  мень-

ше  $10^\circ$  и больше  $80^\circ$  диффузию по границам нельзя было измерить вследствие ее малости (фиг. 11.27).

Согласно Тернбалу и Гофману [3], для изолированных дислокационных трубок должно иметь место изменение коэффициента диффузии, соответствующее кривой фиг. 11.28 для малых углов  $\theta$ .

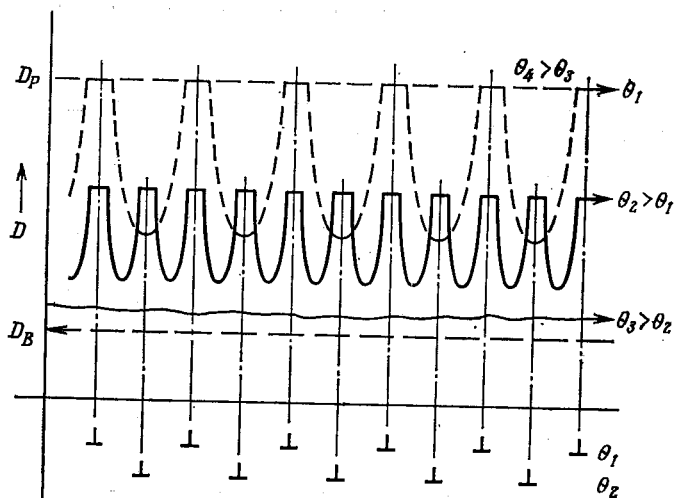


Фиг. 11.27. Зависимость глубины проникновения от угла  $\theta$  для  $\phi = 0^\circ, 45^\circ$  и  $90^\circ$  [2].

При увеличении перекрытия (возрастании  $\theta$ ) максимумы коэффициента диффузии сглаживаются; наконец, коэффициент диффузии принимает значение  $D_B$ , соответствующее диффузии в объеме образца. (Это имеет место для углов разориентации от  $10^\circ$  до  $20^\circ$ .) При увеличении угла разориентации диффузия вдоль отдельных трубок уже не наблюдается (перекрытие), а диффузия по границе зерен снова увеличивается до угла  $45^\circ$ , как показано на фиг. 11.27. Диффузия по отдельным трубкам при угле  $45^\circ$  должна быть приблизительно равна диффузии в объеме, если считать, что не образуется микротрещин. Тернбал и Гофман нашли аналогичное увеличение энергии активации с возрастанием угла разориентации. Полученные из их данных более высокие значения коэффициентов диффузии согласуются с данными Смолуховского. Границы зерен были плохо сформированы, имели большие отклонения по направлению и содержали неоднородности, объясняющие разброс измеренных глубин проникновения. В статье [4] обсуждаются причины некоторого расхождения результатов экспериментов по диффузии вдоль



границ зерен. Дается сводка фактов, подтверждающих ведущую роль ненасыщенных связей в объяснении наблюдаемых электронных свойств границ зерен. Здесь следует подчеркнуть, что бикристаллы кремния и германия были специально выращены таким образом, чтобы получить высокие барьеры, и поэтому принимались различные меры для устранения винтовых дислокаций



Фиг. 11.28. Изменение коэффициента диффузии по границе зерен в направлении, параллельном трубкам пространственного заряда, для малых  $\theta$  ( $\theta_1 < 1^\circ$ );  $\theta_2 > \theta_1$ ,  $\theta_3 < 25^\circ$ ,  $\theta_4 > 25^\circ$  ( $\theta_{\text{макс}} = 45^\circ$ ).

и двойников. Однако при изучении диффузии по границам зерен также всегда использовались границы малых энергий.

Насколько нам известно, ни в одной из опубликованных работ по диффузии не определились электрические характеристики изучаемых границ. Типичные свойства границ зерен, например их резко выраженная дырочная проводимость в германии, не могут быть объяснены сегрегацией примеси или диффузией. Матаре [4] показал, что барьеры границ зерен типа  $n-p-n$  появляются в кристаллах, где последней затвердевает часть кристалла, обладающая электронной проводимостью, например при легировании сурьмой. Некоторые исследователи считают, что медь играет преобладающую роль в этих дислокациях. Однако растворимость меди экспоненциально уменьшается с понижением температуры (в германии она имеет максимальное значение при  $875^\circ\text{C}$ ). Если медь собирается в дислокациях во время роста кристалла, то пересыщение в течение процесса медленного охлаждения делает медь электрически неактивной, а быстрое охлаждение активирует атомы меди. Заметим, что в германии имеет

место обратная картина: быстрое охлаждение или закалка дезактивирует дырочные центры в границе зерен.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что граница зерен, являясь областью высокой энергии, при росте кристалла остывает в последнюю очередь, и, следовательно, сегрегация способствует накоплению меди. Однако если мы примем нормальное значение константы сегрегации, то получим пренебрежимо малый эффект. Переходная область от электронной к дырочной расположена там, где происходит частичная перекристаллизация, т. е. при

$$g_{PN} = 1 - \left( \frac{k_2}{k_1} \frac{C_2}{C_1} \right)^{1/k_1 - k_2}, \quad (11.7)$$

где  $C_1$  — концентрация меди,  $C_2$  — концентрация сурьмы,  $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-5}$  — константа сегрегации для меди,  $k_2 = 3 \cdot 10^{-3}$  — константа сегрегации для сурьмы.

Если принять, что концентрации меди и сурьмы равны, т. е.  $C_1 = C_2$ , то мы получим

$$g_{PN} = 1 - (2 \cdot 10^2)^{-10^3/3} \approx 1.$$

В этом предельном случае даже дырочная область, обусловленная присутствием меди, не может возникнуть на измеримом расстоянии от конца слитка. Кроме того, во время роста граница постоянно находится в контакте с жидкой фазой, поэтому дырочный слой не может быть обусловлен присутствием меди.

Гофман [5] показал, что глубины проникновения (или коэффициенты диффузии) в направлениях, параллельном и перпендикулярном дислокации, сильно различаются. Его результаты приведены на фиг. 11.29, где показано, как это различие убывает при возрастании  $\theta$  для бикристаллов серебра. Однако такую кривую нельзя считать типичной, так как на упругие напряжения и атмосферу Коттрела оказывают сильное влияние характер границы (чистый наклон или частичный винт или двойник), а также тип диффундирующего вещества.

Введя предположение о дополнительном потоке  $W_0$  растворенных атомов от границы в объем:

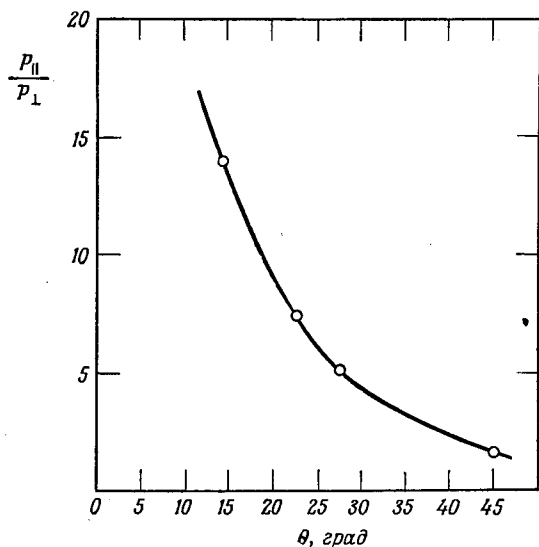
$$W_0 = \theta b \exp \left\{ \frac{U_i}{kT} \right\}, \quad (11.8)$$

где  $b$  — вектор Бюргера,  $\theta$  — угол разориентации,  $U_i$  — максимальная энергия связи примесного атома радиуса  $r_{s1}(1 + \epsilon_i)$  ( $r_{s1}$  — атомный радиус кремния), Квейссер и др. [6] использовали формализм Фишера — Уиппла для рассмотрения случая образования диффузионных «пиков» в кремнии (фиг. 11.25, б).

Аналогичным образом для диффузионного потока, распространяющегося по вакансионному механизму вдоль ядра дислокации, можно написать

$$W_D = b\theta \exp\left\{\frac{U_D}{kT}\right\}, \quad (11.9)$$

где  $U_D$  — сумма энергии связи  $U_i$ , а также энергий связи  $U_v$  и  $U_j$  вакансий, находящихся в областях растяжения и сжатия.



Фиг. 11.29. Зависимость отношения глубин проникновения  $P_{||}/P_{\perp}$  в направлениях, параллельном и перпендикулярном дислокациям, от угла  $\theta$  [5].

Таким образом, процесс диффузии определяется дивергенцией потока в границе зерен, потока из объема в границу и дополнительного потока в направлении  $z$  (фиг. 11.25, б), т. е.

$$W_0 \frac{\partial c_b}{\partial t} = D \left[ \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_+ - \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_- \right] + DW_{Dy} \frac{\partial^2 c_b}{\partial y^2} + DW_{Dz} \frac{\partial^2 c_b}{\partial z^2}, \quad (11.10)$$

где

$$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_+ \rightarrow \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x > 0}} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_- = \lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ x < 0}} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right),$$

$c$  — концентрация примеси в зернах,  $c_b$  — концентрация в области границы зерен.

На основании полученных результатов Квейссер и др. делают некоторые предположения относительно типа дислокаций.

Для кристаллов, выращенных изоаксиально с осью роста [100],  $\theta = 4,5 \pm 0,25^\circ$ , а вектор Бюргера  $b_1$  предполагается равным  $\frac{1}{2}a$  [011] (вдоль оси [100]). Расстояние между дислокациями

$$D \approx \frac{b}{\theta} = 55\text{Å}.$$

Однако авторы указали, что полученные границы не полностью симметричны и что незначительный поворот может привести к основному направлению вдоль оси [110] с вектором Бюргера  $\frac{1}{2}a$  [110], т. е. к случаю, рассмотренному Хорнстра [7], когда имеет место спаривание ненасыщенных связей. Это может привести к частичному исчезновению специфических электрических свойств (высокой проводимости вдоль границы) и уменьшить различия между областями сжатия и растяжения, которые используются при вычислении энергий связи.

Более высокие по сравнению с объемным значения коэффициента диффузии вблизи поверхности образца и сглаживание «пика» диффузии в направлении внутрь кристалла указывают на нарушение решетки, обусловленное микротрещинами, как это рассматривалось выше. Существенно также сильное уменьшение скорости распространения «пика» в направлении внутрь кристалла (направление  $-y$  на фиг. 11.25, а). Кроме того, исходная поверхностная концентрация атомов перед диффузией  $Q$  не уменьшается, а слегка возрастает.

Таблица 11.4

Диффузия фосфора в кремнии при 1050 °С

Полное время диффузии $t$ , ч	0,5	1,0	2,0	4,0	16	80,3	133
Ширина барьера (сглаженного) $y_j$ , мкм	1,7	2,2	2,8	3,6	6,0	11,0	13,4
Глубина «пика» (сглаженного) $y_s$ , мкм	10,6	11,6	12,7	13,8	16,4	20,0	21,5
$\text{tg } \phi$	0,147	0,185	0,230	0,290	0,425	0,750	0,900
Максимальная скорость диффузии $v$ , мкм/ч	2,6	1,4	0,8	0,4	0,13	0,03	0,02
Исходная концентрация атомов $Q$ , $10^{16}$ см $^{-2}$	4,4	3,8	4,8	6,5	9,7	10,4	8,2
Коэффициент диффузии $D$ , мкм $^2$ /ч	0,232	0,174	0,145	0,114	0,070	0,045	0,042
$y_s/y_j$	6,2	5,3	4,5	3,8	2,8	1,8	1,6

В табл. 11.4 приведены интересные данные, полученные Квейссером и др. [6], указывающие на уменьшение скорости распространения «пика» (до сотой доли первоначального значения) и на уменьшение относительной глубины «пика» по

сравнению с шириной барьера, когда первый движется внутрь кристалла. Эти авторы нашли, что коэффициент диффузии (соответствующий вершине «пика») необычайно высок вблизи свободной поверхности и уменьшается до нормальных значений на глубине около 10 мкм.

Следовательно, оценка энергий связи, исходя из величин  $W_0$  и  $W_D$ , определяемых скоростью движения «пика», может оказаться ненадежной и для установления корреляции между электрическими свойствами и примесной атмосферой необходим существенно более точный контроль характеристик границы. Несомненно, что в кремнии особые свойства кислорода способствуют тому, что примеси оказывают более сильное влияние на дислокации. Доноры и акцепторы, имеющие уровни с малой энергией активации и действующие в сочетании с вакансиями и примесями на границе зерен [9], полностью изменяют всю схему уровней энергий дислокаций по сравнению с германием. В кремнии тенденция к образованию двойников высокого порядка и винтовых дислокаций должна приводить к уменьшению коэффициента диффузии по сравнению со случаем краевых дислокаций.

Измерения Лява и др. [10] на границах скручивания в серебре показали, что коэффициент самодиффузии составляет около 0,1 значения для границ наклона. Согласно Ляву [11], существует вероятность, что диффузия вдоль случайных дислокаций в решетке весьма сильно отличается от диффузии вдоль ряда дислокаций, где существуют стабилизирующие взаимодействия между отдельными дислокациями. Такая картина имеет смысл только для среднеугловых границ зерен и нарушается как для очень малых (менее нескольких градусов), так и для больших ( $\theta > 25^\circ$ ) углов разориентации. В экспериментах по диффузии в бикристаллах меди была замечена исключительная устойчивость внутренних границ к скольжению [12]. Измеренный при этом коэффициент диффузии по границам зерен был только на 30% больше, чем для статических границ. Однако образование внутренних полостей создавало дополнительный механизм торможения.

Обзор работ по диффузии дали Павлов и др. [13]. Они пришли к заключению, что концентрационная зависимость  $\ln c = f(y)$  точнее описывает процессы, чем  $\ln c = f(y^2)$ . Решая уравнение диффузии для границы зерен, Смолуховский [1] не рассматривает этот случай, основанный на условии  $\partial c/\partial t = 0$  на границе зерен в момент времени  $t$ . Павлов и др. использовали образцы кремния, в которых имела место диффузия сурьмы. Однако используемые кристаллы имели различную плотность дислокаций, распределенных случайным образом. Очень трудно сделать какие-либо заключения, исходя из статистического

усреднения влияния весьма различных дислокаций, малоугловых (линеаризованных) границ зерен и границ блоков (микротрещин) различной ориентации.

Чтобы установить зависимости между всеми эффектами, которые могут играть роль в этой трудной проблеме, потребуется много более тонких исследований. Суммируя полученные результаты относительно трубок отдельных дислокаций и границ наклона, получаем следующую схему [14]:

$$\begin{aligned} 0^\circ < \theta < 1^\circ & D_{\parallel} \gg D_{\perp}, D_{\parallel} \approx 10^6 D_{\perp}, D_{\perp} \approx D_b; \\ 1^\circ < \theta < 20^\circ & D_{\parallel} \geq D_{\perp} \rightarrow D_b; \\ 20^\circ < \theta < 90^\circ & D_{\parallel} \approx D_{\perp} \gg D_b, \end{aligned}$$

где  $D_b$  — коэффициент диффузии в объеме,  $D_{\parallel}$  — коэффициент диффузии в направлении, параллельном дислокации,  $D_{\perp}$  — коэффициент диффузии в направлении, перпендикулярном дислокации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Smoluchowski R.*, Phys. Rev., **87** (3), 482 (1952).
2. *Couling S. R. L., Smoluchowski R.*, Journ. Appl. Phys., **25** (12), 1538 (1954).
3. *Turnbull D., Hoffman R. E.*, Acta Metallurgica, **2**, 419 (1954).
4. *Mataré H. F.*, Zs. Phys., **145**, 206 (1956).
5. *Hoffman R. E.*, Acta Metallurgica, **4**, 97 (1956).
6. *Queisser H. J., Hubner K., Shockley W.*, Phys. Rev., **123** (4), 1245 (1961); *Queisser H. J.*, Dislocations in Silicon, Festkörperprobleme II (ed. F. Sauter), Vieweg, 1963, p. 162.
7. *Hornstra J.*, Physica, **25**, 409 (1959).
8. *Mitchell T. E.*, Phil. Mag., **10**, 301 (1964).
9. *Seybolt A. V., Westbrook J. H., Turnbull D.*, Acta Metallurgica, **12**, 1456 (1964).
10. *Love G. R., Shewmon P. G.*, Acta Metallurgica, **11**, 899 (1963).
11. *Love G. R.*, Acta Metallurgica, **12**, 731 (1964).
12. *Blackburn D. A., Brown A. F.*, Journ. Institute Metals, **91**, 106 (1962).
13. *Павлов П. В., Пантелеев В. А., Майоров А. В.*, ФТТ, **6** (2), 305 (1964).
14. *Mataré H. F.*, Proc. Conference on Ultrapurification of Semiconductor Materials, Boston, April, 1961 (eds. M. S. Brook and J. K. Kennedy), MacMillan, 1961.
15. *Flanagan, Smoluchowski R.*, Phys. Rev., **23**, 7 (1952).

Обзор основных свойств дислокаций, дислокационных рядов и дислокационных плоскостей был бы неполным без указания некоторых приборов, созданных на основе этих свойств. Действительно, некоторые свойства дислокационных плоскостей были определены в результате экспериментальных исследований, проведенных для получения характеристик различных приборов. Например, фотоэлектрические свойства (высокая локализация чувствительности), расширение спектра фотоответа при наложении напряжения смещения, низкотемпературная проводимость, эффект поля и т. п. — все это применимо для интерпретации свойств дислокаций и может быть использовано также в приборных структурах.

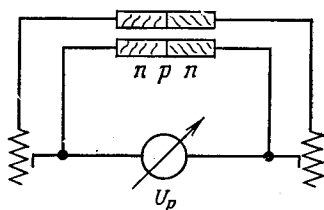
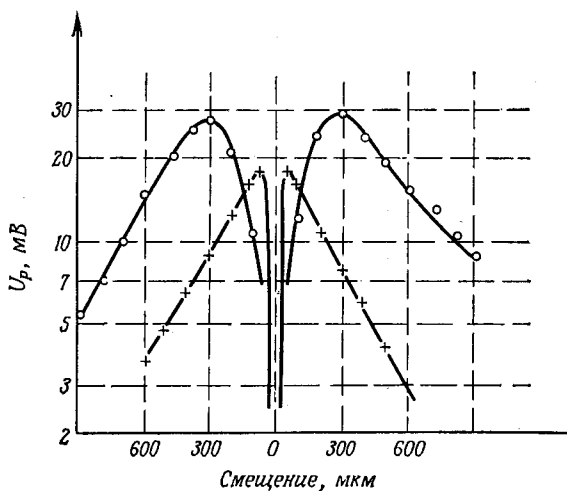
С другой стороны, исследование этих свойств в приборах может способствовать пониманию влияния дислокаций в приборах, где они присутствуют, но их влияние нежелательно.

Мы рассмотрим те свойства, которые надежно установлены и уже используются в приборных структурах. Другие более умозрительные аспекты, которые основаны на ряде возможных электрооптических взаимодействий, обусловленных многоуровневой схемой, и которые соответствуют таким приборам, как преобразователи, оптические волноводные структуры, лазеры со световой накачкой, здесь подробно не рассматриваются.

### **§ 1. Фотоэлектрические (микрометрические) применения**

В гл. 10, § 7 подробно описана  $n-p-n$ -структура бикристалла, имеющая высокую локализацию чувствительности и оптическую частотную характеристику фотоответа, зависящую от напряжения смещения. Благодаря высокой фотоэлектрической чувствительности относительно смещения светового пучка такие приборы имеют преимущество в тех случаях, когда нужна очень высокая точность микрометрического механизма. Бикристаллы использовались в следящих системах, где за мишенью осуществлялось оптическое наблюдение. В таких случаях обычно встречаются со следующей трудностью. Высокая локализация чувствительности, соответствующая разрешению порядка

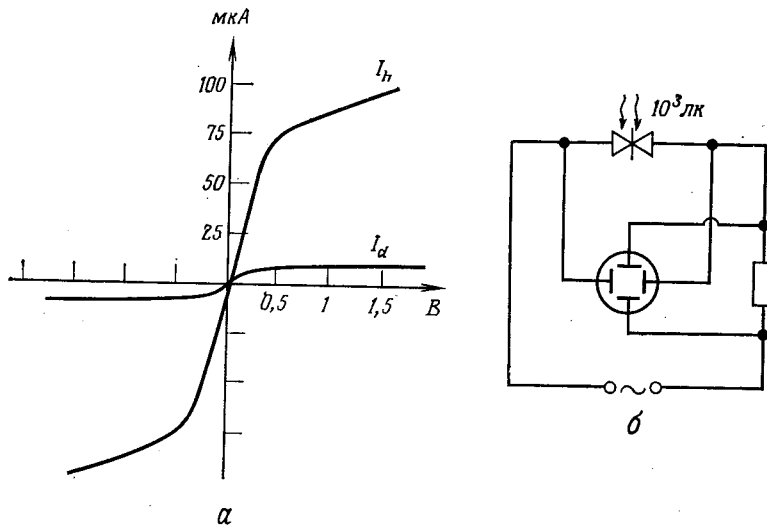
милливольт на 1 мкм смещения при освещении потоком  $\sim 1000$  лк (которая в принципе может достигать смещений порядка ангстрем при усилении сигнала приблизительно в 1000 раз или меньше), приводит к тому, что такой прибор может не найти мишень без предварительного грубого наведения. Это может быть достигнуто применением фотоприемника с меньшей локализацией и последующим использованием регулировки с помощью бикристалла. Вследствие прозрачности германия в инфракрасной области спектра для расширения видимого поля можно использовать два бикристалла с различным разрешением, расположенные параллельно. Шелл [1] привел относительные разрешения бикристаллических фотоэлементов. Необходимо использовать один бикристалл, выращенный из материала с электронной проводимостью высокого удельного сопротивления, и второй бикристалл из материала с проводимостью того же типа, но с низким удельным сопротивлением (фиг. 12.1).



Фиг. 12.1. Суперпозиция фото-э. д. с. двух бикристаллов германия с различным легированием.



Если пучок света имеет первоначальную неопределенность в положении  $\Delta x = 600$  мкм, то он захватывается между пиками напряжения бикристалла с высоким сопротивлением до тех пор, пока он не попадет в область между пиками бикристалла с низким сопротивлением, расстояние между которыми может составлять лишь несколько микрометров. Бикристалл, представляющий собой два диода, соединенных навстречу друг другу



Фиг. 12.2. Вольтамперная характеристика бикристаллического фотоэлемента (а), полученная на экране электроннолучевой трубки при освещении ( $I_h$ ) и без освещения ( $I_d$ ), и схема установки для снятия вольтамперной характеристики бикристалла (б).

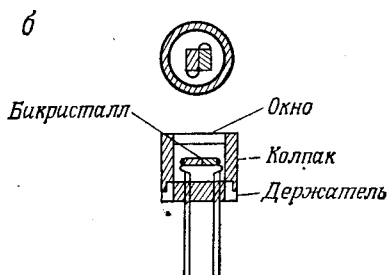
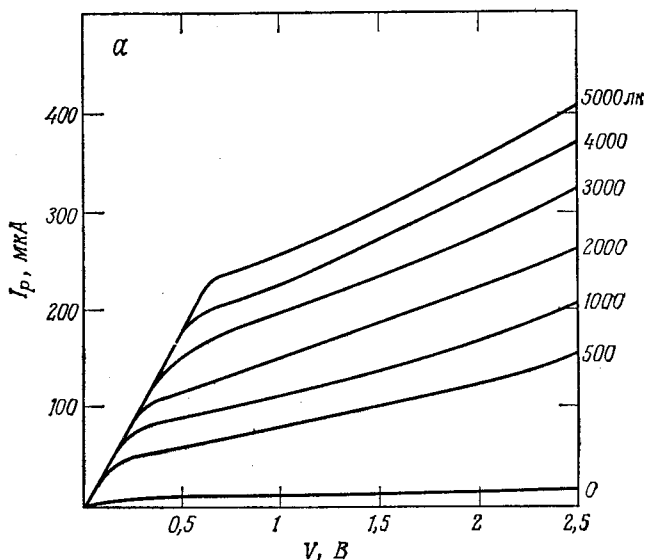
в запиорном направлении, имеет вольтамперную характеристику, показанную на фиг. 12.2, а. Как показывает кривая  $I_h$ , при освещении всего бикристалла ток увеличивается. Эту вольтамперную характеристику легко воспроизвести на экране электроннолучевого осциллографа при освещении образца и при наложенном малом переменном напряжении (фиг. 12.2, б).

Бикристаллические фотоэлементы работают в режиме отсутствия насыщения фототока, вызванного освещением. При увеличении интенсивности света характеристики сдвигаются в сторону бóльших значений тока без существенного изменения их формы. На фиг. 12.3, а приведены типичные результаты измерений, полученные Шеллом [2], а на фиг. 12.3, б показана схема бикристаллического фотоэлемента.

Некоторые свойства таких фотоэлементов изменяются при изменении удельного сопротивления материала и времени жиз-

ни неосновных носителей. Кроме сужения минимума напряжения к центру освещения, наблюдается уменьшение отношения сопротивления в запиорном направлении  $R^*$  к сопротивлению растекания  $R$  (фиг. 12.4) и возрастание фотонапряжения, обусловленное увеличением времени жизни до тех пор, пока отношение  $R^*/R$  не достигает значения меньше 200 [1]. Шелл [2] сравнил различные дискриминаторные ячейки (табл. 12.1).

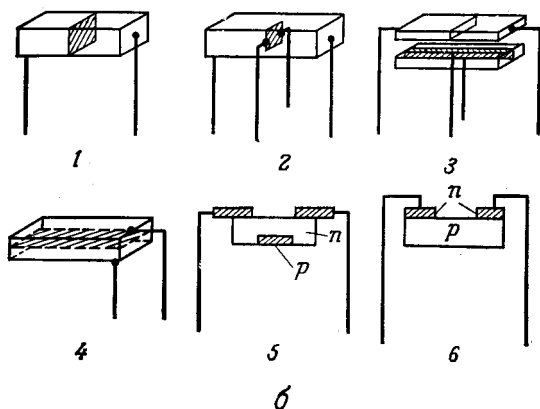
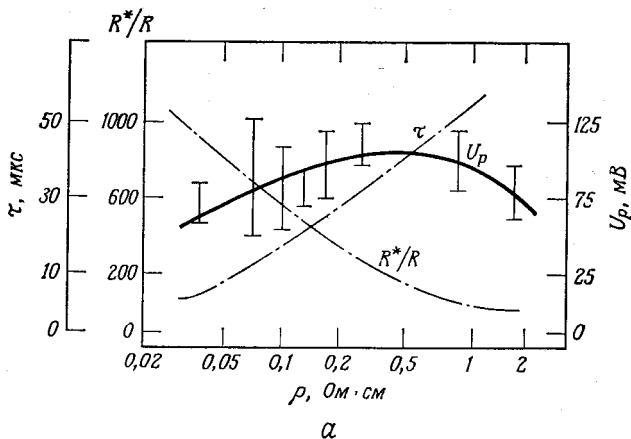
Для специальных целей были разработаны также кремниевые дискриминаторные ячейки. Однако ни одно сочетание электронно-дырочных переходов или барьеров Шоттки не может



Фиг. 12.3. Вольтамперная характеристика бикристалла при различных уровнях освещения (а) и монтажная схема бикристаллического фотоэлемента (б).

дать таких высоких чувствительности и локализации, какие получаются при наличии барьеров на границах зерен [3].

Как указано в гл. 10, § 7, уровни энергии дислокаций оказывают различное влияние на рекомбинацию. Дислокационные уровни, лежащие в середине запрещенной зоны, в сочетании с уровнями амфотерных примесей, подобных золоту, наиболее эффективно вызывают индуцированные светом переходы с уровней, расположенных вблизи валентной зоны, в зону проводимости.



Фиг. 12.4. Зависимости отношения сопротивления бикристалла в запертом направлении к сопротивлению растекания  $R^*/R$ , времени жизни  $\tau$  и фото-э. д. с.  $U_p$  от удельного сопротивления ( $\theta \approx 10^\circ$ ) (а) и различные типы бикристаллических дискриминаторных ячеек (б).

1—в направлении  $x$ , 2—в направлениях  $x$  и  $y$  (Мюллер), 3—в направлениях  $x$  и  $y$  (Вейнрейх), 4—бикристаллический фотодетектор (Линдеманн и др.), 5—с поперечным фотоэффектом (Уоллмарк), 6—фототранзистор.

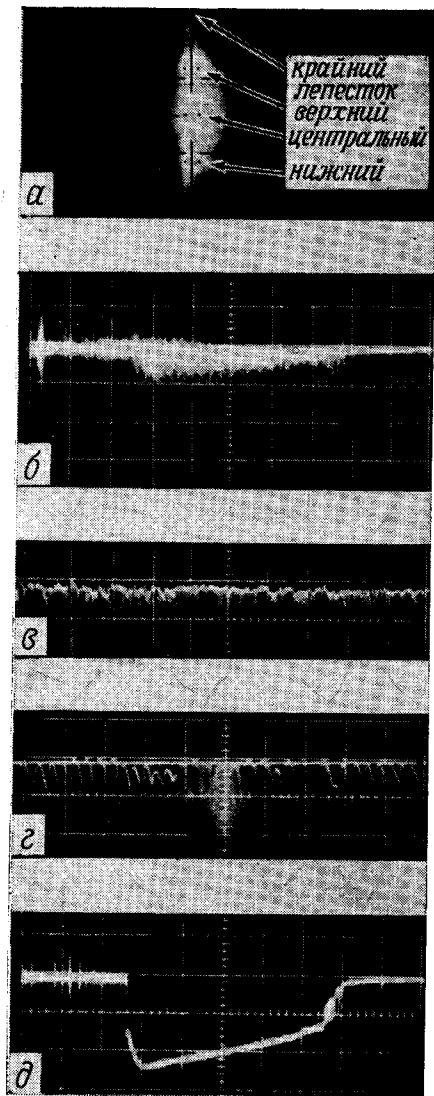
Таблица 12.1

Тип прибора	Структура	Чувствительная площадь, мм <sup>2</sup>	$I_{\text{темн}}$ , мкА	$U_{\text{опт}}$ , В	$N_{\text{дисип. макс}}$ мВт	Чувствительность, мА/лм	Пороговая частота, МГц	Разрешение, мВ/мкм при $10^2$ лк
Бикристалл	<i>n-p-n</i> германий	1	10—30	1—5	35	300—1000	> 1	> 1
Фототранзистор	<i>n-p-n</i> германий	1	10—30	10—30	50	300—1000	0,015	0,1
Фотодиод ТР-50 (Сименс)	<i>p-n</i> германий	1	1—4	< 100	50	30—60	0,1	$10^{-2}$

Мюллер [4] показал, что фотоэлементы на основе границ зерен имеют не только чрезвычайно высокую чувствительность (до  $10^{-13}$  Дж), но также значительное быстродействие. Время восстановления таких фотоэлементов может быть существенно уменьшено при использовании тянущего напряжения или импульса, приложенного к ячейке во время действия света, а также посредством модуляции света, падающего на площадь барьера. Частотные измерения отклика на сильно легированных бикристаллах показали, что для нормальной геометрии пороговая частота превышает 10 МГц.

В качестве специального приложения, где необходимы малые размеры и быстрое фотодетектирование, было определено распределение интенсивности излучения лазера. Для измерения интенсивности света, пороговой зависимости и постоянной времени внутри определенных областей дальнего поля излучения бикристалл настраивался на различные зоны этого поля [5]. Таким методом, например, было установлено, что в центре лепестка излучения рубинового лазера продолжительность вспышки больше, чем в боковой части, а порог в центре ниже, чем на периферии.

На фиг. 12.5 приведены типичные осциллограммы напряжений на выходе бикристалла для нижнего лепестка. Последовательность осциллограмм напряжений на бикристалле соответствует возрастанию частоты развертки: *a* — картина в далекой зоне излучения; *b* — картина вспышки, полученная на экране осциллографа при скорости развертки 200 мкс/см; *в* — то же при частоте развертки, большей в 10 раз, и скорости развертки 20 мкс/см; *г* — то же при скорости развертки 4 мкс/см (ясно видны отдельные лазерные пики, зарегистрированные в течение импульса); *д* — постоянная времени  $RC$  увеличена путем последовательного включения сопротивления 24 Ом для подавления отдельных пиков и сохранения лишь огибающей вспышки.



Фиг. 12.5. Осциллограммы напряжений на выходе бикристалла.

а — установка бикристаллического фотоэлемента в дальней зоне излучения рубинового лазера; б — вспышка при скорости развертки 200 мкс/см (50 мВ/см); в — вспышка при скорости развертки 20 мкс/см; г — вспышка при скорости развертки 4 мкс/см; д — огибающая вспышки при увеличении постоянной времени RC цепи бикристалла.

Сравнение таких локализованных сигналов показывает, что вспышка в центральном лепестке продолжительнее, чем в боковых, а порог значительно ниже.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Shell H. A., Mataré H. F.*, Zs. Metallkunde, **52**, 86 (1961).
2. *Shell H. A.*, Germanium Grain Boundary Photocell, Colloque International sur les Dispositifs à Semiconducteurs, Chiron, Paris, vol. 1, 1961, p. 643.
3. *Weinreich O. A., Mataré H. F., Reed B.*, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Proc. Int. Conference, Brussels, June 1958, Academic, New York, 1960, p. 97.
4. *Mueller R. K.*, Journ. Appl. Phys., **30** (7), 1004 (1959).
5. *Mataré H. F., Zastrow R. L.*, Optica Acta, **10** (3), 193 (1963).

## § 2. Фотоэлектрические преобразователи частоты

Свойство бикристаллов изменять кривую фотоотклика при наложении смещения рассматривалось в гл. 10, § 7. На фиг. 10.61—10.64 видно сравнительно сильное изменение кривых фотоответа при наложении на бикристалл напряжения смещения. Несомненно, локальные поля на барьерах границ зерен при внешнем напряжении смещения в несколько вольт могут достигать больших значений и изменять нормальный отклик бикристалла вследствие увеличения силы связей и заполнения свободных связей [ $q/q_0 = f(V_e)$ ]. Число зарядов  $q$ , захваченных дислокационными уровнями, увеличивается при возрастании  $V_e$  ( $q_0$  — равновесное число зарядов). В гл. 10 было получено соотношение (10.179)

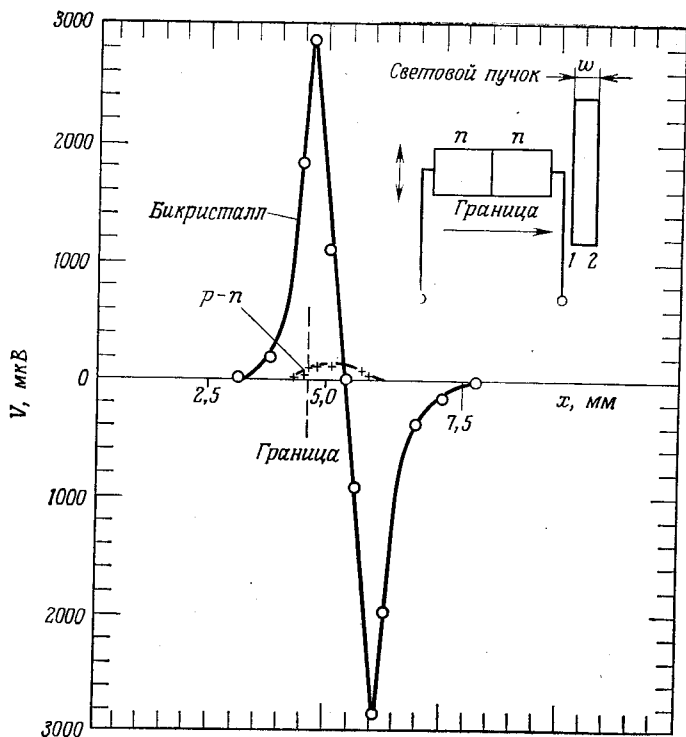
$$\Delta V_p(v) = \text{const } V_e, \quad (12.1)$$

т. е. линейная зависимость изменения фотонапряжения от внешнего смещения. Другими словами, напряжение смещения на границе зерен увеличивает вероятность захвата неосновных носителей (дырок в случае электронного германия) и уменьшает аналогичную величину для основных носителей. Такая зависимость от напряжения смещения является обычным эффектом, обусловленным нарушениями решетки и их влиянием на оптическую чувствительность (см., например, [1], стр. 130). Действие напряжения смещения можно рассматривать как увеличение упругих напряжений, обусловленное возрастанием кулоновских сил отталкивания в дислокационных рядах. Это должно приводить к уширению запрещенной зоны (в германии) и объясняет распространение фотоответа в сторону высоких частот (см. также структуры с сильным перекрытием областей сжатия и растяжения, гл. 10, § 7).

Для падающего на бикристалл излучения с энергией, немного превышающей энергию, соответствующую запрещенной

зоне в германии (например, длина волны  $\lambda = 1,55$  мкм, или  $E = 0,8$  эВ), чувствительность (фотонапряжение) бикристалла в 10 раз больше по сравнению с обычным фотоэлементом на основе электронно-дырочного перехода (фиг. 12.6).

Ярко выраженная зависимость фотоответа приборов на основе бикристалла от напряжения смещения является важным свойством, которое, по крайней мере в такой степени, не наблюдается в обычных фотоэлектрических приборах. Этот эффект может быть использован различными способами. На фиг. 12.7 показано семейство кривых зависимости фотонапряжения от длины волны падающего излучения в области максимума (1,65 мкм); параметром этих кривых является напряжение смещения. Как можно видеть, этот эффект весьма велик. Согласно нашим ранним рассмотрениям, функцию  $V_p = f(V_e)$



Фиг. 12.6. Сравнение фотонапряжения бикристалла и  $p-n$ -перехода, изготовленного из того же кристалла германия.  
 $\theta = 25^\circ$ ,  $w \approx 1,25$  мм. Интенсивность светового пучка  $250$  мкВт/см<sup>2</sup>,  $\lambda = 1,55$  мкм. Площадь перехода  $1$  мм<sup>2</sup>. Мощность светового пучка, падающая на переход,  $2,5$  мкВт. Максимальный фотоответ  $1,15$  В/мкВт.

можно считать линейной с наклоном, близким к единице. В довольно сложной формуле для  $V_p$

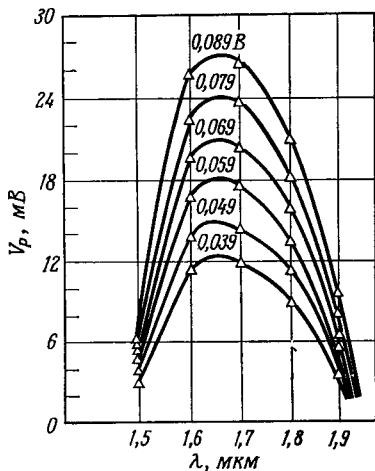
$$V_p \approx \frac{kT}{e} \ln \left[ \frac{2n_{e0} (e\phi)^{1/2}}{q_0 kT} \exp \left( - \frac{eV_e}{kT} \right) \right] \quad (12.2)$$

множитель с  $\phi$  немного зависит от частоты падающего света, поскольку равновесная плотность заряда  $n_{e0}$  также зависит от этой частоты, что в свою очередь влияет на высоту барьера  $\phi$ . Однако для частоты, соответствующей максимуму  $V_p$  ( $\lambda = 1,65$  мкм), наклон оказался равным единице.

На фиг. 12.8 показаны полученные при комнатной температуре данные о зависимости фотонапряжения от внешнего смещения при изменении последнего в ограниченных пределах. Параметром этого семейства прямых является частота падающего света. Подобные линейные соотношения получены также при температуре 77 К (фиг. 12.9).

При бóльших значениях  $V_e$  фотонапряжение достигает насыщения. Это можно понять, так как при выводе соотношения (10.178) использовалась экспоненциальная зависимость концентрации носителей от величины барьера вблизи его вершины (10.76), которая, очевидно, имеет предельное значение. Это видно

из кривой фиг. 12.10, где фотонапряжение изменяется от 2 до 5 В. Линейная зависимость фотонапряжения от напряжения смещения такая же, как у детекторов на основе фотопроводимости; но в данном случае два барьера включены в противоположных направлениях и прибор должен рассматриваться как фотовольтаический барьерный детектор, работающий на запорной ветви характеристики. Конечно, линейная зависимость фотонапряжения от напряжения смещения не исключает нелинейные смесительные свойства, так как соотношение между током и напряжением для  $n-p-n$ -барьера (фиг. 12.11, а) при малых напряжениях смещения соответствует вольтамперным характеристикам Вагнера — Шоттки. В случае

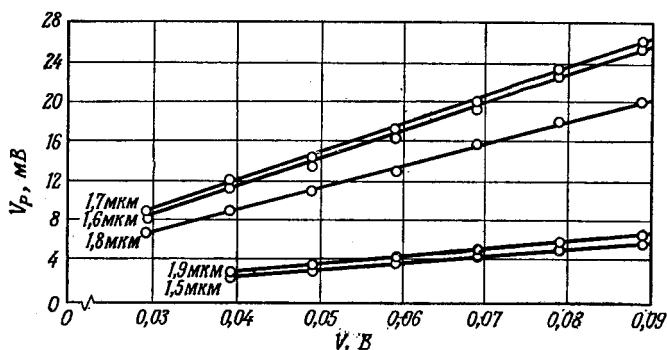


Фиг. 12.7. Зависимость фотоответа бикристалла от напряжения смещения.

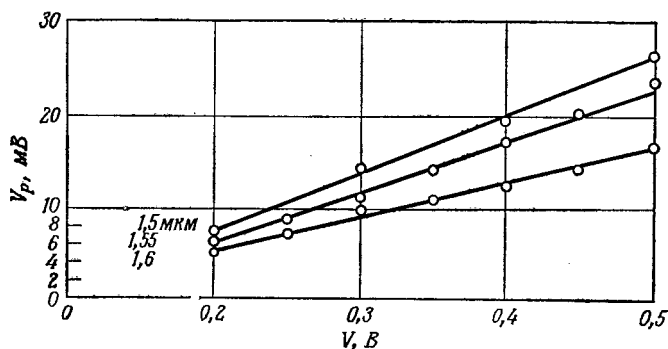
Кривые зависимости фотонапряжения от длины волны падающего света. Параметром является напряжение смещения. Бикристалл ( $\theta=10^\circ$ ) из германия л-типа,  $\rho=0,01-0,1$  Ом·см,  $T=300$  К. Сопротивление цепи  $R_c=1000$  Ом.



бикристалла один из двух электронно-дырочных переходов смещен в прямом направлении, а другой — в запиорном. Благодаря последовательному соединению преобладающую роль в вольтамперной характеристике играет барьер, смещенный в запиорном



Фиг. 12.8. Зависимость фотоответа бикристалла от напряжения смещения. Параметром является длина волны оптического сигнала. Бикристалл и электрическая цепь те же, что на фиг. 12.7.  $T=300$  К.



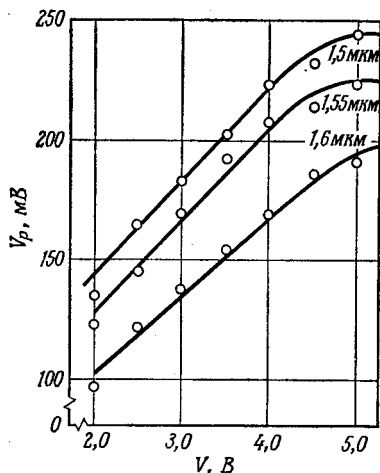
Фиг. 12.9. Зависимость фотоответа бикристалла от напряжения смещения. Параметром является длина волны оптического сигнала. Бикристалл ( $\theta=10^\circ$ ) из германия  $n$ -типа,  $\rho=6,4-9,6$  Ом·см.  $T=77$  К.  $R_c=500$  Ом.

направлении. Такая сложная характеристика изображена на фиг. 12.11, б. Мы используем формулу Шокли, определяющую ток насыщения запиорной ветви вольтамперной характеристики для широкой области обеднения [2] в виде

$$I_s = \frac{kT}{e} \left[ \frac{b\sigma_i^2}{(1+b)^2} \right] \left( \frac{1}{\sigma_n L_p} + \frac{1}{\sigma_p L_n} \right), \quad (12.3)$$

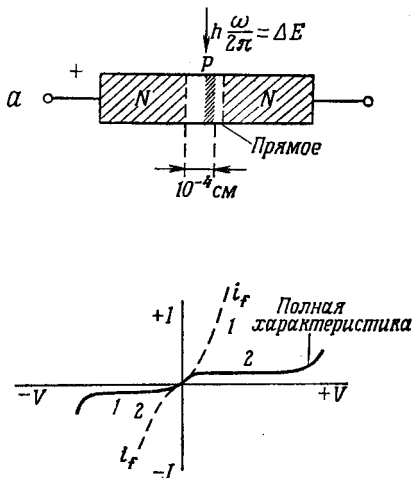
где  $b = \mu_p/\mu_n$  — отношение подвижностей дырок и электронов,  $\sigma_i = e\mu_n n_i (1+b)$  — собственная проводимость,  $n_i^2 = n_n p_n$  — соб-

ственная концентрация носителей,  $\mu$  — подвижность,  $e$  — заряд электрона,  $\sigma_n = e\mu_n n_n$  — электронная проводимость,  $\sigma_p = e\mu_p p_n$  — дырочная проводимость,  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$  — длина диффузии электронов,  $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$  — длина диффузии дырок,



Фиг. 12.10. Зависимость фото-э. д. с. бикристалла от напряжения смещения.

Параметром является длина волны падающего света. Германий  $n$ -типа с удельным сопротивлением 6,4 — 9,6 Ом·см. Сопротивление цепи  $R_c = 500$  Ом.



Фиг. 12.11.  $N-P-N$ -структура границы зерен (а) и сложная вольтамперная характеристика (б).

Ток в прямом направлении

$$I_f = I_0 (\exp [eV/kT] - 1);$$

ток насыщения в запиорном направлении

$$I_s = \frac{AkTb\sigma_i^2}{e(1+b)^2} \left( \frac{1}{\sigma_p L_n} + \frac{1}{\sigma_n L_p} \right).$$

$D_n$  — коэффициент диффузии электронов (92 см<sup>2</sup>/с для германия),  $D_p$  — коэффициент диффузии дырок (44 см<sup>2</sup>/с для германия),  $\tau_n$  — время жизни электронов,  $\tau_p$  — время жизни дырок.

Для геометрии образца, показанной на фиг. 12.12, преобладает ток насыщения электронов

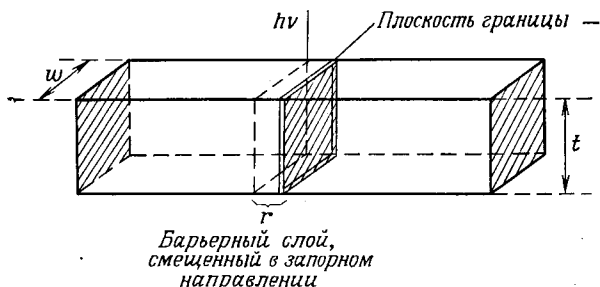
$$I_{ns} = \frac{kT}{e} \frac{b\sigma_i^2}{(1+b)^2 \sigma_p L_n}, \quad (12.4)$$

так как барьерный слой толщиной  $r$  расположен в электронном образце, где электроны являются свободными, а дырки захватываются границей зерен (гл. 10, § 7). Поэтому вклад тока насыщения в выражение для доли электронов, определяемой полной толщиной слоя  $r$ , умножается на  $r/2L_n$  (фиг. 12.11). Ток короткого замыкания, вызываемый  $N$  электронно-дырочными

парами, создаваемыми на единицу сечения в 1 с, определяется выражением

$$I_s = \omega e N (L_n + L_p), \quad (12.5)$$

где  $\omega$  — ширина бикристалла. Здесь область, определяющая ток, зависит от длины диффузии [3]. Упрощая задачу и считая,



Фиг. 12.12. Геометрия бикристалла.

что  $L_n \approx L_p$ , а толщина слоя обеднения порядка длины диффузии, имеем

$$I_s = 2r\omega e N. \quad (12.6)$$

Фотосопротивление, или внутреннее сопротивление фотоэлемента, согласно соотношению (12.2), теперь определяется выражением

$$R_i = \frac{V_p}{I_s} = \frac{\frac{kT}{e} \ln \left\{ \left[ \frac{2n_{e0}}{q_0} \frac{(e\phi)^{1/2}}{kT} \right] \exp \left( -\frac{eV_e}{kT} \right) \right\}}{2r\omega e N}. \quad (12.7)$$

Здесь главными переменными являются: высота барьера  $\phi$ , внешнее напряжение смещения  $V_e$  и число электронно-дырочных пар  $N$ . В выражение (12.7) входит также зависимость фотонапряжения от смещения в бикристалле. При этом имеет место необычное изменение спектра фототока при наложении напряжения смещения  $V_e$ . Для обычного электронно-дырочного перехода можно получить выражение для фототока при наличии напряжения смещения в запиорном направлении с учетом заметной генерации носителей в области обеднения [7]

$$|I| = e\psi \left[ 1 - \frac{\exp(-ar)}{1 + aL} \right] \quad (12.8)$$

( $\psi$  — плотность светового потока,  $a$  — коэффициент поглощения,  $r = r_0 \sqrt{V_e}$  — толщина барьерного слоя,  $r_0$  — константа толщины барьера,  $V_e$  — внешнее напряжение на барьере,  $L$  —

длина диффузии носителей), которое объясняет малое изменение спектрального распределения фототока в зависимости от  $V_e$  (приблизительно в 3—6 раз).

Это явление обусловлено изменением ширины запрещенной зоны в обедненном слое благодаря действию локальных полей (эффект Франца — Келдыша). Однако изменение спектрального распределения фотоответа, наблюдаемое в бикристаллах, значительно превышает рассматриваемые изменения (в 3—6 раз); например, на фиг. 10.64 мы видели, что приложение нормального смещения (несколько вольт в области насыщения) дает изменение фототока на два порядка величины для энергии фотона 0,7 эВ. Чтобы объяснить этот эффект, мы должны включить в конечное выражение для фотонапряжения как световой сигнал на входе, так и зависимость его от напряжения смещения [3].

Начнем с выражения (12.8) и введем световой поток

$$\Psi = \Psi_0(1 + M \cos \omega_s t), \quad (12.9)$$

где  $\Psi_0$  — амплитуда модулированного потока фотонов,  $\omega_s$  — частота сигнала,  $M$  — степень модуляции приходящего светового сигнала.

К бикристаллу может быть приложено также малое переменное напряжение смещения  $V_L$ :

$$V = V_0 + V_L \cos \omega_L t, \quad (12.10)$$

где  $V_0$  — стационарное напряжение смещения в заперном направлении,  $V_L$  — амплитуда переменного напряжения смещения,  $\omega_L$  — частота.

Это вызывает фототок

$$|I| = e\Psi_0(1 + M \cos \omega_s t) \times \\ \times \left[ 1 - \frac{1}{1 + aL} \exp(-ar_0 \sqrt{V_0 + V_L \cos \omega_L t}) \right]. \quad (12.11)$$

Поскольку в случае заперного смещения

$$V_0 = -V_B < 0$$

и, кроме того,

$$\frac{V_L}{V_B} \ll 1,$$

в биномиальном разложении для  $(V_0 + V_L \cos \omega_L t)^{1/2}$  достаточно удерживать только члены первого порядка малости, что приводит

к выражению

$$|I| = e\Psi_0(1 + M \cos \omega_s t) \times \left\{ 1 - \frac{1}{1 + aL} \exp \left[ -ar_0 \sqrt{V_B} i \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{V_L}{V_B} \cos \omega_L t \right) \right] \right\}, \quad (12.12)$$

$$|I| = e\Psi_0(1 + M \cos \omega_s t) \times \left\{ 1 - \frac{1}{1 + aL} \exp(-iar_0 \sqrt{V_B}) \exp \left( \frac{iar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \cos \omega_L t \right) \right\}. \quad (12.13)$$

Используя разложение по функциям Бесселя

$$e^{iz \cos \phi} = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} e^{im(\phi + \pi/2)} J_m(z), \quad (12.14)$$

где  $J_m(z)$  — функция Бесселя первого рода порядка  $m$ , которая разлагается в ряд

$$J_m(z) = \frac{1}{m!} \left( \frac{z}{2} \right)^m \left[ 1 - \frac{(z/2)^2}{1!(m+1)} + \frac{(z/2)^4}{2!(m+1)(m+2)} + \dots \right], \quad (12.15)$$

и равенство

$$J_m(-z) = (-1)^m J_m(z), \quad (12.16)$$

можно разложить последний член в выражении (12.13) в ряд по функциям Бесселя. Отбрасывая члены высших порядков [3], преобразуем выражение (12.13) к виду

$$|I| = e\Psi_0(1 + M \cos \omega_s t) \left\{ 1 - \frac{\exp(-iar_0 \sqrt{V_B})}{1 + aL} \times \left[ J_0 \left( \frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right) + 2iJ_1 \left( \frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right) \cos \omega_L t \right] \right\}, \quad (12.17)$$

где  $J_0$  и  $J_1$  — функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядков.

Из (12.17) следует, что член, вызывающий образование промежуточной частоты между  $\omega_s$  и  $\omega_L$ , имеет вид

$$e\Psi_0 M \left[ \frac{1}{1 + aL} \exp(-iar_0 \sqrt{V_B}) \right] \left[ iJ_1 \left( \frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right) \right]. \quad (12.18)$$

Выражение (12.18), умноженное на сопротивление нагрузки  $R_L$ , дает фотонапряжение.

Исходя из выражения (12.18), можно сделать ряд заключений относительно результата гетеродинирования оптического сигнала посредством переменного напряжения смещения (частота которого в основном соответствует субмиллиметровому диапазону).

1. Амплитуда напряжения промежуточной частоты пропорциональна степени модуляции  $M$  [4].

2. Зависимость напряжения промежуточной частоты от амплитуды переменного смещения и стационарного напряжения смещения в запертом направлении определяется следующим образом. При

$$\frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \ll 1$$

(что всегда имеет место для малого переменного напряжения смещения в субмиллиметровом диапазоне) имеем

$$V_{IF} = \frac{|R_L e \Psi_0 M|}{1 + aL} \left| J_1 \left( \frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right) \right|, \quad (12.19)$$

$$V_{IF} \approx \frac{R_L e \Psi_0 M}{1 + aL} \left( \frac{ar_0}{4} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right). \quad (12.20)$$

Таким образом, при больших постоянных напряжениях смещения в запертом направлении напряжение промежуточной частоты должно быть пропорционально амплитуде переменного напряжения смещения  $V_L$ . Такая зависимость подтвердилась при подробных измерениях параметров [4].

При более детальных измерениях, выполненных на гетеродинных приемниках, была доказана справедливость выражения (12.20), так как амплитуда переменного напряжения смещения  $V_L$  и стационарное напряжение смещения  $V_B$  связаны с напряжением промежуточной частоты соотношением [5]

$$V_{IF} = k \frac{M V_L}{\sqrt{V_B}}. \quad (12.21)$$

До сих пор мы не учитывали тот факт, что напряжение смещения в запертом направлении  $V_B$  (в  $n-p-n$ -структуре бикристалла любое напряжение смещения  $V_e$  приводит к смещению в запертом направлении), согласно (12.2), оказывает непосредственное влияние на фотонапряжение. Это влияние можно учесть посредством введения внутреннего сопротивления элемента

$$R_p = \frac{V_p}{I_s}, \quad (12.22)$$

где фотонапряжение  $V_p$  выражается формулой (12.2), а ток насыщения  $I_s$  — формулой (12.6):

$$pR \approx \frac{kT}{2rNe^2w} \ln \left[ \frac{2n_{e0}(e\phi)^{1/2}}{q_0 kT} \exp \left( -\frac{eV_e}{kT} \right) \right].$$

Фактическое фотонапряжение промежуточной частоты при наложении переменного смещения определяется выражением

$$V_{IF} = |I| R_p, \quad (12.23)$$

где  $|I|$  определяется выражением (12.17), а стационарный поток  $\Psi_0$  равен

$$\Psi_0 = \frac{I_s}{\omega t} = \frac{\text{плотность тока насыщения}}{\text{поперечное сечение}}, \quad (12.24)$$

где  $\omega$  — ширина бикристалла,  $t$  — толщина бикристалла (фиг. 12.12).

Используя выражение (12.6), получаем

$$\Psi_0 = \frac{2rNe}{t}. \quad (12.25)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} V_{IF} = & \frac{kT}{\omega t} (1 + M \cos \omega_s t) \times \\ & \times \left\{ 1 - \frac{\exp(-iar_0 \sqrt{V_e})}{1 + aL} \left[ J_0 \left( \frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right) + 2iJ_1 \left( \frac{ar_0}{2} \frac{V_L}{\sqrt{V_B}} \right) \cos \omega_L t \right] \right\} \times \\ & \times \ln \left[ \frac{2n_{e0}}{q_0} \frac{(e\phi)^{1/2}}{kT} \exp \left( - \frac{eV_e}{kT} \right) \right]. \quad (12.26) \end{aligned}$$

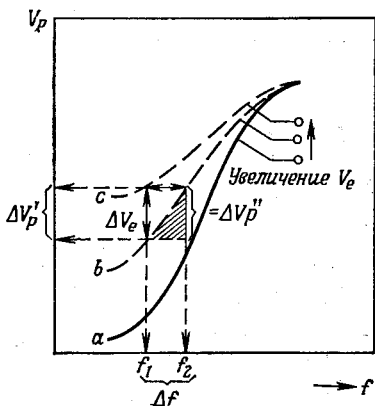
Как мы уже говорили в связи с выражением (12.17), в практических случаях всегда имеются способы упростить выражение (12.26) в зависимости от относительной величины параметров. Вообще говоря,  $(ar_0/2)(V_L/\sqrt{V_B}) \ll 1$  или  $(ar_0/2)(V_L/\sqrt{V_e}) \ll 1$ , и функции Бесселя  $J_0$  и  $J_1$  можно разложить в ряды по малым значениям аргумента согласно (12.15).

Интересное соотношение между фотооткликом, напряжением смещения и оптической частотной характеристикой имеет другие важные следствия. На фиг. 12.13 показаны три различные кривые фотоответа, т. е. три различных значения напряжения смещения на кривых зависимости фотонапряжения от оптической частоты (см., например, фиг. 10.64). Это приводит к возможности смешивания напряжений, обусловленной следующими двумя причинами:

- 1) изменением напряжения смещения  $\Delta V_e$  и изменением амплитуды падающего света  $\Delta \Psi$ ;
- 2) изменением напряжения смещения  $\Delta V_e$  и изменением частоты падающего света  $\Delta f$ .

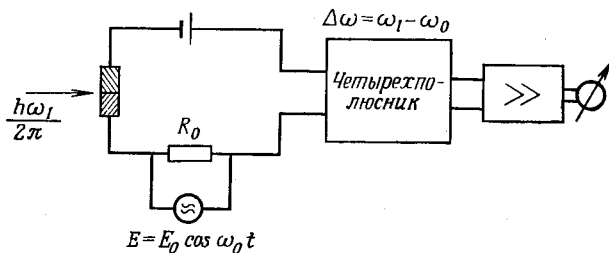
На фиг. 12.13 мы видим, что изменение фотонапряжения может вызываться либо изменением напряжения смещения  $\Delta V_e$ , либо изменением частоты  $\Delta f$ . При изменении  $\Delta V_e$  рабочая точка перемещается от кривой *b* до кривой *c*, изменяя соответственно фотонапряжение на величину  $\Delta V'_p$ .

Изменение частоты светового сигнала от  $f_1$  до  $f_2$  вызывает изменение фотонапряжения вдоль кривой  $b$  и дает разность  $\Delta V_p'$ . Поэтому либо  $\Delta V_e$  (за счет переменного смещения) может вызвать изменение  $\Delta V_p'$  при фиксированной частоте светового сигнала, либо изменение частоты сигнала  $\Delta f = f_1 - f_2$  вызывает изменение  $\Delta V_p''$ . Следовательно, смешивание светового сигнала, модулированного по частоте ( $\Delta f$ ) и по амплитуде переменного напряжения смещения ( $\Delta V_e$ ), приводит к появлению амплитудно-модулированного сигнала промежуточной частоты. Другими словами, изменения частоты вызывают изменения сопротивления, вызванные переменным напряжением смещения.



Фиг. 12.13. Фотоответ бикристалла и его исследование.

Таким образом, можно сделать заключение, что бикристалл является не только чувствительным приемником света, но может также детектировать световые сигналы, модулированные по частоте. В этой связи важную роль играют вопросы, связанные



Фиг. 12.14. Бикристаллический смеситель.

$E_0 \cos \omega_0 t$  — напряжение гетеродина.  $\Delta \omega = \omega_1 - \omega_0$  — промежуточная частота,  $\omega_1$  — поднесущая частота.

с величиной отношения сигнала к шуму такого приемника света. Поскольку бикристалл является не счетчиком квантов, а барьерным детектором и смесителем, преобразование частоты посредством модуляции света вызывает дополнительный квантовый шум и снижает чувствительность. Следовательно, приборы такого типа лучше всего использовать в системах оптической связи в тех случаях, когда световой пучок несет модулированные по частоте сигналы (см., например, фиг. 12.14). При



нескольких частотах напряжения смещения можно получить несколько промежуточных частот, которые могут быть выделены соответствующими электрическими цепями. Были получены эквивалентные схемы генераторов шумов для таких смесителей света и найдено отношение сигнала к шуму [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bube R. H.*, Photoconductivity in Solids, Wiley, New York, 1960. (Имеется перевод: Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, ИЛ, М., 1962.)
2. *Shockley W.*, Bell System Techn. Journ. (3), 435 (1949).
3. *Mataré H. F.*, Intern. Journ. Electronics, 19 (5), 405 (1965).
4. *Cho K. S., Mataré H. F., Solomonian A. H.*, Intern. Journ. Electronics, 19 (6), 549 (1965); *Mataré H. F., Cho K. S.*, Parameter Dependence of IF Voltage in Optical Mixers and Bias Dependence of Photoconductivity in Bicrystals, Proc. Electronic Components Conference, IEEE, Washington, 1966, p. 415.
5. *Cho K. S., Mataré H. F.*, Solid State Electronics Journ., 10, 365 (1967).
6. *Mataré H. F.*, Dislocation Plane Devices in Optical Communication, Advance in Electronics, Proc. XIIIth International Scientific Congress on Electronics, Rome, Italy, vol. 1, 1966.
7. *Gaertner W.*, Phys. Rev., 116, 84 (1959).

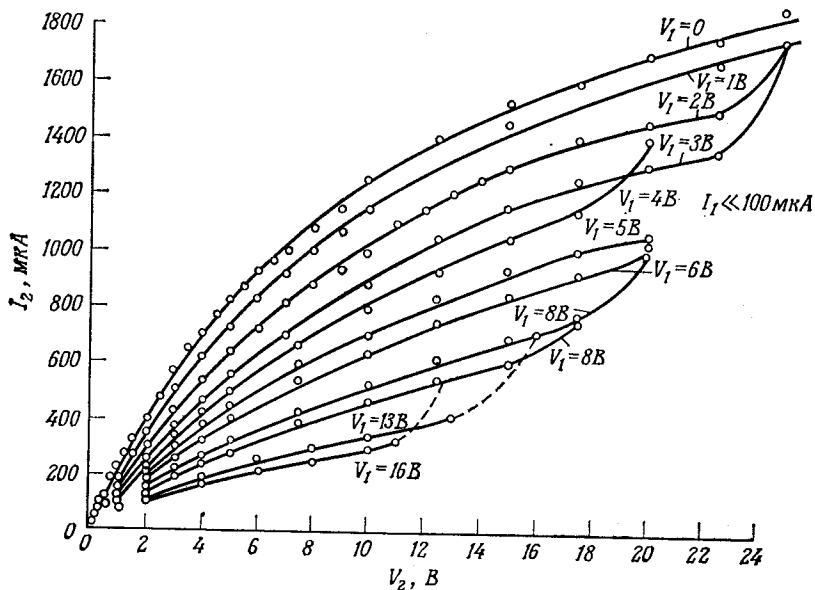
### § 3. Полевой дислокационный транзистор

Ранние исследования транзисторных структур на основе границ зерен показали, что запорная ветвь вольтамперной характеристики (насыщение) может заметно изменяться напряжением смещения, приложенным к проводящему слою границы зерен через электроды, имеющие омический контакт [1].

При дальнейших измерениях было установлено, что такие транзисторы на основе границ зерен могут иметь коэффициент усиления по мощности 20 дБ и больше [2—4], особенно когда проводящий слой границы зерен используется как эмиттер, материал с электронной проводимостью с одной стороны от границы — как коллектор, а такой же материал с другой стороны — как база.

В такой структуре геометрия для случая высоких частот не является наилучшей, так как при таком включении емкость эмиттер — база достигает сравнительно больших значений. Кроме того, не находит применения вырожденная (близкая к металлической) проводимость слоя границы зерен и, следовательно, полностью не используется ее температурная независимость. Однако если слой границы зерен использовать как проводящий канал в структуре униполярного транзистора, то указанные важные свойства этого слоя проявят себя полностью [5, 6]. На фиг. 12.15 показано, как изменяется при комнатной температуре зависимость тока от напряжения  $I_2(V_2)$  вдоль слоя границы бикристалла, когда к концам образца приложено на-

пряжение  $V_1$  (ток утечки  $I_1$ ). Когда напряжение на слое пространственного заряда  $V_1$  возрастает (положительное), ток  $I_2$  вдоль этого слоя убывает. Как уже рассматривалось, проводимость в слое пространственного заряда определяется главным образом дырками. Поэтому смещение между слоем границы и

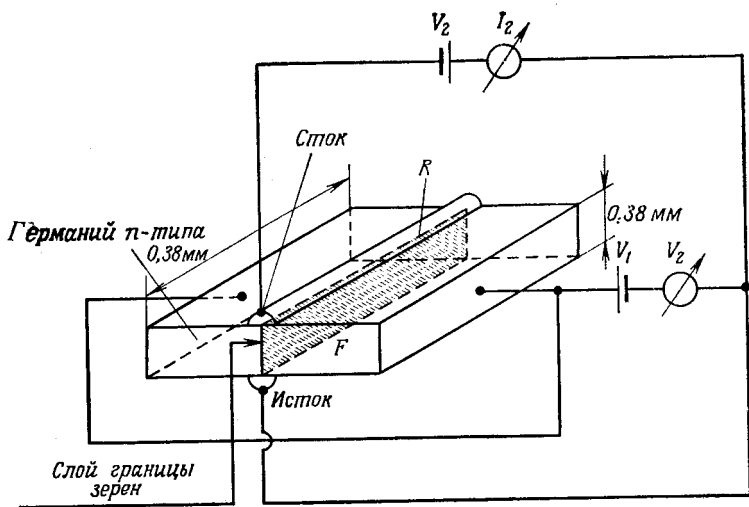


Фиг. 12.15. Вольтамперные характеристики дислокационного полевого транзистора.

Зависимость тока слоя от напряжения слоя. Параметром является напряжение затвора. Германий  $n$ -типа,  $\rho=1,50$  Ом·см (комнатная температура).

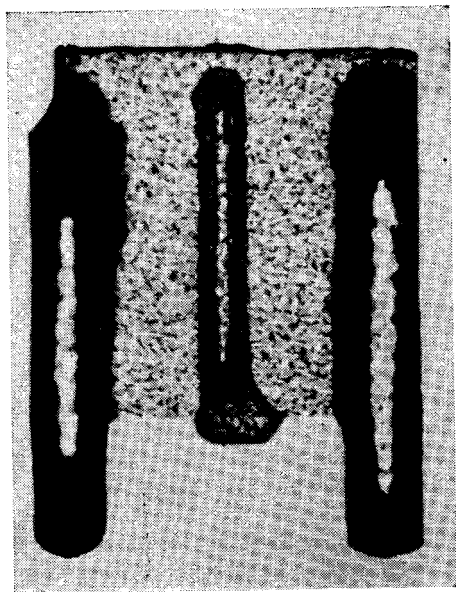
объемом действует аналогично напряжению затвора в нормальной структуре поверхностно-барьерного полевого транзистора. Схема прибора показана на фиг. 12.16, где указаны также размеры исследуемых образцов. На фиг. 12.17 показан такой транзистор (увеличение в 30 раз). Контакт границ зерен (вплавленный индий) расположен в центре (контакты сток — исток), электроды затвора расположены на каждой монокристаллической половине.

На фиг. 12.18 показана простая эквивалентная схема такого усилителя на основе эффекта поля. Вход со стороны затвора имеет довольно большой импеданс ( $10^5$  Ом), обусловленный внутренним полем барьера. Емкость затвор — исток и затвор — сток порядка  $100$  пФ  $\approx 100$  см. Такое высокое значение обусловлено большим размером образцов и использованием сильно



Фиг. 12.16. Размеры и электрическая цепь усилителя на основе границы зерен.

F — индиевый вплавленный контакт с напряжением смещения в прямом направлении,  
R — индиевый вплавленный контакт с напряжением смещения в запиорном направлении.



Фиг. 12.17. Полевой транзистор на основе границы зерен.

На боковых сторонах бикристалла контакты Pb—Sb; центральный контакт с границей зерен — индиевый (30X).

легированного материала ( $N > 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). То же относится и к выходной емкости. Сопротивление плоскости границы зерен (сопротивление канала) в этом случае составляет 1000 Ом.

Из выражения для проводимости  $\sigma_s$  (10.154) (гл. 10, § 6) можно получить динамическую проводимость, обусловленную модуляцией заряда  $\pm \Delta Q$  на затворе:

$$\sigma_s = \mu \frac{Q \pm \Delta Q}{l^2}. \quad (12.27)$$

Это приводит к выражению для тока слоя  $I_s$

$$I_s = \mu \frac{Q \pm \Delta Q}{l^2} V_s, \quad (12.28)$$

где  $V_s$  — напряжение слоя.

Крутизна вольтамперной характеристики прибора  $g_s$

может быть получена дифференцированием тока канала (слоя границы зерен)  $I_s$  по напряжению входа или напряжению затвора  $V_g$  при постоянном напряжении стока или канала  $V_s$ :

$$g_s = \left( \frac{\partial I_s}{\partial V_g} \right)_{V_s = \text{const}}. \quad (12.29)$$

Согласно гл. 10, § 6, ток канала или слоя границы зерен можно представить как заряд, деленный на пролетное время канала. Следовательно,

$$g_s = \frac{\partial (Q/\tau_s)}{\partial V_g} = \frac{\Delta C(f)}{\tau_s}. \quad (12.30)$$

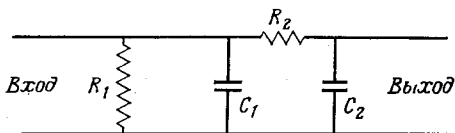
На высоких частотах емкость электрода затвора зависит от рабочей частоты  $f$ .

На этой основе можно определить также максимальное усиление по напряжению [10]

$$G_{\text{макс}} = \frac{\Delta C(f)}{\tau_s} \left[ \frac{1}{\tau_c} \frac{\partial Q}{\partial V_g} + Q \frac{\partial \left( \frac{1}{\tau_s} \right)}{\partial V_g} \right]_{V_s = \text{const}}^{-1}, \quad (12.31)$$

где  $G_{\text{макс}}$  выражается через изменение емкости, вызванное изменением напряжения затвора. Если, кроме емкости, электрод затвора обладает индуктивностью  $L_s$ , то вместо выражения (12.31) получаем

$$G_{\text{макс}} = \frac{\Delta C(f) \tau_s}{\Delta C(f) L_s + \tau_s^2} \left[ \frac{1}{\tau_c} \frac{\partial Q}{\partial V_g} + Q \frac{\partial \left( \frac{1}{\tau_s} \right)}{\partial V_g} \right]_{V_s = \text{const}}^{-1}. \quad (12.32)$$



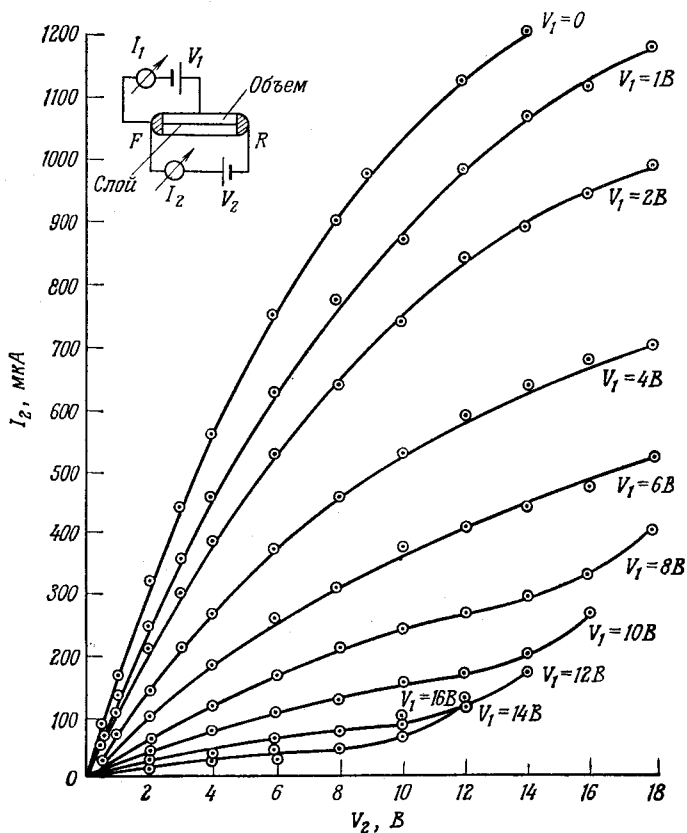
Фиг. 12.18. Упрощенная эквивалентная схема усилителя на основе границы зерен.

$C_1 \sim 100$  пФ — емкость контакта,  $C_2 \sim 100$  пФ — емкость границы зерен,  $R_2 \sim 1000$  Ом — сопротивление канала,  $R_1 \sim 10^5$  Ом — сопротивление утечки.

Усилители такого типа исследовались [7] при комнатной температуре, при температуре жидкого азота (78 К) и при температуре жидкого гелия (4,2 К). При этом было обнаружено увеличение крутизны характеристики с понижением температуры. На фиг. 12.19 показаны типичные вольтамперные характеристики (по оси ординат отложена сила тока слоя, по оси абсцисс — напряжение слоя; параметром семейства характеристик является напряжение затвора). При температуре жидкого гелия ток затвора  $I_1$  пренебрежимо мал:

$$I_1 < 10^{-7} \text{ А.}$$

Отсюда видно, что под действием поля вырожденная проводимость границы зерен весьма сильно изменяется. Такое сильное



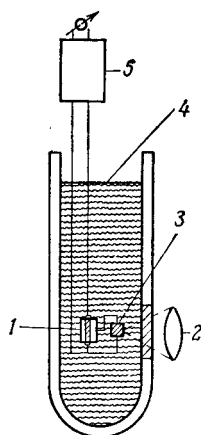
Фиг. 12.19. Вольтамперная характеристика полевого транзистора на основе границы зерен при температуре жидкого гелия.

Германий  $n$ -типа,  $\rho=1,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,  $T=4,2 \text{ К}$ .

изменение было трудно объяснить [8]. Причина этого изменения, по-видимому, состоит в малой энергии активации уровней ненасыщенных связей, заполненных электронами, которые продолжают участвовать в проводимости даже при очень низких температурах. Поэтому имеет место компенсация захваченных электронов свободными дырками пространственного заряда вокруг дислокационного слоя (на расстояниях около  $10^{-5}$  см от ядра дислокации). Поэтому изменение потенциала слоя пространственного заряда (толщиной порядка  $10^{-4}$  см) влияет на число дырок, а следовательно, и на проводимость слоя. Такие приборы были построены и использованы в низкотемпературных экспериментах [9].

Некоторые свойства этих приборов представляют определенный интерес для создания высокочувствительных оптических и сверхвысокочастотных устройств. Проблема усиления слабых сигналов от фотодетекторов является весьма актуальной. Для детектирования слабых оптических сигналов в далекой инфракрасной области используются легированные амфотерными примесями монокристаллы германия. Во всех случаях оптическое детектирование для длин волн больше 10 мкм должно производиться при низкой температуре. Кристаллами с хорошей чувствительностью к излучению в интервале длин волн от 10 до 20 мкм являются: германий и кремний, легированные цинком, германий, легированный ртутью, германий и кремний, легированные золотом, германий, легированный кадмием, а для длин волн в интервале от 20 до 40 мкм — германий, легированный медью, и германий, легированный цинком.

Такие фотопроводники имеют наивысшую чувствительность при гелиевой температуре, где  $kT$  ниже уровня шумов. Усиление сигнала, испускаемого квантовым счетчиком, без добавления теплового шума представляет собой важную задачу. Кабель, соединяющий такой инфракрасный детектор, расположенный в криостате, с усилителем, находящимся при комнатной температуре, увеличивает уровень шумов до 20 дБ и снижает чувствительность детектора. Поэтому низкотемпературный усилитель, соединенный с детектором и расположенный в криостате, дает идеальное решение задачи. После достаточного усиления сигнал



Фиг. 12.20. Бикристаллический полевой транзистор, как низкотемпературный усилитель в установке, чувствительной к инфракрасному излучению.

1 — бикристаллический полевой транзистор; 2 — инфракрасное устройство; 3 — германиевый кристалл с двойным легированием; 4 — низкотемпературный охлаждаемый элемент; 5 — усилитель.

поступает на усилитель, находящийся при комнатной температуре, без заметного уменьшения отношения сигнала к шуму (фиг. 12.20). Если усилитель на бикристалле настолько мал, что может реагировать на высокие частоты, то его можно использовать в сочетании с мазерными приемниками. В обычном выражении для крутизны характеристики [8]

$$g = 2\sigma_0 \frac{\omega d}{l} \quad (12.33)$$

толщина слоя пространственного заряда определяется свойствами кристалла, а отношение  $d/l$  можно сделать достаточно большим путем увеличения ширины канала  $d$  и уменьшения его длины  $l$  (т. е. используя тонкие бикристаллы) (см. также фиг. 12.16).

Было показано также, что индуктивность в цепи затвора, которая всегда присутствует вследствие наличия выводных проводников, может увеличивать предельную частоту [8].

Наконец, следует указать, что только малый уровень шумов такого прибора оправдывает его применение в качестве низкотемпературного полевого транзистора. Если даже при комнатной температуре полевой транзистор имеет низкий уровень шумов, то усилитель на его основе, работающий при гелиевой температуре, обладает крайне малыми шумами. Как известно [11], шумовые сопротивления обычных полевых транзисторов очень малы и определяются тепловым шумом проводящего канала с незначительной долей дробового шума контактов затвора [10]. Согласно Ван дер Зилу, эквивалентное шумовое сопротивление  $R_e$  (в формуле  $\bar{i}^2 = 4kTR_e\Delta f g_m^2$ , где  $g_m$  — среднее значение крутизны) может быть представлено в виде

$$R_e \approx \frac{g_{\text{макс}}}{g_s^2}; \quad (12.34)$$

здесь

$$g_s = - \left( \frac{\partial I_s}{\partial V_g} \right)_{V_s = \text{const}} \quad \text{— крутизна истока,} \quad (12.35)$$

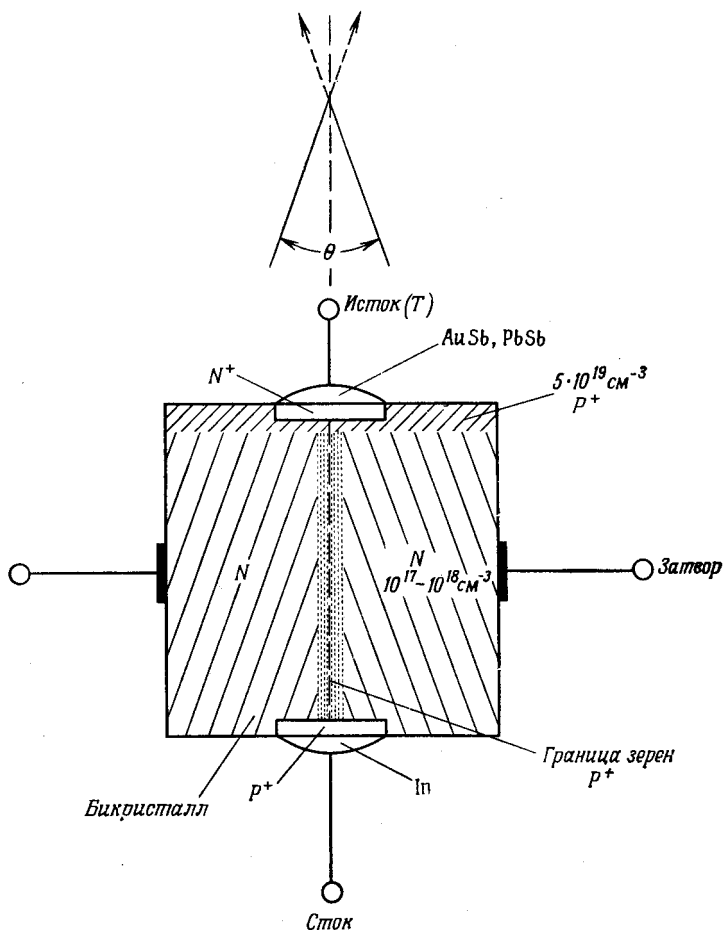
$$g_d = - \left( \frac{\partial I_s}{\partial V_s} \right)_{V_g = \text{const}} \quad \text{— крутизна стока,} \quad (12.36)$$

$$g_{\text{макс}} = g_d + g_s. \quad (12.37)$$

Значение  $R_e$ , полученное по формуле (12.34), близко к  $1/g_{\text{макс}}$ , если рассматривается область насыщения ( $g_s \approx g_{\text{макс}}$ ,  $g_d \approx 0$ ). В этой области шумовое сопротивление можно считать равным величине, обратной крутизне характеристики. Однако учет токов утечки контакта и обусловленного ими дробового шума

приводит к тому, что уровень шумов зависит от отношения величины, обратной импедансу нагрузки,  $g_0$  к квадрату проводимости контакта или затвора  $g_0/g_d^2$  [10].

Были также попытки использовать границу зерен как слой малого сопротивления для базовой модуляции в туннельных транзисторах [12]. Задача заключается в эффективной модуляции тока базы; поэтому слой границы зерен используется как продолжение базы, которое может изменяться под действием поля (фиг. 12.21). На одной стороне кристалла слой,



Фиг. 12.21. Схема полевого туннельного транзистора на основе границы зерен.



легированный до вырождения ( $P^+ \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), используется в качестве базовой области туннельного электронно-дырочного перехода ( $P^+ - N^+$ -структура). Омический контакт к базе создается на противоположном торце образца через подслой  $P^+$ -типа. Электроды затвора расположены на наружных сторонах монокристаллических половинок таким образом, чтобы оказывать наибольшее влияние на модуляцию слоя границы зерен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Mataré H. F.*, IRE Record of New York Convention, March 21—24, 1955, p. 113.
2. *Mataré H. F.*, Zs. Naturforsch., **10a**, 640 (1955).
3. *Mataré H. F.*, Phys. Rev., **98**, 1179 (1955).
4. *Mataré H. F.*, Internationale Electronische Rundschau, **10** (8), 209 (1956); **10** (9), 253 (1956).
5. *Mataré H. F.*, Anisotropy of Carrier Transport in Semiconductor Bicrystals в книге Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Academic, New York, 1959, p. 73.
6. *Mataré H. F.*, Proc. Electr. Eng. (Brit.), **106**, part B, suppl. 15, 293 (1959).
7. *Weinreich O. A.*, *Mataré H. F.*, *Reed B.*, Proc. Phys. Soc. (Brit.), **73**, 969 (1959).
8. *Mataré H. F.*, Fortschritte der Hochfrequenztechnik, **5**, 347 (1960).
9. *Mataré H. F.*, *Reed B.*, *Weinreich O. A.*, Us. Patent 2970 229 of Jan. 31, 1961, filed Oct. 10, 1958, Temperature Independent Transistor with Grain Boundary.
10. *Mataré H. F.*, Direct Current Journ. (British), **6** (5), 1 (1961).
11. *Van der Ziel A.*, Proc. IRE, **50** (8), 1808 (1962).
12. *Mataré H. F.*, US Patent 3 171 042 of Feb. 23, 1965, filed Sept. 8, 1961, Device with Combination of Unipolar Means and Tunnel Diode Means.

#### § 4. Датчики упругих напряжений и деформаций

В связи с приборами на основе дислокаций мы рассмотрим кратко возможность применения необычных конфигураций решетки в дислокационном слое, а также того обстоятельства, что этот слой отделен от окружающего кристалла электронно-дырочными переходами.

Работа обычного полупроводникового датчика упругих напряжений основана на использовании эффекта пьезосопротивления, т. е. взаимодействия между упругим напряжением и электрическим сопротивлением [1]. В материалах, имеющих кубическую симметрию, подобных кремнию, играют роль лишь коэффициенты пьезосопротивления  $\pi_{11}$ ,  $\pi_{12}$  и  $\pi_{44}$  ( $\pi_{44} = \pi_{55} = \pi_{66}$ ), так как все остальные сдвиговые компоненты равны нулю.

Для кубических кристаллов, подобных кремнию и германию, можно показать, что матрица коэффициентов пьезосопротивления для прямоугольной системы координат с осями, совпадаю-

щами с главными осями кристалла, имеет вид

$$\pi_{qp} = \begin{bmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{bmatrix}. \quad (12.38)$$

Следовательно, только  $\pi_{11}$ ,  $\pi_{12}$ ,  $\pi_{44}$  являются коэффициентами пьезосопротивления, которые соответствуют осям кристалла.

Если нитевидный образец кремния, находящийся в электрическом поле  $E$ , подвергается действию продольного напряжения, то ток  $i$  выражается соотношением

$$\frac{E}{\rho} = i(1 + \pi_i \sigma), \quad (12.39)$$

где  $E$  — напряженность поля (В/см),  $\rho$  — удельное сопротивление (Ом·см),  $i$  — сила тока (А),  $\pi_i$  — продольный коэффициент пьезосопротивления,  $\sigma$  — продольное напряжение.

Принимая, что ток течет вдоль продольной оси элемента, и используя направляющие косинусы  $l_1$ ,  $m_1$ ,  $n_1$  тока относительно кубических осей кристалла, продольный коэффициент пьезосопротивления можно записать в следующем виде:

$$\pi_i = \pi_{11} - 2(\pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44})(l_1^2 m_1^2 + l_1^2 n_1^2 + m_1^2 n_1^2). \quad (12.40)$$

Продольный коэффициент пьезосопротивления можно также выразить в виде функции от индексов Мюллера  $h$ ,  $k$ ,  $l$ :

$$\pi_i = \pi_{11} + 2(\pi_{44} + \pi_{12} - \pi_{11}) \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (12.41)$$

Вводя относительное изменение удельного сопротивления  $\Delta\rho/\rho_0$ , получаем простое соотношение

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \pi_i \sigma, \quad (12.42)$$

где  $\rho_0$  — удельное сопротивление в отсутствие упругого напряжения,  $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ .

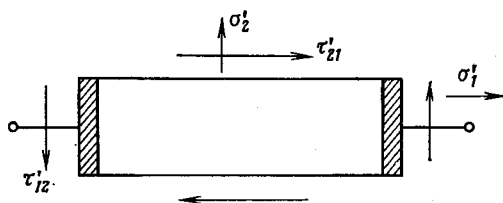
Хорошо известно, что изменения удельного сопротивления в зависимости от упругого напряжения  $\sigma$  (12.42) увеличиваются, если имеется несколько компонент напряжения. В этом случае складывается несколько компонент пьезосопротивления с различными комбинациями векторов электрического поля и тока. Рассмотрим, например, полупроводниковый измеритель деформации с током в продольном направлении (фиг. 12.22). Если

имеются продольное напряжение  $\sigma'_1$ , поперечное напряжение  $\sigma'_2$  и сдвиговое напряжение  $\tau'_{12} = \tau'_{21}$ , то относительное изменение сопротивления определяется выражением

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \pi'_{11}\sigma'_1 + \pi'_{12}\sigma'_2 + \pi'_{44}\tau'_{12}, \quad (12.43)$$

где  $R_0$  — сопротивление в отсутствие упругих напряжений,  $\Delta R = R - R_0$  — изменение сопротивления,  $R$  — сопротивление при наличии напряжения.

В микроскопическом масштабе три главные компоненты упругого напряжения в кристалле могут проявляться как лишь



Фиг. 12.22. Полупроводниковый датчик деформаций и компоненты упругого напряжения  $\sigma'_1$ ,  $\sigma'_2$ , а также сдвиговые напряжения  $\tau'_{12}$ ,  $\tau'_{21}$ .

одно внешнее напряжение в выражении для изменения сопротивления  $\Delta R$ .

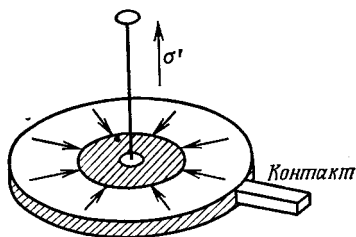
Например, значения наиболее важных коэффициентов пьезосопротивления кремния при температуре 300 К приведены ниже [3] (в единицах  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/дин,  $\pi_i = \pi_{11} - \pi_{12} - \pi_{44}$ ):

Тип проводимости	Удельное сопротивление, Ом·см	$\pi_{11}$	$\pi_{12}$	$\pi_{44}$	$\pi_i$
Электронный	11,7	-102,2	53,4	-13,6	-142,0
Дырочный	7,8	6,6	-1,1	138,1	-130,4

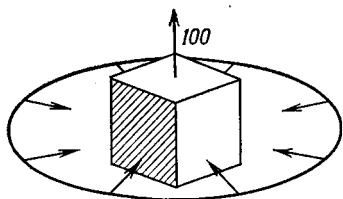
Чтобы получить максимальное значение  $\Delta\rho/\rho_0$  в соотношении (12.41), необходимо максимизировать коэффициент пьезосопротивления  $\pi_i$ , что достигается выбором направления упругого напряжения относительно кристаллографических осей. При наложении неаксиальной деформации эффективность датчика, изготовленного из монокристаллического материала, ограничивается нелинейным характером (насыщением) зависимости  $\Delta R/R_0$  от компоненты упругого напряжения. Следовательно, желательно использовать такую геометрию образца, которая способствует суммированию деформации по некоторым кристаллографическим направлениям. Этому условию удовлетворяет направление

тока, перпендикулярное плоскости датчика (фиг. 12.23). Однако в случае совпадения направления тока с одним из главных кристаллографических направлений основной вклад в пьезосопротивление дают компоненты недеформированной решетки (фиг. 12.24).

В бикристаллах наличие разупорядоченного слоя границы зерен обеспечивает возможность перекрытия областей с различным значением  $\Delta R/R_0$ , обусловленную перекрытием отдельных компонент упругого напряжения (сжатие — растяжение). Рассмотрим, например, внешнее упругое напряжение  $\sigma_a$ , действующее в дислокационном слое (фиг. 12.25). Пусть оно



Фиг. 12.23. Направление тока перпендикулярно плоскости действия упругих сил датчика напряжений и деформаций.



Фиг. 12.24. Главное направление тока [100] внутри датчика концентрической деформации.

действует в точке  $A$  внутри слоя. Тогда такое напряжение можно разложить на две компоненты:  $\sigma_b$ , перпендикулярную плоскости (100) правой половины бикристалла, и  $\sigma_c$ , перпендикулярную дислокационной плоскости. Следовательно, относительное изменение сопротивления в направлении дислокационного слоя зависит от двух основных пьезоэлектрических коэффициентов. Возникающие силы деформации решетки, особенно на смещенных плоскостях решетки (касательная  $t$ ), вызывают изменение пьезосопротивления в нарушенном слое бикристалла  $\Delta$ .

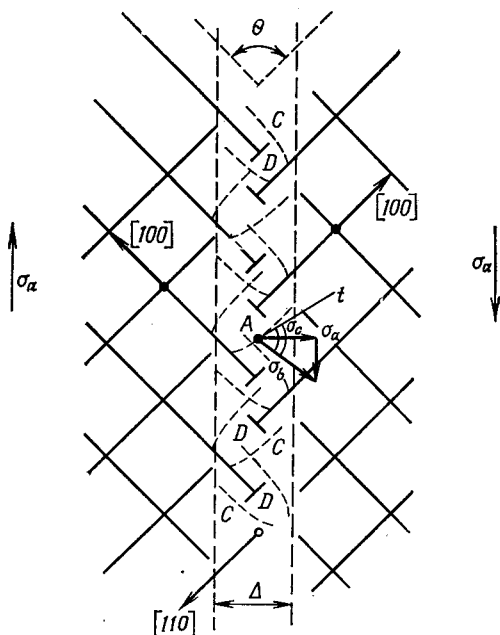
Контакты с дислокационной плоскостью были рассмотрены ранее. Как правило, они изготовлены из дырочного материала, обеспечивающего омический контакт со слоем дырочной проводимости, окружающим дислокационную плоскость.

Известно, что деформация электронно-дырочного перехода вызывает сильное изменение тока насыщения на запертой ветви вольтамперной характеристики. Много приборов основано на использовании изменения тока электронно-дырочных переходов (когда в транзисторных структурах возможно также непосредственное усиление). Эти эффекты могут использоваться также в приборах на основе бикристаллов, где такие переходы расположены в дислокационной плоскости.

В выражение для упругой энергии границы зерен

$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_r dr, \quad (12.44)$$

выведенное в гл. 6, § 1 и 2, для радиальной компоненты напряжения  $\sigma_r$  ( $b$  — вектор Бюргерса), можно ввести добавочную



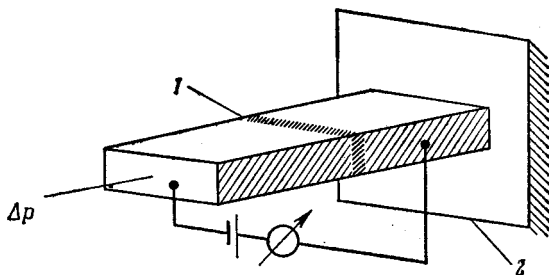
Фиг. 12.25. Упругие напряжения вблизи дислокационной плоскости. С — область сжатия, D — область растяжения.

компоненту внешнего упругого напряжения  $\sigma_a$ ; тогда получим приближенное выражение для приращения энергии

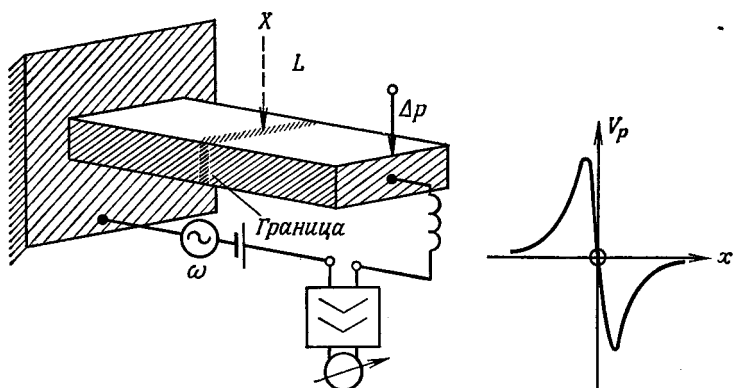
$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \left[ \frac{\mu_b}{2\pi r (1-\nu)} + \sigma_a \right] dr, \quad (12.45)$$

где  $\mu_b$  — модуль сдвига ( $\sim 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup> для германия и кремния),  $\nu$  — коэффициент Пуассона ( $\sim 0,4$  для германия и кремния). Таким образом,

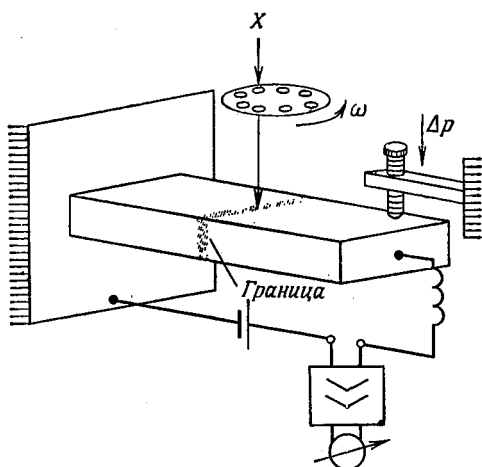
$$E_{\perp} = \frac{\mu_b^2}{4\pi (1-\nu)} \ln \left( \frac{r_1}{r_0} \right) + \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_a dr. \quad (12.46)$$



Фиг. 12.26. Бикристаллический датчик.  
1—граница зерен, 2—медная пластинка (контакт).

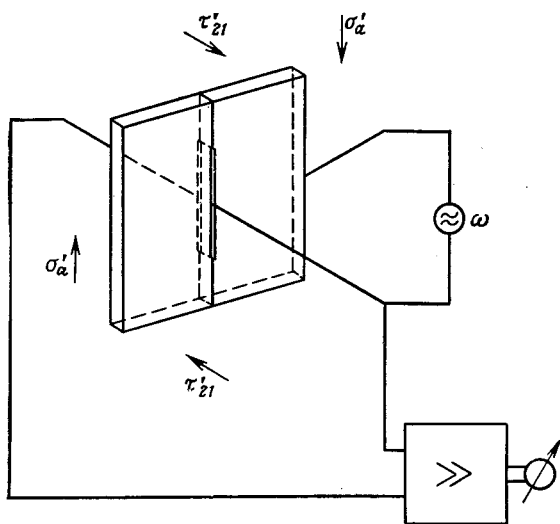


Фиг. 12.27. Бикристаллический датчик как фототранзистор с переменным напряжением смещения.



Фиг. 12.28. Бикристаллический датчик как усилитель световых сигналов.

Имеется несколько способов использования электронно-дырочных переходов в датчиках упругих напряжений и деформаций на основе слоя границы зерен. Например, на фиг. 12.26 показан бикристалл, в котором давление  $\Delta P$ , приложенное перпендикулярно плоскости границы зерен, изменяет ток перехода. Может быть также использована чувствительность электронно-дырочного перехода к свету (фиг. 12.27), если давление  $\Delta P$



Фиг. 12.29. Бикристаллический полевой транзистор как датчик упругих напряжений и деформаций.

приложить параллельно дислокационному слою. Здесь переменное электрическое напряжение смещения обеспечивает усиление. Подобным образом можно модулировать интенсивность света и усиливать возникающие изменения тока (фиг. 12.28). Наиболее чувствительный прибор без использования света (фототранзистор) изготавливается в виде полевого транзистора, описанного в § 3 данной главы. В этом случае бикристаллическая пластинка полевого транзистора укрепляется на мембране, и на контакт затвора подается малое переменное напряжение. При этом контакты стока и истока (на границе зерен) соединены с усилителем (фиг. 12.29). Большое число ориентационных соотношений, которые могут существовать в бикристаллах и могут быть использованы для повышения их чувствительности в качестве тензодатчиков, пока еще подробно не изучено. Но, по-видимому, имеет смысл рассмотреть такую структуру, где осу-

ществляется комбинированное перекрытие компонент пьезосопротивления для получения особенно чувствительных датчиков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Semiconductor and Conventional Strain Gages, eds. Mills Dean III and R. D. Douglas, Academic, New York, 1962.
2. Integrated Silicon Device Technology, vol. V, Physical-Electrical Properties of Silicon. Techn. Report ASD-TDR-63-316, Research Triangle Institute, Project 4159, Task 415905.
3. Smith C. S., Phys. Rev., **94**, 42 (1954).



Знание свойств дислокаций и дислокационных рядов необходимо прежде всего для определения характеристик соответствующих приборов, их эффективности, надежности и воспроизводимости. Поскольку приборы заключены в малом объеме и должны сохранять свои характеристики, качество материала приобретает все возрастающее значение.

В микроэлектронике, где размеры приборов уменьшаются, а их плотность возрастает, качество материала объема является ключом к определению эффективности приборов в условиях, когда надежно контролируются параметры процессов их изготовления.

Однако качество данного кристаллического материала является сложной функцией типа приборов, их плотности, условий работы, параметров технологических процессов и стоимости. Невозможно определить качество материала независимо от указанных параметров. С другой стороны, высокая плотность современных микросхем привела к разработке способов точного контроля качества кристаллического материала и к массовому производству монокристаллов диаметром около 10 см, имеющих не только гарантированную малую плотность дислокаций, но также радиальный и продольный градиенты сопротивления в пределах 0,1% при обычных интервалах легирования. Контроль становится крайне трудным во всех случаях, когда необходимо учитывать дислокации, возникающие в ряде процессов, например при диффузии и ионном внедрении.

Эта область исследований имеет величайшее значение для разработки и промышленного изготовления приборов. Поэтому мы сделаем несколько замечаний, которые могут оказаться полезными для поисков более совершенных методов контроля всех параметров, определяющих качество кристалла.

Сначала мы рассмотрим некоторые основные эффекты, обусловленные наличием в приборах дислокаций; затем обратим наше внимание на важную область исследования свойств тонких пленок. Здесь мы рассмотрим ограничения, вызываемые структурными нарушениями. Образование кристаллов на основе гомоэпитаксиальных и гетероэпитаксиальных процессов также весь-

ма важно для построения современных приборов и может быть объединено с разработкой самого прибора. Необходимо знать ограничения этих методов, чтобы избежать хорошо известной ситуации, когда при лабораторном изготовлении получаются образцы высокого качества, но при массовом производстве процент выхода оказывается крайне низким или стоимость очень высокой.

### § 1. Дислокации в приборах с электронно-дырочными переходами

Влияние дислокаций в объеме кристалла на удельное сопротивление, подвижность и время жизни было рассмотрено выше. Вообще говоря, дислокации не увеличивают числа свободных электронов, как это предполагал первоначально Рид, на самом деле они исключают свободные электроны из общего числа свободных носителей, образуя пространственный заряд. Однако, как было указано в случае соединений типа  $A^{III}B^V$ , возможны ситуации, когда дислокации действуют как доноры.

Работы, выполненные для кремния, также показали, что возможны оба случая в зависимости от окружения дислокаций при легировании.

Имеется много литературы, посвященной нарушениям решетки, в основном точечным дефектам и случайно распределенным дислокациям и их свойствам в объеме кристаллов [1]. Как правило, удельное сопротивление существенно изменяется лишь при плотности дислокаций больше  $10^5$ — $10^6$  см<sup>-2</sup>, что соответствует доле объемной концентрации  $10^{-4}$  в собственном германии ( $n_i \sim 10^{13}$  см<sup>-3</sup>) и  $10^{-3}$  в кремнии ( $n_i \sim 10^{12}$  см<sup>-3</sup>). Известно, однако, что если учитывать такую «нормальную» плотность дислокаций, то радиальный градиент удельного сопротивления кристалла, выращенного по методу Чохральского, может быть меньшим, чем для бездислокационного кристалла. Такая ситуация, несомненно, обусловлена атмосферами Коттрела, образованными вокруг дислокаций. Регулярное распределение дислокаций, перпендикулярное горизонтальной оси кристалла, делает более регулярным распределение примесей и уменьшает влияние температурного градиента, различие коэффициентов сегрегации, обусловленное поворотом (градиентом угловой скорости), а также влияние образования ядра дислокации.

Параметром, чувствительным к таким малым значениям плотности дислокаций, является время жизни неосновных носителей. В германии для его определения можно следовать простому правилу

$$N_{\Delta} [\text{см}^{-2}] = (\tau [\text{с}])^{-1}.$$

Например, плотность дислокаций  $10^4 \text{ см}^{-2}$  соответствует времени жизни  $10^{-4}$  с. В материалах, где дефекты образуются при бомбардировке нуклонами, было обнаружено заметное их влияние на удельное сопротивление и подвижность. При облучении нейтронами с плотностью концентрации легирующей примеси были обнаружены сильные изменения и имел место быстрый отжиг [1]. Если на основании этих данных судить о свойствах объема кристалла, то дислокации не следует считать основной помехой в работе приборов, когда их количество соответствует «нормальной» плотности. Эта точка зрения вначале послужила основой для противоречивых аргументов, высказывавшихся в то время, когда подвижность и удельное сопротивление считались наиболее важными параметрами, определяющими возможность использования данного полупроводникового материала в приборах (1948—1952 гг.). Позднее стало очевидно, что эти параметры могут иметь хорошие значения и в то же время большая часть приборов, созданных из таких кристаллов, окажется непригодной. Это обусловлено тем, что в приборах используются области кристалла с большим градиентом концентрации примесей и сильным электрическим полем; наличие дислокаций, особенно в этих областях, вызывает ухудшение свойств таких приборов, что выявляется в процессе их эксплуатации. Этот вопрос рассматривается в данной главе. Но даже сегодня многие исследователи определяют возможность использования данного материала (например, эпитаксиально выращенных полупроводников на изолирующих подложках из другого материала) для создания приборов только на основе данных о подвижности и удельном сопротивлении. Недостатки этого метода рассматриваются в § 4 данной главы.

Современная тенденция к уменьшению размеров отдельных приборов с целью размещения большего их числа в одной пластинке и выполнению ими многих различных функций в «большой интегральной схеме» привела к интересным следствиям в отношении квантового выхода, режима работы, воспроизводимости и надежности. Уменьшение размеров приборов само по себе улучшает эксплуатационные характеристики, так как большее число приборов оказывается свободным от дислокаций. Например, в материале с плотностью дислокаций  $10^6 \text{ см}^{-2}$  на активную площадь прибора  $100 \text{ мкм}^2$ , параллельную поверхности кристалла, приходится в среднем одна дислокация. Однако мощные транзисторы с активной поверхностью в несколько квадратных миллиметров из того же материала будут иметь  $10^4$  дислокаций на поверхности электронно-дырочного перехода, что слишком много для получения достаточно хороших значений эффективности.

При уменьшении размеров отдельных приборов вследствие возрастающей плотности их размещения улучшается использова-

ние полезной поверхности кристалла. Однако с точки зрения общей эффективности применение весьма совершенного материала имеет одинаковое значение для приборов с большой и с малой рабочей поверхностью. Совершенство кристалла приобретает все большее значение по мере увеличения плотности микросхем с применением одновременного наложения активных и пассивных приборов.

Дислокации и другие крупные дефекты, такие, как скопления примесей, или комбинации тех и других являются хорошо известными причинами нарушения работы приборов, их износа, малой воспроизводимости и малой эффективности, а также отклонения от заданных параметров. Поэтому технология получения кристаллических материалов в течение многих лет развивалась в направлении создания более совершенных кристаллов. Таким же путем развивалась методика выращивания кристалла по Чохральскому и методика плавающей зоны. Развитие этих методов привело к уменьшению радиального и вертикального градиентов удельного сопротивления. Способ Дэша (уменьшение диаметра затравки), использованный в методе выращивания по Чохральскому, и модернизированная установка для метода плавающей зоны позволяют получать бездислокационный материал, а некоторые методы выращивания кристаллов (вращение и подъем с определенной скоростью) настолько усовершенствованы, что с их помощью в настоящее время можно получить материал с заданной плотностью дислокаций. Использование бездислокационных кристаллов за последние годы значительно возросло, несмотря на то, что плотность образованных дислокаций часто превышала значение  $10^3 \text{ см}^{-2}$ , соответствующее хорошим «нормальным» кристаллам. Много работ было посвящено обнаружению тех характеристик процесса, которые ответственны за образование дислокаций и нарушения работы приборов. В этой области Швуттке получил важные результаты. Он показал, что процессы диффузии, термообработки, сплавления контактов, образования оксидных слоев создают кристаллографические нарушения, которые приводят к изменениям или к полному нарушению рабочих характеристик приборов [2].

Метод осциллирующего сканирования (МОС) позволяет «видеть» эти кристаллографические изменения, создавая дифракционную рентгеновскую топографическую картину большой площади кристалла. Такой усовершенствованный дифракционный рентгеновский метод был разработан Лангом [22]; в этом методе первичный пучок экранируется и на фотопластинку падают только дифрагированные пучки. Применяя этот метод очень точного структурного анализа к большим площадям кристалла (даже к целой пластине), Швуттке использовал способ сканирования, при котором падающий пучок рентгеновских лучей

осциллирует вокруг своего основного направления с незначительными угловыми отклонениями.

Большое количество картин состояния кристалла, полученных до и после обычных процессов обработки, используемых при изготовлении приборов микроэлектроники, приводит к заключению, что образование дислокаций и дислокационных рядов (линеаризованных структур) вызывают следующие причины [23]:

- 1) поверхностные нарушения, возникающие в процессе обработки;
- 2) термическое окисление;
- 3) диффузия примесей, подобных фосфору и бору (внутри диффузионных областей);
- 4) деформации, возникающие при диффузии в пограничных областях, не подверженных действию диффузии (где напряжение возрастает скачком, особенно в случае краевых дислокаций в эмиттере);
- 5) ионное внедрение;
- 6) сплавление контактов;
- 7) напыление металла.

Первоначальный проект выращивания междендритных лент кремния ставил перед собой задачу получения совершенных кристаллов способом, более дешевым, чем способ Чохральского, который позволял бы избежать резки кристалла на пластины, сопровождающейся потерями материала.

В таких междендритных лентах были обнаружены в большом количестве кристаллографически деформированные области. При термообработке эти области переходят в сетки дислокаций и кристаллы становятся крайне несовершенными [2].

Что касается действительного влияния дислокаций на работу приборов, то экспериментальные исследования ясно указывают на возрастание тока утечки диодов и возникновение пробоя микроплазмы [3, 4]. Было обнаружено, однако, что непосредственный эффект дислокаций в кремнии менее заметен, чем в германии и в арсениде галлия. Как мы видели, кремний имеет тенденцию к образованию двойниковых структур без ненасыщенных связей, и весьма часто свободные связи дислокаций нейтрализуются окружающими точечными дефектами [5]. Атмосфера Коттрела может служить непосредственным нейтрализующим агентом. Здесь примесные атомы с радиусом, меньшим, чем радиус атомов основной решетки, находят подходящее место в областях сжатия, а примесные атомы с большим радиусом располагаются в областях растяжения, окружающих дислокации. Напыленный металл может также накапливаться в дислокациях или вокруг них как центров образования зародышей.

При изготовлении приборов, когда имеет место совместное действие различных легирующих примесей и металлов, возможно

взаимодействие примесей, дефектов и поверхностей. Осаждение меди в электронно-дырочном переходе может быть менее значительным при более высоких плотностях дислокаций в объеме кристалла, так что при некоторой термообработке атомы меди притягиваются к дислокациям, а не собираются в области пространственного заряда, где они снижают качество электронно-дырочного перехода прибора. Поэтому в данном особом случае дислокации полезны.

Следует отметить, что стабильные дислокации менее вредны, чем движущиеся, так как при изготовлении приборов вследствие действия упругих напряжений в одном направлении легко осуществляется скопление таких движущихся дислокаций. Таким образом, заключение, что дислокации являются полезной частью объема кристалла, оказывается по меньшей мере очень упрощенным [6]. Велан [3] ясно показал, что результаты измерения токов утечки в диодах могут быть связаны с основным рекомбинационно-генерационным уровнем дислокаций.

Зависимость тока в запиорном направлении от  $T(I/n_i$  от  $10^3/T)$  можно сравнить с формулой Саха — Нойса — Шокли [24] для тока, обусловленного центрами рекомбинации с уровнями, расположенными вблизи середины запрещенной зоны, т. е.

$$I_{sp} = -AWqn_i [\tau_{p0} e^{\beta(\phi_i - \phi_t)} + \tau_{n0} e^{-\beta(\phi_i - \phi_t)}]^{-1},$$

где  $A$  — константа (площадь),  $q$  — заряд электрона,  $n_i$  — концентрация собственных носителей,  $W$  — ширина области пространственного заряда,  $\beta = 1/kT$ ,  $\tau_{p0} = (N_t \sigma_n v)^{-1}$ ,  $\tau_{n0} = (N_t \sigma_p v)^{-1}$ ,  $N_t$  — концентрация центров генерации и рекомбинации в объеме кристалла,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$  — сечения захвата электронов и дырок,  $v$  — тепловая скорость свободных электронов и дырок. Тогда получим разумное значение  $\phi_i - \phi_t = \pm 0,055$  эВ для дислокационного уровня. Для середины запрещенной зоны имеем  $\phi_i = 0,585$  эВ (для кремния).

Велан показал, что в данном случае  $\phi_i - \phi_t$  отрицательно, так как положительное значение должно приводить к более высоким значениям времени жизни электронов в области пространственного заряда, чем в объеме кристалла, что маловероятно, поскольку в МОП-транзисторах дефекты присутствуют вблизи  $n^+$ -областей. Из значений  $\phi_i = 0,585$  эВ,  $\phi_i - \phi_t = -0,055$  эВ для кремния имеем

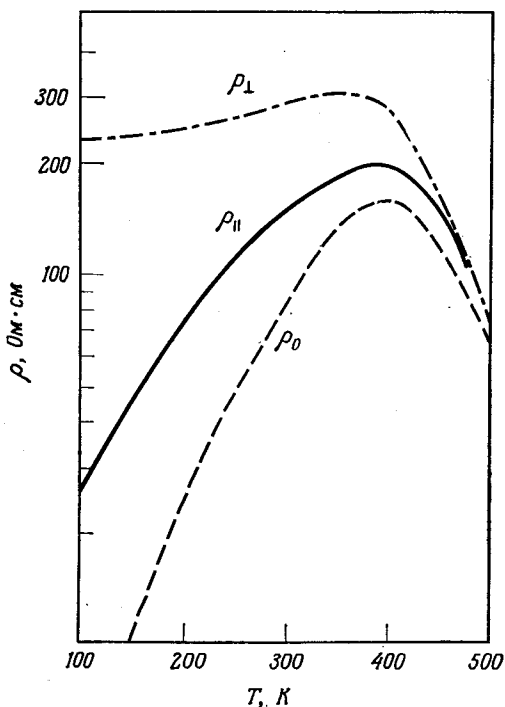
$$\phi_t = 0,640 \text{ эВ,}$$

что согласуется с энергией дислокационных уровней в кремнии, измеренной другими методами (гл. 8, § 1).

Измерения анизотропии проводимости деформированных образцов установили, что наличие цилиндров пространственного

заряда вокруг дислокаций является основным фактором, который необходимо учитывать [7] (гл. 10, § 2 и фиг. 13.1).

Объяснение увеличения токов утечки основано на наличии атмосфер Коттрела вокруг дислокаций. Здесь примесные атомы с ионным радиусом, меньшим, чем у атомов основной решетки,



Фиг. 13.1. Температурная зависимость удельного сопротивления, параллельного ( $\rho_{\parallel}$ ) и перпендикулярного ( $\rho_{\perp}$ ) дислокационной трубке ( $\rho_0$  — удельное сопротивление неизогнутого образца) [7].

Кремний n-типа,  $\rho_0=85$  Ом·см.

собираются в областях сжатия, а примесные атомы с большим радиусом — в областях растяжения, расположенных вокруг дислокации. Мы упоминали также, что металл может скапливаться в дислокациях или вокруг них, как центров образования зародышей.

Все эти эффекты, несомненно, оказывают вредное действие на характеристики приборов. Важно выяснить, до какой степени эти эффекты изменяют характеристики приборов в реальных случаях изготовления приборов и микросхем, а также является ли влияние изолированных дислокаций такой же важной причи-

ной повреждения приборов, как, например, скопления дислокаций или линейаризованных структур, для которых атмосферы Коттрела менее существенны, чем в случае отдельных дислокаций.

Радиус примесного атома  $r_i$  может быть представлен в виде

$$r_i = r_h(1 + \varepsilon_i),$$

где  $r_h$  — радиус атома основной решетки,  $\varepsilon_i = (r_i - r_h)/r_h$  — поправка на относительное изменение радиуса примесного атома. Если  $\varepsilon_i$  отрицательно, то примесью заполняется область сжатия дислокации, если положительно, то — область растяжения.

Квейссер и др. [8] определили, что для ионизованного фосфора

$$\varepsilon(\text{P}^+) \text{ составляет от } -0,055 \text{ до } -0,09.$$

Более высокое значение получено, исходя из тетраэдрического радиуса и энергии ионизации атомов фосфора. Используя среднее значение

$$\varepsilon(\text{P}^+) = -0,07,$$

получаем для радиуса примесного атома

$$r_i \approx 0,93r_h;$$

например, для радиуса примесного атома в кремнии ( $r_h = 1,17 \text{ \AA}$ ) получаем

$$r_i = 1,17 \cdot 0,93 = 1,088 \text{ \AA},$$

тогда как радиус решетки фосфора  $r_h(\text{P}) = 1,10 \text{ \AA}$ . Это действительно соответствует уменьшению ионного радиуса вблизи дислокаций, когда области сжатия заполнены примесями.

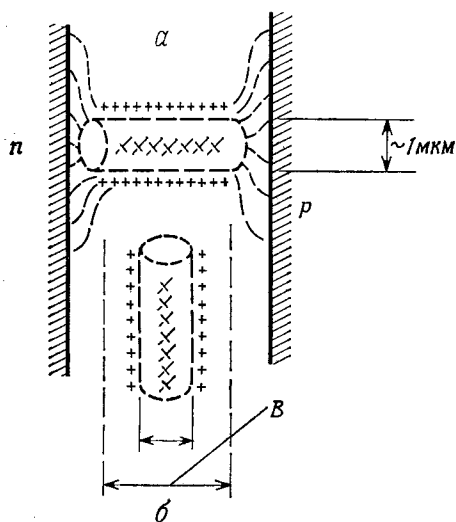
В экспериментах измеряется преимущественно действительный пространственный заряд, определяемый свободными связями. Только в крайних случаях скопления примесей вокруг дислокаций, действующих как центры образования зародышей, имеют место заметные электронные эффекты (например, при декорировании дислокаций атомами меди). В приборах, изготовленных с обычными умеренными концентрациями примесей, такие случаи встречаются редко.

Как показано в предыдущих главах, посвященных электронным свойствам дислокаций, необходимо рассматривать главным образом ряды ненасыщенных связей и возникающие при этом трубки пространственного заряда.

Мы видели, что вследствие перекрытия волновых функций такие трубки действуют как каналы высокой проводимости, причем в направлении, перпендикулярном этим трубкам, образующиеся барьеры имеют характеристики, соответствующие



запорному направлению электронно-дырочного перехода. Следовательно, ориентация дислокаций имеет важное значение для свойств истощенных слоев, которые наиболее подвержены влиянию дислокаций. Во всех приборах, имеющих электронно-дырочные переходы, наиболее чувствительны в этом отношении области сильного поля. Если ряды дислокаций (сетка) расположены



Фиг. 13.2. Ряды дислокаций и связанные с ними трубки пространственного заряда в двух положениях внутри области барьерного слоя.

*B* — вызванное полем уширение, которое может превышать равновесную толщину барьерного слоя и достигать 50 мкм.

эффектов дислокаций, особенно линеаризованных структур, характеристики биполярных приборов весьма сильно зависят от плотности дислокаций.

Дислокации, возникающие при изготовлении приборов, приводят к тем же эффектам, что и дефекты, образовавшиеся при выращивании кристаллов, если они расположены в области сильного поля приборов. Но это не означает, что высокое качество исходной пластинки менее важно. Следует устранить все причины, повышающие плотность дислокаций. Однако если исходная пластинка имеет плотность дислокаций  $N_{\Delta} \leq 10^3 \text{ см}^{-2}$ , а при интенсивной диффузии атомов фосфора образуется  $N_{\Delta} = 10^6 \text{ см}^{-2}$ , то плотность дислокаций в исходной пластинке можно увеличить до  $N_{\Delta} = 10^4 \text{ см}^{-2}$  без заметной потери эффективности прибора, так как число дислокаций (на данный прибор

по направлению линий поля в слое между электронным и дырочным материалами, то устанавливается эффективная область пробоя и образуются места возбуждения микроплазмы (случай *a* на фиг. 13.2). Если дислокации расположены параллельно такому слою, то они не влияют на свойства электронно-дырочного перехода (случай *б*). При этом вследствие действия напряжения смещения заметно расширяется область пространственного заряда дислокаций (гл. 8, § 3).

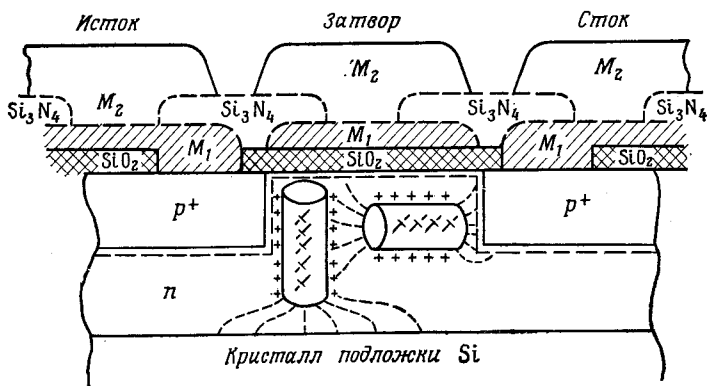
В случае *a* высокая плотность тока приводит к локальному нагреву и возможному нарушению свойств кристалла (выделение примесей, образование второй фазы, плавление и т. п.).

Именно вследствие таких

или площадь электронно-дырочного перехода), образованных при выращивании кристалла, составляет только 1% числа дислокаций, возникающих при изготовлении прибора.

Мы уже указывали, что дислокации и их влияние на время жизни неосновных носителей составляют основной недостаток биполярной транзисторной структуры.

В униполярных приборах, подобных полевым транзисторам, эта зависимость от свойств объема кристалла не имеет места в такой степени, так как по каналу исток — сток движутся



Фиг. 13.3. Поперечный разрез полевого транзистора на основе МОП-структуры и влияние дислокационных трубок на ток проводящего канала.

только основные носители, и прибор работает нормально до тех пор, пока на контакте затвора не появляются заметные токи утечки через изоляцию канала (слой диэлектрика, слой обеднения или поверхностный барьерный слой). Однако последнее условие не выполняется, если дислокации, расположенные в области обеднения, ориентированы перпендикулярно поверхности затвора. Подобная ориентация наиболее вероятна во всех поверхностно-барьерных приборах (МОП-структуры, полевые транзисторы), где образованные на поверхности дислокации имеют такое направление, поскольку они создаются упругими напряжениями, обусловленными различием коэффициентов расширения диэлектрика и полупроводника. Например, такие дислокации образуются при осаждении  $\text{SiO}_2$  на кремний. На фиг. 13.3 показано, как дислокационная сетка может влиять на работу МОП-структуры.

При случайном распределении дислокационных сеток для решения этой задачи определяют два набора параметров переноса (концентрации носителей, подвижности, удельного сопротивления и т. д.) — внутри трубки пространственного заряда и

в объеме кристалла. Если  $l_d$  — ширина области пространственного заряда дислокации, а  $l_0$  — размеры остальной области объема, то отношение

$$\gamma = \frac{l_d}{l_0} \quad (13.1)$$

определяет важность учета дислокаций, а  $\varepsilon = (1 + \gamma)^{-2}$  дает отношение площади поверхности дислокаций к площади поверхности, ограничивающей объем кристалла. Тогда, например, полное число носителей (свободных и захваченных) на единицу площади определится выражением

$$\bar{n} = \varepsilon n_0 + (1 - \varepsilon) n_d, \quad (13.2)$$

где  $n_d$  — концентрация носителей внутри дислокационной области,  $n_0$  — концентрация носителей в остальном объеме (более подробная оценка параметров приведена в гл. 8, § 2).

Было обнаружено, что дислокационные сетки на поверхности униполярных приборов вызывают сильную зависимость поверхностной подвижности от поля. Увеличение поверхностной подвижности при наложении поля, перпендикулярного этой поверхности, впервые наблюдали Ваксман и др. [9] для осажденных из паров пленок CdS, используемых в МОП-структурах. Чтобы объяснить сильное возрастание (в 12 раз) измеренных подвижностей эффекта Холла и эффекта поля, авторы предположили, что имеется мозаичная структура с барьерами между отдельными кристаллическими областями. Предполагается, что происхождение этих барьеров обусловлено переменной концентрацией примеси, которая вызывается стехиометрическими изменениями внутри пленки. Однако легко показать, что необходимая высота барьера в несколько десятых электронвольта требует такого различия в легировании, которое вряд ли имеет место даже при осаждении паров полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^{VI}$ . Высоту барьера  $\phi$  в зависимости от концентраций носителей в примыкающих к барьеру областях  $n_1$  и  $n_2$  можно представить в виде

$$\phi = kT \ln \left( \frac{n_1}{n_2} \right). \quad (13.3)$$

При комнатной температуре  $1 \text{ эВ} \approx 40 kT$ . Принимая, что высота барьера равна только 0,1 эВ, получаем

$$\frac{n_2}{n_1} = e^4 \approx 55.$$

Такое изменение удельного сопротивления маловероятно.

С другой стороны, как было показано в гл. 10, § 2, барьеры на границах зерен имеют достаточную высоту, обусловленную нарушенными связями.

Число зарядов в граничных состояниях определяется соотношением (10.40)

$$\frac{q}{q_0} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{eV_e}{\phi} \right)^{1/2} \right], \quad (13.4)$$

где  $q_0$  — равновесное число зарядов,  $q$  — число зарядов, обусловленное  $V_e$ ,  $V_e$  — внешнее напряжение, приложенное перпендикулярно трубке пространственного заряда,  $e$  — заряд электрона,  $\phi$  — высота барьера. Соотношение (13.4) позволяет выразить высоту барьера  $\phi$  как функцию приложенного напряжения  $V_e$ :

$$\phi = \frac{eV_e}{4q/q_0 \left( \frac{q}{q_0} - 1 \right)}. \quad (13.5)$$

Относительное число зарядов в граничных состояниях может быть представлено в виде зависимости от градиента поля, приложенного перпендикулярно поверхности, т. е.

$$\phi_{\perp} = e \Delta V_{\perp} = kT \ln \frac{q}{q_0}. \quad (13.6)$$

Следовательно,

$$\phi = \frac{eV_e}{4 \exp \left( \frac{e \Delta V_{\perp}}{kT} \right) \left[ \exp \left( \frac{e \Delta V_{\perp}}{kT} \right) - 1 \right]}. \quad (13.7)$$

Соотношение (13.7) показывает, что перпендикулярное поле оказывает сильное влияние на барьер поверхностного слоя или пленки, понижая высоту барьера при малых напряжениях  $V_{\perp}$  и обуславливая увеличение подвижности. Выражение для подвижности, полученное Ваксманом и др. [9], основано на соотношении (13.3) при условии, что поверхностный потенциал увеличен за счет поля, вызывающего изменение поверхностной концентрации носителей  $\Delta n$ . Таким образом,

$$\phi_{\perp} = kT \ln \left( \frac{n_1 + \Delta n/L_c}{n_2 + \Delta n/L_c} \right), \quad (13.8)$$

где  $L_c$  — толщина обогащенного слоя.

В случае границы зерен мы можем аналогично (13.6) заметить концентрацию носителей плотностью зарядов в поверхностных состояниях  $q$  и  $q_0$ . Для изменения  $\Delta q$  имеем

$$\phi'_{\perp} = kT \ln \left( \frac{q + \Delta q/d}{q_0 + \Delta q/d} \right), \quad (13.9)$$

где  $d$  — ширина барьера границы зерен, а изменение высоты барьера составляет

$$\Delta \phi = \phi - \phi_{\perp} = kT \ln \left( \frac{1 + \Delta q/dq_0}{1 + \Delta q/dq} \right). \quad (13.10)$$

Изменение  $\Delta q$  может быть выражено через напряжение перпендикулярного поля:

$$\frac{V_{\perp} \theta \epsilon_i}{t_i} = e \Delta q, \quad (13.11)$$

где  $\theta$  — отношение создаваемых свободных зарядов к захваченным,  $\epsilon_i$  и  $t_i$  — диэлектрическая проницаемость и толщина слоя изолятора,  $e$  — заряд электрона.

Используя обозначения

$$\alpha = \frac{\theta \epsilon_i}{e t_i d q}, \quad (13.12)$$

$$\beta = \frac{\theta \epsilon_i}{e t_i d q_0},$$

запишем выражение (13.10) в виде

$$\frac{\Delta \phi}{kT} = - \ln \left( \frac{1 + \alpha V_{\perp}}{1 + \beta V_{\perp}} \right). \quad (13.13)$$

Подвижность Холла для зернистого поверхностного слоя можно представить в виде [9]

$$\mu_H = e \langle v \rangle e^{-\Delta \phi / kT} \frac{1}{4NkT}, \quad (13.14)$$

где  $\langle v \rangle$  — средняя скорость носителей,  $N$  — число барьеров границ зерен ( $\text{см}^{-1}$ ). Учитывая (13.13), получаем [10]

$$\mu_H = \frac{e \langle v \rangle}{4NkT} \frac{1 + \beta V_{\perp}}{1 + \alpha V_{\perp}}. \quad (13.15)$$

Случай, рассмотренный Ваксманом и др., основан на различии между  $n_1$  и  $n_2$  в доменах пленки и приводит к выражению для подвижности

$$\mu_H = \frac{e \langle v \rangle}{4NkT} \frac{n_2 + \text{const} \frac{n_2}{n_1} V_{\perp}}{n_2 + \text{const} V_{\perp}}, \quad (13.16)$$

которое быстро возрастает при малых значениях  $V_{\perp}$  и достигает насыщения при  $V_{\perp} \approx 0,5$  В. Выбранные значения  $\theta$  изменялись от  $10^{-1}$  до  $10^{-2}$ .

Вместо (13.16) получаем выражение для подвижности в виде

$$\mu_H = \frac{e \langle v \rangle}{4NkT} \frac{1 + \text{const} \frac{q}{q_0} V_{\perp}}{q + \text{const} V_{\perp}}, \quad (13.17)$$

которое дает аналогичное увеличение  $\mu_H$  для малых  $V_{\perp}$ , но при условии  $n_1 = n_2$ .

Влияние дислокаций несоответствия на подвижность на границе раздела было рассмотрено в более общем виде Неймарком

[11], который исходил из модели пористого строения. При средней концентрации носителей  $\bar{n}$  (13.2) и концентрации в объеме  $n_0$  эффективная подвижность  $\bar{\mu}$  записывается в виде

$$\bar{\mu} = \mu_0 \frac{\bar{\sigma} n_0}{\sigma_0 \bar{n}}, \quad (13.18)$$

где  $\bar{\sigma}$  — средняя удельная проводимость,  $\mu_0$  — подвижность в объеме,  $\sigma_0$  — удельная проводимость объема. Если в (13.18) подставить выражения для  $\bar{\sigma}$  и  $\sigma_0$ , то для зависимости подвижности от отношения концентраций носителей  $n_0/n_d$  получаем аналогичный закон, в который входит параметр  $\gamma$  (13.1), соответствующий нашему параметру  $q/q_0$ .

В таком статистическом рассмотрении проводимость вдоль линий дислокаций приравнивается к проводимости, перпендикулярной трубке пространственного заряда. Это может быть справедливо для случайного распределения дислокаций, однако любая преимущественная ориентация трубок пространственного заряда должна приводить к явной анизотропии проводимости, при которой подвижность имеет более высокое значение в направлении, параллельном трубкам.

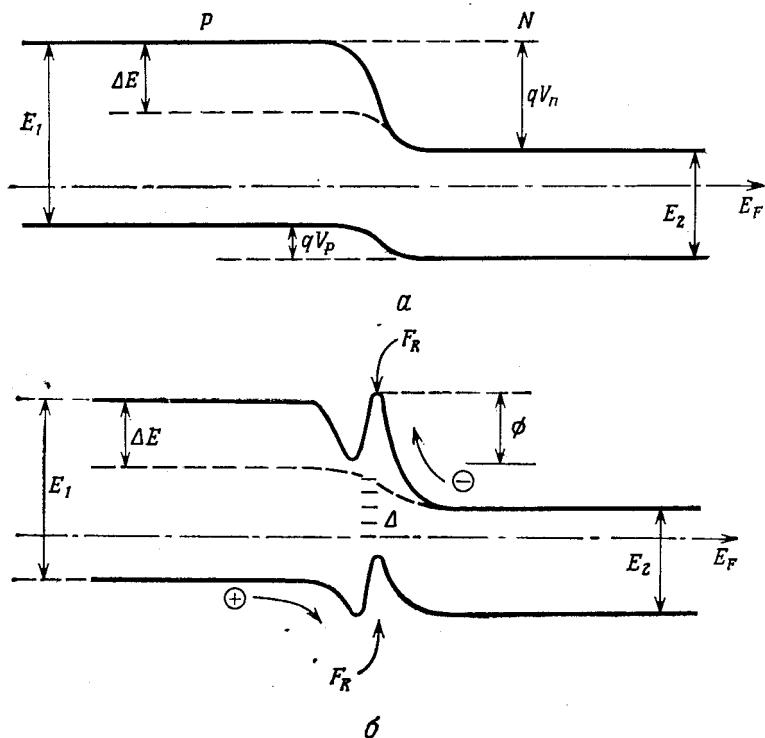
В приборах на основе МОП-структуры мы находим меньшее влияние таких недостатков на режим работы, чем в биполярных приборах. Однако критические параметры могут изменяться от прибора к прибору, от партии к партии, вследствие чего при стоимости в разумных пределах не могут быть достигнуты достаточные воспроизводимость и эффективность.

Здесь мы встречаемся с важной проблемой, обусловленной наличием в кристаллах дефектов. Хотя в лабораторных условиях можно изготовить приборы с интересными свойствами, но надежного массового производства приборов на основе материала с дефектами, оказывающими значительное влияние на эффективность, ожидать нельзя. В прошлом во многих случаях уже было найдено, что это соображение играет огромную роль при выборе материалов и их комбинаций. Особенно это относится к приборам, изготовленным из гетероэпитаксиального материала с малым совершенством решетки (§ 4 этой главы).

Следует упомянуть также метод ионного внедрения, который является доминирующим в современной технологии изготовления приборов, особенно приборов на основе МОП-структур. Здесь области стока и истока создаются ионным внедрением, а металлический электрод затвора служит маской [12], в результате чего достигается оптимальное расположение, при котором паразитная емкость затвора минимальна.

Как ни изящен этот метод в сочетании с вакуумным напылением контактов, он все же оказывает определенное разрушаю-

щее действие на кристалл, особенно когда имеет место глубокое проникновение ионного пучка. Случай неглубокого ионизованного слоя дырочной проводимости особенно удобен для полевых транзисторов на МОП-структурах, однако, поверхностные электронно-дырочные переходы, образованные ионным внедрением,



Фиг. 13.4. Зонная структура гетероперехода.

*a* —  $E_1 > E_2$ , дислокации на границе раздела отсутствуют и степень легирования одинакова; *b* — также  $E_1 > E_2$ , но имеются дислокации на границе раздела (степень легирования одинакова).  $F_R$  — рекомбинационный поток через состояния границы раздела.  $E_1$  — ширина запрещенной зоны на стороне эмиттера,  $E_2$  — ширина запрещенной зоны на стороне базы,  $E_F$  — уровень Ферми,  $V_n$ ,  $V_p$  — напряженне барьера для электронов и дырок,  $\Delta$  — уровни энергии дислокаций,  $\phi$  — высота барьера, обусловленная  $\Delta$ .

всегда имеют большую плотность дислокаций. Действительно, первые исследования показали, что для получения плоского электронно-дырочного перехода необходимо, чтобы за ионным внедрением следовала стадия диффузии и легированный слой мог проникнуть в глубь кристалла за пределы нарушенной решетки в неискаженный материал или чтобы кристалл был подвергнут сильному отжигу [13].

Нарушения в кристалле зависят от энергии внедряемых ионов. Поэтому глубокое внедрение, необходимое для биполярных приборов, оказалось непрактичным. Относительно легкая проходимость решетки основных полупроводников в определенных кристаллографических направлениях может быть использована для «каналирования» ионов в материал на значительную глубину [14]. Однако при образовании электронно-дырочного перехода желательно создать плоский фронт примесей, что является трудной проблемой при использовании каналирования. Ионы особенно большой энергии, например используемые для образования легированного слоя толщиной 2 мкм, вызывают нарушение решетки кристалла [15], т. е. на конце пути происходит местный перегрев, энергия движущейся частицы или иона переходит в тепло, что сопровождается нарушением решетки [16].

В современной технологии изготовления приборов гетеропереходы играют важную роль. После первоначального предложения Крёмера [17] было выдвинуто много способов использования внутреннего поля гетероперехода как для увеличения инжекции носителей, так и для ограничения ее уровня, а также в комбинированных целях (фиг. 13.4, *a*).

При переходе от широкой запрещенной зоны к узкой имеет место заметное увеличение инжекции. Крёмер показал, что в этом случае эффективность инжекции  $\gamma$  возрастает экспоненциально с увеличением разности в ширине запрещенной зоны. Выражение для  $\gamma$  в зависимости от плотности дырочного и электронного токов через переход имеет вид

$$\gamma = \frac{j_p}{j_n + j_p};$$

относительная потеря инжекции

$$D_l = \frac{1 - \gamma}{\gamma}$$

равна просто

$$D_l = \frac{j_n}{j_p}. \quad (13.19)$$

Используя известное соотношение для тока через переход

$$j_{p,n} = j_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right],$$

где  $j_s$  — ток насыщения,  $q$  — заряд электрона,  $V$  — приложенное напряжение,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура, легко



показать [17], что <sup>1)</sup>

$$D_i = \frac{j_n}{j_p} = \frac{D_{ne} L_{pb} N_b}{D_{pb} L_{ne} P_e} \left( \frac{m_{ne}^* m_{pe}^*}{m_{nb}^* m_{pb}^*} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right); \quad (13.20)$$

здесь  $D_{ne}$ ,  $D_{pb}$  — коэффициенты диффузии для электронов в эмиттере и дырок в базе,  $L_{ne}$ ,  $L_{pb}$  — соответствующие длины диффузии,  $N_b$ ,  $P_e$  — концентрации доноров в базе и акцепторов в эмиттере (электронная и дырочная стороны на фиг. 13.4),  $m_{ne}^*$ ,  $m_{pe}^*$ ,  $m_{nb}^*$ ,  $m_{pb}^*$  — эффективные массы электронов ( $n$ ) и дырок

<sup>1)</sup> Плотности электронного и дырочного тока выражаются в явном виде формулами

$$j_n = \frac{q D_{ne} n_{0e}}{L_{ne}} \left[ \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right],$$

$$j_p = \frac{q D_{pb} p_{0b}}{L_{pb}} \left[ \exp \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right],$$

где  $n_{0e}$ ,  $p_{0b}$  — равновесные концентрации неосновных носителей в эмиттере (электронов) и базе (дырок). Отсюда, используя соотношение (13.19), получаем

$$D_i = \frac{D_{ne} L_{pb} n_{0e}}{D_{pb} L_{ne} p_{0b}}.$$

Далее заменяем равновесные концентрации неосновных носителей концентрациями собственных носителей  $n_{ie}$ ,  $n_{ib}$  в эмиттере и базе:

$$n_{0e} = \frac{n_{ie}^2}{P_e}, \quad p_{0b} = \frac{n_{ib}^2}{N_b}.$$

Но концентрации собственных носителей определяются уравнениями равновесия

$$n_{ie}^2 = N_{ec} N_{ev} \exp \left[ - \frac{E_{ec} - E_{ev}}{kT} \right] \text{ (эмиттер),}$$

$$n_{ib}^2 = N_{bc} N_{bv} \exp \left[ - \frac{E_{bc} - E_{bv}}{kT} \right] \text{ (база).}$$

Эффективные плотности состояний определяются выражениями

$$\text{эмиттер} \begin{cases} N_{ec} = 2 \left( \frac{2\pi m_{ne}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_{ne}^*}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \\ N_{ev} = 2 \left( \frac{2\pi m_{pe}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_{pe}^*}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}; \end{cases}$$

$$\text{база} \begin{cases} N_{bc} = 2 \left( \frac{2\pi m_{nb}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_{nb}^*}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \\ N_{bv} = 2 \left( \frac{2\pi m_{pb}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_{pb}^*}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \end{cases}$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $T_0 = 300$  К. Используя эти значения, получаем

( $p$ ) в эмиттере ( $e$ ) и базе ( $b$ ),  $\Delta E = E_e - E_b$  — разность энергий запрещенной зоны.

В выражении (13.20) множитель, характеризующий гетеро-переход, имеет вид

$$F = \left( \frac{m_{ne}^* m_{pe}^*}{m_{nb}^* m_{pb}^*} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right). \quad (13.21)$$

Принимая, что эффективные массы электронов и дырок в эмиттере и базе одинаковы, получаем главный множитель, влияющий на дефицит инжекции, в виде

$$\exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right).$$

Для  $\Delta E = 0,2$  эВ,  $kT = 0,025$  эВ при комнатной температуре имеем

$$\exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right) \approx 3,3 \cdot 10^{-4},$$

что соответствует возрастанию эффективности инжекции  $\gamma$ .

Предположение о том, что эффективные массы на обеих сторонах перехода одинаковы, не может быть использовано для сильно различающихся полупроводников и больших разностей концентраций легирующих примесей (например, в GaAs  $m^*$  возрастает в 2—3 раза в интервале легирования от  $10^{16}$  до  $10^{19}$  см $^{-3}$

концентрации собственных носителей

$$n_{ie}^2 = C (m_{ne}^* \cdot m_{pe}^*)^{3/2} \exp \left[ - \frac{E_{ec} - E_{ev}}{kT} \right],$$

$$n_{ib}^2 = C (m_{nb}^* \cdot m_{pb}^*)^{3/2} \exp \left[ - \frac{E_{bc} - E_{bv}}{kT} \right].$$

Чтобы найти  $D_i$ , необходимо получить выражение для отношения  $n_{ie}^2/n_{ib}^2$ , т. е.

$$\frac{n_{ie}^2}{n_{ib}^2} = \left( \frac{m_{ne}^* m_{pe}^*}{m_{nb}^* m_{pb}^*} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{-E_{ec} + E_{bc} + E_{ev} - E_{bv}}{kT} \right\}.$$

Поскольку (фиг. 13.4, а)

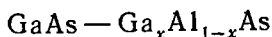
$$E_{ec} - E_{bc} = \Delta E, \quad E_{ev} - E_{bv} = 0,$$

получаем

$$\frac{n_{ie}^2}{n_{ib}^2} = \left( \frac{m_{ne}^* m_{pe}^*}{m_{nb}^* m_{pb}^*} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{\Delta E}{kT} \right),$$

или для  $D_i$  выражение (13.20).

[18]). Однако наиболее важные случаи представляют собой комбинации, подобные



(где  $x = 0,3$ ), которая используется в структурах, излучающих свет. Такие гетеропереходы имеют большое значение вследствие высокой эффективности инжекции и ограничения числа носителей, обусловленного внутренними барьерами [19]. Близость структуры решетки по обе стороны от перехода также имеет существенное значение, так как граница раздела перехода должна быть как можно более совершенной, чтобы избежать локального снижения параметров перехода и возникновения центров безызлучательной рекомбинации. Дислокации на границе раздела перехода изменяют зонную структуру, как это показано на фиг. 13.4, б (см. также [20]). Здесь рекомбинационный поток  $F_R$  через границу раздела является нежелательным, так как он уменьшает эффективность инжекции.

В этой области был достигнут прогресс, когда стало применяться ионное внедрение при малых концентрациях легирующих примесей с последующим отжигом и диффузией [21].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rhodes R. G., Imperfections and Active Centres in Semiconductors, Pergamon, New York, 1964.
2. Schwuttke G., Semiconductor Junction Properties as Influenced by Crystallographic Imperfections, Report AFCRL-67-0564, Contract AF19(628)-5059, Project 5621, Task 562104, 1967.
3. Whelan M. V., Solid State Electronics, **12**, 963 (1969).
4. Chynoweth A. G., Internal Field Emission в книге Progress in Semiconductors (eds. A. F. Gibson, F. A. Kröger and R. E. Burgess), Wiley, New York, 1960, p. 97.
5. Queisser H. J., Observations and Properties of Lattice Defects in Silicon в книге Semiconductor Silicon (eds. R. R. Haberecht, E. L. Kern), Electrochemical Society, 1969, p. 585.
6. Lawrence J. H., On Lattice Disorders, Solute Diffusion, Precipitation and Gettering Silicon Devices в книге Semiconductor Silicon (eds. R. R. Haberecht, E. L. Kern), Electrochemical Society, 1969, p. 596.
7. Glaenger R. H., Jordan A. G., Solid State Electronics, **12**, 259 (1969).
8. Queisser H. J., Hubner K., Shockley W., Phys. Rev., **123** (4), 1245 (1961).
9. Waxman A., Henrich V. E., Shall-Cross F. V., Borkan H., Weimer P. K., Journ. Appl. Phys., **36** (1), 168 (1965).
10. Mataré H. F., Grossman J. J., Thin Film Semiconductors, Proc. 3rd International Vacuum Congress, vol. 2 (parts 1-3), Pergamon Press, 1966, p. 317.
11. Neumark G. F., Phys. Rev., **1B** (6), 2613 (1970).
12. Bower R. W., Dill G. H., Aubuchon K. G., Thompson S. A., IEEE Transactions on Electron Devices, **ED-15** (10), 757 (1968).
13. Itoh T., Iuada T., Kanekawa K., Appl. Phys. Letters, **12** (8), 244 (1968).
14. Brice D. K., A Survey of Channeling Theories в книге Radiation Effects in Semiconductors (ed. F. L. Vook), Plenum, New York, 1968, p. 386.

15. Schwuttke G. H., Brack K., Gardner E. E., DeAngelis H. M., High Energy Nitrogen Doping of Single Crystal Silicon в книге Radiation Effects in Semiconductors (ed. F. L. Vook), Plenum, New York, 1968, p. 406.
16. Brinkman J. A., Journ. Appl. Phys., 25, 961 (1954).
17. Kroemer H., Proc. IRE, 54 (11), 1535 (1957).
18. Наследов Д. Н., Journ. Appl. Phys. Suppl., 32 (10), 2140 (1965).
19. Kroemer H., Proc. IEEE, 51 (12), 1782 (1963).
20. Oldham W. G., Milnes G. A., Solid State Electronics, 7 (2), 153 (1964).
21. Mayer J. W., Erikson L., Davies J. A., Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press, New York, 1970.
22. Lang A. R., Journ. Appl. Phys., 30, 1748 (1959).
23. Amelinckx S., The Direct observation of Dislocations, Solid State Physics Suppl., Academic Press, 1964 (имеется перевод: Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций, изд-во «Мир», М., 1968).
24. Shockley W., Proc. IRE, 45, 1228 (1957).

## § 2. Дислокации и деградация полупроводникового лазера

Постепенная деградация полупроводниковых лазеров является важной причиной, ограничивающей их более широкое применение. Известно, что степень деградации связана со степенью лазерной неоднородности. Это означает, что лазерный диод, имеющий сильную локализацию выходящего света немного ниже порога, постепенно выгорает при плотностях тока, меньших, чем более совершенные диоды, в которых выходящий свет распределен вдоль всей внутренней поверхности перехода.

Несомненно, локализация выходящего света ниже порога генерации в отдельных точках связана с межзонными уровнями, образованными главным образом дислокациями [1, 2]. Как указывалось выше, дислокация состоит из ядра, или сетки насыщенных связей, и окружающего его пространственного заряда. Поведение такой структуры в электрическом поле является довольно сложным, так как при возрастании поля, перпендикулярного цилиндру пространственного заряда, число электронов, захваченных свободными связями, увеличивается. Подобная ситуация имеет место, когда дислокации параллельны плоскости лазерного перехода. Такая ориентация является преобладающей, например, когда используется жидкостная эпитаксия и сдвиги решетки возникают из-за наличия легирующей примеси в той части перехода, которая выращена во время жидкостной гомоэпитаксии. Если несоответствие решетки  $\delta = a_0 - a_1$  ( $a_0$  — постоянная решетки основного кристалла,  $a_1$  — постоянная решетки легированного, например электронного, слоя), то расстояние между образованными дислокациями определяется выражением

$$\Delta = \frac{Sa_0^2}{\delta}, \quad (13.22)$$

где  $S$  — коэффициент геометрической связи между направлением перемещения решетки  $\langle uvw \rangle$ , приводящим к несоответствию  $\delta$ , и направлением  $\langle 100 \rangle$ . Предполагая, что направление  $\langle 100 \rangle$  совпадает с эпитаксиальной плоскостью ( $S = 1$ ), получаем выражение для плотности образованных дислокаций

$$N_D [\text{см}^{-2}] = \left(\frac{1}{\Delta}\right)^2 = \frac{\delta^2}{a_0^4} \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}, \quad (13.23)$$

где  $\delta$  и  $a_0$  выражены в ангстремах.

Например, для несоответствия решеток  $\delta = 10^{-2}$  Å получаем плотность дислокаций

$$N_D \approx \frac{10^{12}}{a_0^4} \text{ см}^{-2}. \quad (13.24)$$

Если постоянную решетки принять равной 5Å, то получаем

$$N_D = 1,6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}.$$

Этот результат показывает, что даже незначительная разность постоянных решетки приводит к заметной плотности дислокаций. Справедливость выражений (13.22) — (13.24) была подтверждена измерениями Гатоса и др. (§ 4 данной главы).

По мере увеличения толщины эпитаксиального слоя его структурное совершенство повышается, но вблизи границы раздела структура остается сильно нарушенной [3]. Было показано, что более яркие точки совпадают с дислокациями;  $\alpha$ - и  $\beta$ -дислокации оказывают различное влияние на мощность эмиттера: например,  $\alpha$ -дислокации, перпендикулярные полю электронно-дырочного перехода, дают больший световой выход, чем расположенные параллельно переходу, а для  $\beta$ -дислокаций имеет место обратная картина [4]. Имеется определенное влияние на ширину и качество перехода, так как дислокации вызывают нарушение профиля диффузии. Однако систематическое обнаружение преимущественного излучения света из дислокационных трубок указывает на влияние энергетических уровней, расположенных внутри запрещенной зоны. Хорошо известно, что эффективность излучательной рекомбинации при малых токах инжекции значительно выше в материале, содержащем много дислокаций [5].

По-видимому, не изменение профиля диффузии, обусловленное дислокациями, определяет низкий порог генерации на локализованных пятнах, а скорее дислокации, вызванные диффузией, образуют области высокого поля и рекомбинационные уровни, расположенные в середине запрещенной зоны.

Измерения лазерных пятен в диодных структурах и их корреляция с микрофотографиями, полученными методом просве-

чивающей электронной микроскопии и пробного микроанализа, показали, что эти пятна соответствуют регулярной структуре дислокационных сеток, ориентированных в плоскости перехода [6].

Области пробоя локализованной микроплазмы образуются в том случае, когда приложенное поле превосходит локальное пороговое значение, так как трубки пространственного заряда имеют высокую проводимость и входящие в них носители легко передвигаются и рекомбинируют. Наличие осадка примесей и полос, так же как поверхностные нарушения, может вызывать аналогичные эффекты, но не снизить существенно лазерный порог [7].

Хотя дислокации  $\alpha_{\perp}$  увеличивают выход лазерного излучения, перпендикулярного поверхности, дислокации  $\alpha_{\parallel}$  не эффективны в этом направлении, а только в плоскости, перпендикулярной границе перехода. В случае дислокаций  $\beta_{\parallel}$  необходимо рассматривать другую электронную модель. Здесь заряд ядра положительный и в электронном материале донорный характер  $\beta$ -дислокаций является менее эффективным.

В известных исследованиях деградации [8] рассматриваются главным образом нарушения резкости лазерного перехода и проблемы порчи поверхности. Кроме того, имеется дополнительная связь между пятнами, где происходит рекомбинация при низком пороге, и дислокациями, имеющими высокое значение эффективности излучательной рекомбинации, происходящей через уровни, расположенные в середине запрещенной зоны.

Поскольку число дислокаций в области перехода можно контролировать посредством степени несоответствия параметров решетки в эпитаксии, можно исследовать зависимость деградации от плотности дислокаций. Более того, можно изучить также зависимость деградации от направления дислокаций.

В диффузионных переходах может оказаться трудным отделить влияние дислокаций, создаваемых диффузией, от эффекта естественной неоднородности легирования. Однако, по-видимому, можно оценить относительное значение обеих этих причин. Наконец, для изучения влияния планарного расположения дислокаций одного типа на деградацию можно вырастить бикристаллы GaAs с границами зерен  $\alpha$  и  $\beta$ .

Ряд интересных исследований можно объединить вокруг следующих проблем.

1. Выращивание электронно-дырочных гомопереходов посредством жидкостной эпитаксии при слабом легировании для сохранения малой плотности дислокаций  $N_D$ . Измерение порога генерации и распределения интенсивности излучения.

2. Постепенное изменение легирования и ориентации подложки для исследования влияния дислокаций и ориентации.

3. Изгиб образцов GaAs для подтверждения наличия влияния дислокаций, не зависящего от изменения легирования.

4. Оценка зависимости квантового выхода от плотности дислокаций  $N_D$  при фиксированной величине тока.

5. Изготовление переходов с регулярным распределением дислокаций по всему сечению посредством выращивания бикристалла, чтобы подтвердить регулярную картину выходящего излучения в случае низкого порога.

Вероятный результат этих исследований заключается в получении высокой эффективности, которая может быть достигнута в двух случаях.

1. При отсутствии дислокаций в слое электронно-дырочного перехода.

2. При регулярном распределении сетки дислокаций по всей поверхности перехода; понижение порога связано с регулярным распределением выходящего излучения при малых плотностях тока и обусловлено полем трубки пространственного заряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Chynoweth A. G.*, Internal Field Emission в книге *Progress in Semiconductors* (eds. A. F. Gibson, F. A. Kröger, R. E. Burgess), Wiley, New York, 1960, p. 97.
2. *Gunn J. B.*, High Electric Field Effects in Semiconductors в книге *Progress in Semiconductors* (eds. A. F. Gibson, P. Aigrain, R. E. Burgess), Wiley, New York, 1957, p. 213.
3. *Williams F. V.*, Structural Defects in Epitaxial GaAs, Symposium on GaAs, Reading, England, 1966. Institute of Physics and Physical Society Conference, Series 3, 1967.
4. *Освенский В. Б. и др.*, ФТП, 1 (6), 755 (1967).
5. *Гиппиус А. А., Вавилов В. С.*, ФТТ, 4 (9), 1777 (1963).
6. *Hill M. J., Holt D. B.*, Journ. Materials Science, 3 (3), 244 (1968).
7. *Holt D. B., Chase B. D.*, Journ. Materials Science, 3 (2), 178 (1968);
8. Gallium Arsenide, Proceedings of the International Symposium in Reading, England, September, 1966, University of Reading.

### § 3. Дислокации в объемных приборах

Фотопроводники и датчики упругих напряжений и деформаций являются объемными приборами, которые менее чувствительны к требованиям совершенства кристалла в том смысле, как это рассматривалось выше. Очевидно, значительные неоднородности влияют на свойства прибора и ограничивают воспроизводимость и эффективность работы. Однако, поскольку работа этих приборов не зависит от детального механизма переноса носителей, можно использовать монокристаллы, совершенство которых и однородность легирования удовлетворяют разумным требованиям. Свет падает на всю поверхность образца, и образование носителей изменяет сопротивление; при этом такое из-

менение происходит во всем объеме кристалла — от одного контакта до другого. В датчиках упругих напряжений и деформаций имеет значение ориентация, но здесь также измеряется интегральный эффект (складываются потенциалы деформации отдельных областей кристалла), поэтому при умеренных плотностях дислокаций (меньше  $10^5 \text{ см}^{-2}$ ) не происходит больших изменений.

Однако свойства материала играют существенную роль в приборах на основе полупроводниковой плазмы, где используется отрицательная дифференциальная подвижность, обусловленная междолинными переходами электронов. Такие приборы, основанные на эффекте Ганна, крайне чувствительны к кристаллическим дефектам, градиентам концентрации примесей, дефектам на границе раздела металл — полупроводник. Крёмер [1], очевидно, впервые указал на влияние неоднородности легирования и возникновения нескольких областей пространственного заряда. Он рассмотрел, какое влияние оказывают четыре главных типа неоднородностей, которые препятствуют возникновению единого домена в сильном поле.

1. Флуктуации шумов.

2. Макроскопические градиенты удельного сопротивления, имеющего более высокое значение вблизи электрода истока.

3. Локальные концентрации поля на границе раздела электрода истока, обусловленные нерегулярностями этой границы.

4. Микроскопические флуктуации пространственного распределения доноров, которые считаются главной причиной распада домена в высоком поле.

Модель, используемая для вычисления на ЭВМ зависимости энергии электронов и их концентрации от расстояния вдоль образца  $x$  и формы токового сигнала (зависимости  $j$  от времени), основана на следующей системе уравнений:

$$\text{а) } b = \frac{\mu_2}{\mu_1} < 1 \quad (13.25)$$

— отношение подвижностей, соответствующих концентрациям  $n_1$  и  $n_2$ ;

$$\text{б) } \frac{n_2}{n_1} = r(E) \quad (13.26)$$

— отношение концентраций электронов, зависящее от отношения полей  $E = F/F_0 =$  локальное поле/внешнее поле;

$$\text{в) } j_{1,2} = q\mu_{1,2} \left( n_{1,2} F - \frac{k\theta_{1,2}}{q} \frac{dn_{1,2}}{dx} \right) \quad (13.27)$$

— два уравнения токов дрейфа и диффузии, соответствующих концентрациям  $n_1$  и  $n_2$ , подвижностям  $\mu_1$  и  $\mu_2$  и температурам



$\theta_1$  и  $\theta_2$ ;

$$г) \quad \frac{n_2}{n_1} = r(E), \quad (13.28)$$

где  $r$  изменяется по степенному закону, т. е.  $n_2/n_1 = E^k$ ;

$$д) \quad \frac{dn}{dt} = -\frac{1}{q} \left( \frac{dj_1}{dx} + \frac{dj_2}{dx} \right) \quad (13.29)$$

— уравнение непрерывности ( $j_1$  и  $j_2$  — плотности токов, соответствующие концентрациям носителей  $n_1$  и  $n_2$ );

$$е) \quad \varepsilon \frac{dF}{dx} = 4\pi q (n_1 + n_2 - n_d) \quad (13.30)$$

— уравнение Пуассона ( $n_d$  — концентрация доноров).

Эта система уравнений дает разумные значения для зависимости энергии электрона от  $x$  и формы токового сигнала. Но эта система уравнений сильно изменяется, если предположить, что имеют место флуктуации концентрации легирующей примеси, составляющие около 10%. Крёмер подчеркивает, что 10% соответствует нормальной ожидаемой флуктуации, так как, например, в интервале легирования  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> ячейка образца в 1 мкм<sup>3</sup> содержит 100 доноров и среднеквадратичное отклонение составляет 10%. Разбивая кристалл на ячейки таким образом, что каждая группа состоит из 200 ячеек размерами 0,5 мкм, получаем выражение для концентрации доноров

$$n_{di} = n_d (0,9 + 0,002r_i) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 200),$$

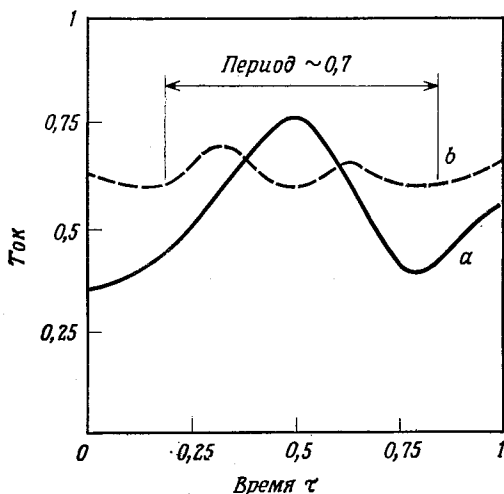
где  $r_i$  — целое двузначное число таблицы случайных чисел. Такая процедура вычисления приводит к результатам, аналогичным тем, которые получаются из рассмотренной системы уравнений при постоянной концентрации доноров в сечении образца.

Однако при исследовании первоначального образования слоя пространственного заряда обнаружено, что образуются слои со сложной структурой, а форма импульса тока при наличии случайно распределенных примесей сильно отличается от формы импульса при однородном легировании (фиг. 13.5).

Благодаря случайному легированию поле вблизи электрода истока может не достигать критического значения, и зависимость тока от времени имеет сильно искаженный вид с уменьшенной амплитудой. При этом в значительной степени теряется даже периодичность сигнала. Ридли [2] исследовал влияние центров захвата свободных носителей на волны пространственного заряда и показал, что захват может значительно уменьшить скорость этих волн. Модель Ридли учитывает взаимодействие между верхним и нижним минимумами энергии и примесным центром. Если скорость захвата для верхнего минимума энергии значительно превышает скорость для нижнего минимума, то

происходит увеличение отрицательной дифференциальной проводимости в соответствии с отношением подвижностей для носителей в двух минимумах.

Если скорость захвата для верхнего минимума значительно меньше, чем для нижнего, то возникают процессы, разрушающие эффект Ганна. При этом скорость роста таких нестабильностей не должна превышать скорости захвата.



Фиг. 13.5. Форма токового сигнала для слоя обогащения [1].

*a* — при однородном легировании; *b* — при случайном легировании.

В рамках этой модели Ридли объяснил наблюдаемое присутствие медленных доменов в GaAs с высоким удельным сопротивлением.

В связи с затуханием волн пространственного заряда, которые в микроволновых цепях непосредственно связывают свободные носители и колебания отрицательной проводимости (ограниченная аккумуляция пространственного заряда), Копленд [3] предположил, что неоднородность легирования весьма существенна, так как она вызывает флуктуации пространственного заряда. В своем анализе, подобном анализу Крёмера [1], Копленд рассчитал зависимость эффективности от относительной флуктуации легирования. Флуктуация в 10% уже может обуславливать понижение эффективности прибора с 18% (теоретическое значение) до менее чем 10%.

Изменение поля, вызванное флуктуациями легирования, определяется приближенным выражением

$$\Delta E_{1,2} = 6 \cdot 10^4 \left( \frac{\Delta n_{1,2}}{\bar{n}_0} \right) \text{В/см.} \quad (13.31)$$

Таким образом, при  $\Delta n_{1,2}/\bar{n}_0 = 0,1$   $\Delta E$  составляет 6000 В/см, что достаточно для искажения внутреннего поля диода Ганна.

Однако значения изменений, обусловленных легированием, полученные Коплендом для обычных эффективностей (меньше 5%), таковы, что в обычных условиях должны иметь место изменения, обусловленные легированием 80% и больше. Такая ситуация маловероятна, и следует считать, что большая часть аномалий и малая эффективность определяются поверхностью контакта металл — полупроводник, особенно поверхностью катода.

Недавно это было показано Крёмером [4]. Он принял, что области обеднения, измеренные Ганном и др. и имеющие существенное значение, которые проявляются в виде стационарных доменов сильного поля вблизи катода (катодное падение), обусловлены локальным избытком акцепторов. Такой «искаженный» катод может также вызывать сдвиг между областью сильного поля и средой с отрицательной подвижностью.

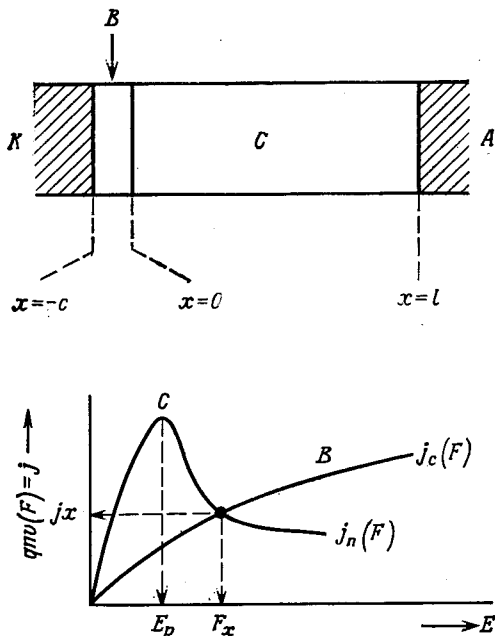
Крёмер сопоставил вольтамперные характеристики (зависимость тока от поля) основного и контрольного участков образца. Предполагается, что контрольный участок не обладает отрицательной подвижностью и имеет более высокое омическое удельное сопротивление (при малых значениях приложенного поля), чем объем полупроводника. Из анализа этой модели следует, что основной эффект состоит не столько в увеличении локального удельного сопротивления, сколько в наличии фиксированного отрицательного заряда, кривая распределения которого испытывает скачок:

$$\Delta F = \frac{Q}{\epsilon}, \quad (13.32)$$

где  $Q$  — значение отрицательного фиксированного заряда на единицу поверхности,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. До тех пор пока поле в области, примыкающей к контрольному участку со стороны анода, меньше  $\Delta F$ , катодное поле направлено против электронного потока. При более высокой напряженности поля дрейфовый ток доминирует в токе всего образца. Точка пересечения характеристик контрольного и основного участков образца (фиг. 13.6) определяет степень отклонения от идеального образца, используемого для исследования эффекта Ганна. Чем выше поле  $F_x$ , тем более заметно отклонение от нормального эффекта Ганна.

При детальном расчете конкретных примеров Крёмер обнаружил, что даже очень слабый обедненный слой на поверхности катода вызывает процессы, резко отличные от тех, которые наблюдаются при наличии на катоде слабого слоя обогащения. Вычисленные на ЭВМ кривые распределения концентрации

электронов, напряженности поля и потенциала показывают, что такая модель может объяснить наблюдаемые «патологические» случаи, когда для возбуждения колебаний требуются значительно большие поля или когда колебания не возбуждаются



Фиг. 13.6. Кристалл со слоем высокого сопротивления на катоде и вольтамперные характеристики контрольного и основного участков [4].

$F_x$  — поле в точке пересечения,  $K$  — металлический катод,  $A$  — металлический анод,  $B$  — слой положительного сопротивления (контрольный участок),  $C$  — область отрицательной подвижности (основной участок).

совсем. Например, для концентрации акцепторов на контрольном участке  $10^{11}$  см $^{-2}$  и концентрации примесей

$$N(x) \begin{cases} N = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} & \text{при } x < 0, \\ N = 10^{15} \text{ см}^{-3} & \text{при } x > 0, \end{cases}$$

если

$$l + c = 20 \text{ мкм}, \quad c = 1 \text{ мкм},$$

где  $l$  — длина основного участка образца,  $c$  — толщина катодного слоя (фиг. 13.6), скачок внутреннего поля  $\Delta F$  составляет

$$\Delta F = 14,4 \text{ кВ/см},$$

что в рассматриваемом случае в четыре раза превышает пороговое поле 3,4 кВ/см.

Крёмер указал, что такие контрольные слои могут быть образованы при эпитаксиальном выращивании посредством диффузии акцепторов из эпитаксиального слоя или из вплавленного контакта, где эти акцепторы трудно обнаружить вследствие большой концентрации доноров. Этот заряд можно также рассматривать как электроны, захваченные состояниями малоугловых границ зерен или дислокациями несоответствия решетки, расположенными перед вплавленным контактом.

Известно, что металлизация поверхности полупроводника приводит к появлению областей с деформированной решеткой и, следовательно, больших плотностей дислокаций на контактной поверхности. Особенно это имеет место в тех случаях, когда при образовании контактов используется термообработка. Различие в коэффициентах расширения вызывает появление большого числа дислокаций на границах раздела, обычно порядка  $10^8$  см<sup>-2</sup>. В некоторой степени это зависит от ориентации образца GaAs, если преобладают дислокации  $\alpha$  и  $\beta$  (гл. 2). Во всяком случае либо обедненный, либо обогащенный слой на катодном контакте оказывает сильное влияние на осцилляции Ганна и значительно увеличивает пороговое поле.

Недавно Пирсон и др. [5] исследовали эффективность генератора в связи с проблемой контактов. Они указали на известный факт, что омический контакт в широком интервале плотностей тока образуется при нанесении металлического слоя на сильнолегированный слой, который в свою очередь соприкасается с активным полупроводником. Но здесь также существует опасность, что легированный в различной степени слой имеет различные постоянные решетки и, следовательно, на границах раздела возникают дислокации, приводящие к образованию еще одного слоя с более высоким сопротивлением (§ 4 данной главы).

Эти авторы нашли, что осажденные из пара слои Au — Ge — Ni, вплавленные непосредственно в электронный GaAs, являются наилучшими для изготовления надежных генераторов Ганна мощностью более 100 мВт при частоте 25 ГГц.

Было установлено четкое различие в контактах между кристаллами, выращенными из расплава и из раствора. В GaAs, выращенном из расплава, на контактах не образуются слои с собственной концентрацией носителей. Объяснение такого поведения заключается в том, что материал, выращенный из расплава, содержит глубокие донорные уровни, которые компенсируют акцепторы, образующиеся на внутренних гранях вследствие несоответствия решеток.

Из всех этих данных видно, что материал с большой плотностью дислокаций, которая вследствие наличия протяженного пространственного заряда соответствует микроскопическому из-

менению легирования, малопригоден или непригоден для использования в приборах (генераторах сверхвысокочастотного излучения), основанных на эффекте Ганна. В частности, материал, имеющий дислокационные слои, которые возникают при сплавлении контактов, диффузии и особенно в гетероэпитаксиальных процессах, не может быть использован в приборах, работающих на основе отрицательной дифференциальной подвижности. Однако гомоэпитаксия дает лучшие структуры слоев (§ 4 данной главы).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kroemer H., IEEE Transactions on Electron Devices, ED-13 (1), 27 (1966); ED-14 (9), 476 (1967).
2. Ridley B. K., Brit. Journ. Appl. Phys., 17, 595 (1966).
3. Copeland J. A., IEEE Transactions on Electron Devices, ED-14 (9), 497 (1967).
4. Kroemer H., IEEE Transactions on Electron Devices, ED-15 (11), 819 (1968).
5. Harris J. S., Naunichi Y., Pearson G. L., Journ. Appl. Phys., 40 (11), 4575 (1969).

#### § 4. Образование дислокаций при гомоэпитаксии и гетероэпитаксии

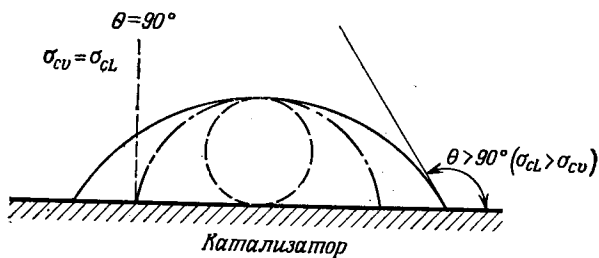
Учитывая важность гомоэпитаксии, определим совершенство структуры слоев, полученных этим методом.

В некотором смысле гетероэпитаксия является не чем иным, как предельным случаем гомоэпитаксии. Изоморфные условия не являются достаточной гарантией высокого совершенства решетки в гомоэпитаксии, например когда преобладает сильное различие в степени легирования. Влияние легирования на постоянную решетки и коэффициент расширения может быть настолько большим, что здесь, как и в неизоморфном случае, имеет место образование дислокаций на внутренних гранях. Однако в пределах нормальных различий в степени легирования постоянная решетки изменяется только в интервале  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  %. Поэтому относительно низкая плотность дислокаций, возникающих на границах раздела ( $\sim 10^4$ — $10^5$  см<sup>-2</sup>), может снижаться по мере роста слоя. Хорошо известно, что эпитаксиальные слои могут быть более совершенными, чем подложки. Современные полупроводниковые соединения типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> получают крайне совершенными (с наибольшими значениями подвижности и с наименьшим числом дислокаций) только в форме гомоэпитаксиальных слоев.

По мере увеличения различия между подложкой и наращиваемым слоем условия для получения совершенной пленки становятся менее благоприятными. Например, при образовании слоев GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> на подложке из GaAs для получения совершенной структуры, особенно при малых значениях  $x$ , необходимо выращивать достаточно толстые слои.

Для сведения к минимуму разницы в постоянных решетки на границе раздела можно также ввести постепенное изменение  $x$  по мере роста слоя. Это может быть осуществлено в системе жидкость — твердое тело — пар посредством постепенного увеличения давления паров фосфора.

В случае гетероэпитаксии исходное несоответствие решеток велико, поэтому условия роста очень сложные, особенно когда нельзя осуществить стравливание подложки, например при выращивании из паровой фазы, когда приходится наращивать



Фиг. 13.7. Краевой угол для капельной модели образования зародыша на катализаторе.

пленку на загрязненную поверхность. Без стравливания поверхности подложки даже чистая гомоэпитаксия дает плохие результаты. По этой причине жидкостная эпитаксия является наиболее подходящим методом гомоэпитаксии. Далее мы рассмотрим гетероэпитаксию посредством осаждения из паровой фазы, начиная с гомоэпитаксии, а затем перейдем к случаю заметной разницы в решетках и выясним различные причины образования дислокаций. И наконец, рассмотрим некоторое число схем и технологических решений, которые представляют интерес. Несмотря на многие трудности, желательно найти решение проблемы неизоморфного роста, что дало бы возможность выращивать из паровой фазы различные полупроводниковые слои на общей изолирующей подложке. Решение этой проблемы в свою очередь помогло бы решить узловую задачу создания монолитных микросхем. Для улучшения свойств приборов в области очень высоких частот можно было бы использовать GaAs и кремний наряду с другими полупроводниками, такими, как германий. Все пассивные элементы можно было бы напылять на ту же изолирующую подложку и на ней же располагать проводящие полосы.

#### Катализ образования зародышей при напылении тонкой пленки

Монокристаллы, т. е. большие ориентированные пленки с четкими лауэграммами, можно выращивать посредством гетероэпитаксии. Другими словами, тот факт, что можно осуществить

ориентированное наращивание кристаллического материала на другой, не изоморфный ему материал, когда преобладает лишь относительное сходство кристаллической структуры, является следствием образования жидких зародышей в точках согласования в ориентированной форме и их слияния в большие ориентированные области. Это можно увидеть из классического рассмотрения капельной модели гетерогенного образования зародыша (модели куполообразного зародыша) (фиг. 13.7):

$$\sigma_{cv} = \sigma_{cL} : \theta = 90^\circ,$$

$$\sigma_{cv} > \sigma_{cL} : \theta < 90^\circ,$$

$$\sigma_{cL} > \sigma_{cv} : \theta > 90^\circ;$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{cv} - \sigma_{cL}}{\sigma_{Lv}},$$

$$\cos \theta' = \frac{\sigma_{cL} - \sigma_{cs}}{\sigma_{Ls}},$$

где  $\sigma_{cv}$  — энергия (на единицу поверхности) границы раздела катализатор — пар,  $\sigma_{cL}$  — катализатор — жидкость,  $\sigma_{Lv}$  — жидкость — пар,  $\sigma_{cs}$  — катализатор — твердое тело,  $\sigma_{Ls}$  — жидкость — твердое тело.

Сравнение частоты образования зародышей в пересыщенном паре  $I$  [1] и при наличии катализатора  $I_c$  показывает, что присутствие катализатора увеличивает эту частоту (табл. 13.1).

Классическое рассмотрение гетерогенного образования зародышей по Вольмеру [2] все еще является основой для более сложных исследований. Модель куполообразного зародыша использовалась также Тернбалом и Фишером [3] для описания гетерогенного образования зародышей кристаллов из переохлажденной жидкости (фиг. 13.7 и табл. 13.1).

Как видно из табл. 13.1, хотя угол поверхностного натяжения  $\theta$  и определяется различным образом, выражение для частоты образования зародышей имеет такой же вид, как и в случае гомогенного процесса. Приведенные в табл. 13.1 формулы были подтверждены измерениями на каплях ртути, покрытых стеаратом, на каплях ртути с оксидированной поверхностью и на каплях олова с оксидированной поверхностью. Хотя модель куполообразного зародыша может применяться и при наращивании на неизоморфную поверхность, в этом случае наблюдается определенная взаимная ориентация обоих материалов. Плоскости и направления в таких двух кристаллах, в которых расположение атомов почти одинаково, будут параллельными. Определим  $\delta$  как несовпадение параметров решетки на плоскостях малых индексов:

$$\delta = \left| \frac{\Delta a}{a_0} \right|, \quad (13.33)$$



Таблица 13.1

Гомогенное образование зародышей	Гомогенное каталитическое образование зародышей	Гетерогенное каталитическое образование зародышей
<p>Разность свободных энергий жидкого зародыша (критического размера) и пересыщенного пара</p> $\Delta F = \frac{16\pi\sigma_{Lv}^3}{3(\Delta F_v)^2}$ <p>где <math>\sigma_{Lv}</math> — энергия границы раздела жидкость — пар (на единицу поверхности), <math>\Delta F_v</math> — разность объемной плотности свободной энергии паровой и жидкой фаз (объем бесконечно большого размера)</p> <p>Частота образования зародышей по Беккеру и Дёрингу</p> $I = A \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right)$ <p>где <math>A</math> — кинетический коэффициент</p>	<p>Свободная энергия образования жидкого зародыша на поверхности катализатора в пересыщенном паре</p> $\Delta F_c = \Delta F \cdot f(\theta),$ <p>где</p> $f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$ <p><math>\theta</math> — угол поверхностного натяжения</p> <p>Для <math>\theta \leq 90^\circ</math> <math>f(\theta) \ll 1</math>  <math>(\Delta F \gg \Delta F_c)</math>          Для <math>\theta &lt; 180^\circ</math> <math>f(\theta) &lt; 1</math>  <math>(\Delta F &gt; \Delta F_c)</math></p> <p><math>I_c =</math>  <math>= 10^{-8} A' \exp\left[-\frac{\Delta F f(\theta)}{kT}\right]</math>          (Вольмер)</p>	<p>Свободная энергия образования твердого зародыша на поверхности катализатора в пересыщенной жидкости</p> $\Delta F_c = \Delta F \cdot f(\theta'),$ $\cos \theta' = \frac{\sigma_{cL} - \sigma_{cs}}{\sigma_{Ls}}$ <p>То же для <math>\theta'</math></p> <p><math>I_c =</math>  <math>= 10^{-8} A' \exp\left[-\frac{\Delta F f(\theta')}{kT}\right]</math>          (Вольмер — Тернбал — Фишер)  <math>I_c \gg I</math></p>

где  $\Delta a = a - a_0$  ( $a_0$  — постоянная решетки подложки,  $a$  — постоянная решетки пленки). Предполагается [4, 5], что процесс ориентированного роста имеет место только при

$$\delta \leq 0,1 - 0,2.$$

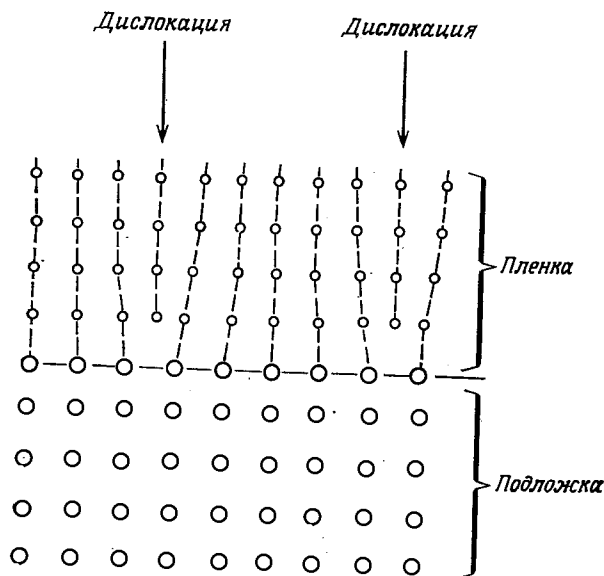
В некоторых случаях ориентированное наращивание было обнаружено и при  $\delta$  порядка 0,5 [6]. Ориентированный ускоренный рост при таком сильном несоответствии, по-видимому, обусловлен возможными деформациями зародышей. Параметры решетки зародыша определяются из выражения для минимума свободной энергии системы. Если принять, что деформация  $\varepsilon$  меньше, чем  $\delta$ , то можно написать

$$\varepsilon = \left| \frac{x - a_0}{a_0} \right|, \quad (13.34)$$

где  $a_0$  и  $x$  — параметры решетки зародыша в отсутствие и при наличии деформации. Поэтому действительное рассогласование между ядром и катализатором составляет

$$\delta - \epsilon. \quad (13.35)$$

Относительно пределов такого рассогласования для кристаллов, выращенных в хороших условиях, существуют некоторые эври-



Фиг. 13.8. Сечение, перпендикулярное плоскости (100) двух простых кубических решеток с дислокациями на границе раздела.

стические соображения. Ван дер Мерв [7] и Брукс [8] ввели соотношение, непосредственно связывающее образование дислокаций с действительным несоответствием параметров:

$$\Delta \approx \delta - \epsilon. \quad (13.36)$$

Плотность дислокаций  $\Delta$  пропорциональна энергии, которую следует добавить к энергии границы раздела:

$$\sigma_{sc} = \gamma + \alpha(\delta - \epsilon) \quad (\alpha - \text{константа}), \quad (13.37)$$

где  $\gamma$  — член, определяющий взаимодействие, зависящее от типа связей, химической природы кристаллов и т. п., а  $\alpha(\delta - \epsilon)$  — структурный член, который прямо пропорционален плотности дислокаций  $\Delta$ .

Полная картина дислокаций (фиг. 13.8) обусловлена несоответствием решеток, а дауэграмма обратного отражения пленки

будет совершенно такая же, как для монокристалла. На самом деле образование дислокаций сохраняет монокристалличность каждой решетки при наличии сил, нарушающих согласование двух решеток во время роста.

Чтобы оценить качество материала, помимо его монокристалличности, необходимо знать число дислокаций на единицу поверхности раздела. Используемый в микроэлектронике материал обычно имеет плотность дислокаций

$$\Delta < 10^3 \text{ см}^{-2},$$

а в наиболее благоприятных случаях

$$\Delta \approx 0.$$

Следовательно, представляет интерес точное определение числа дислокаций в пленках, выращенных посредством эпитаксии. Существует много причин образования дислокаций, но мы рассмотрим сначала только одну из них — несоответствие решеток.

Недавно группа Гатоса [9] провела подробные измерения с целью определения плотности дислокаций при различной степени соответствия решеток. Используя стравливание подложки, которое дает совершенные кристаллы в гомоэпитаксии, авторы измерили зависимость междислокационного промежутка от изменения несоответствия решеток, вызванного изменением процентного состава компонент в системе  $A^{III}B^V \text{ Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$ . При  $x = 1$  (без индия) в процессе стравливания подложки достигается полное соответствие с решеткой подложки (GaSb) (дислокации отсутствуют), а при малом содержании индия возникает несоответствие решеток, изменяющееся при добавлении индия.

Для случая поверхности (211) с внутренней границей плавления, параллельной [110], Гатос и др. для определения междислокационного промежутка  $d$  используют выражение<sup>1)</sup>

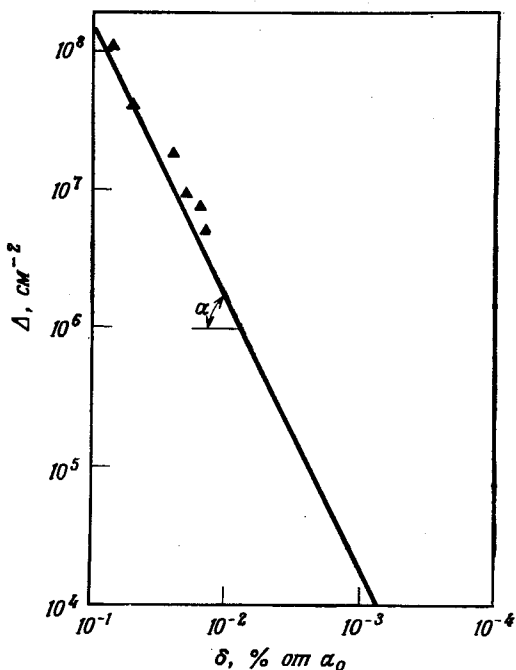
$$d = \frac{\sqrt{2a_0^2}}{\delta}, \quad (13.38)$$

где  $a_0$  — постоянная решетки,  $\delta$  — относительное изменение постоянной решетки,  $\delta = a'_{0(\text{InSb})} - a_{0(\text{GaSb})} = 6,485 - 6,095 = 0,390 \text{ \AA}$ , или

$$\delta = \frac{|a'_0 - a|}{a_0} = 6,4\%.$$

<sup>1)</sup> В действительности  $d = \sqrt{3/10} \sqrt{2a_0^2}/\delta$ , но множитель  $\sim 1/2$  компенсируется, так как плотность дислокаций измеряется в направлении [111], а кристалл выращивался вдоль оси [211].

В выражении (13.38) используется единственное предположение, что междислокационный промежуток пропорционален вектору трансляции решетки  $a_{u,v,w}$ , умноженному на отношение



Фиг. 13.9. Зависимость плотности дислокаций  $\Delta$  от несоответствия решеток  $\delta$ .

Треугольники — измеренные значения  $\Delta = (\delta^2 / 2a_0^4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

$n = a_0/\delta$ . Деформация зародыша  $\epsilon$  принимается равной нулю. Для удобства плотность дислокаций  $\Delta$  мы запишем в виде

$$\Delta (\text{см}^{-2}) = \frac{10^8}{d^2} (d \text{ в мкм}) \quad (13.39)$$

или, учитывая (13.38), получаем

$$\Delta = \frac{\delta^2}{2a_0^4} 10^{16} (\delta \text{ в ангстремах}). \quad (13.40)$$

На фиг. 13.9 показана зависимость  $\Delta$  от  $\delta$  в двойном логарифмическом масштабе. Мы видим, что при несоответствии  $\delta$  около 0,1% от  $a_0$  плотность дислокаций порядка  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . На фиг. 13.9 нанесены данные измерений плотности дислокаций, полученные группой Гатоса. Эти точки соответствуют малым значениям добавки индия или малому процентному содержанию

InSb (0,25—1,4%). Их положение находится в хорошем согласии с рассмотренным соотношением, связывающим плотность дислокаций  $\Delta$  с несоответствием  $\delta$ . По оси абсцисс нанесены значения  $\delta$  в процентах от  $a_0$ , где  $a_0$  — постоянная решетки подложки GaSb.

В лучших случаях гетероэпитаксии можно получить несоответствие от 0,1 до 0,01% и, следовательно, плотность дислокаций  $10^8$ — $10^6$  см<sup>-2</sup>. Например, для кремния на подложке из Al<sub>2</sub>BeO<sub>4</sub> имеем

$$\begin{aligned} a_{\text{Si}} &= 5,43\text{Å}, \\ a_{\text{Al}_2\text{BeO}_4} &= 5,47\text{Å}, \\ \delta &= 0,73\%, \\ \Delta &> 10^9 \text{см}^{-2}. \end{aligned}$$

Следует заметить, что при тщательно проводимом выращивании кристалла плотность дислокаций может уменьшаться при удалении от поверхности раздела двух решеток. Гатос и др. указали, что добавление индия также изменяет коэффициент теплового расширения кристалла относительно подложки, что, вероятно, является причиной немного большего числа дислокаций по сравнению с теоретической кривой (фиг. 13.9).

В заключение укажем, что несоответствие решеток 0,1% (Ga<sub>0,996</sub>In<sub>0,004</sub>Sb на GaSb) образует дислокации с плотностью  $10^8$  см<sup>-2</sup>.

Следует отметить, что при эпитаксиальном росте сложных кристаллов подобной структуры (Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb на GaSb) имеет место высокая плотность дислокаций на границе раздела. Но в этом случае мы можем увеличить совершенство кристалла посредством постепенного уменьшения  $x$  по мере роста слоя. В системах с малым несоответствием решеток, например  $\delta \approx 0,01\%$ , минимальная толщина пленки, необходимая для образования дислокаций несоответствия, составляет 2—3 мкм, причем часть пленки, прилегающая к границе раздела, находится под действием некоторых упругих напряжений [10].

### *Пределы совершенства кристалла при гетерогенном росте*

Исходя из модели куполообразного зародыша при катализе, мы показали, что существует широкий интервал несоответствия решеток, в котором сохраняется монокристалличность, но образуется высокая плотность дислокаций несоответствия у границы раздела с подложкой.

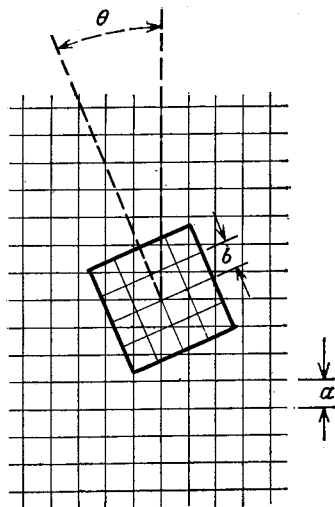
К сожалению, имеются другие причины, вызывающие большие нарушения совершенства гетероэпитаксиальных слоев: 1) разориентация зародышей; 2) различие в коэффициентах расширения; 3) химические изменения.

**Разориентация зародышей.** Рассмотрим влияние высокой подвижности зародышей при осаждении. Упомянутая выше капельная модель каталитического образования зародышей становится сомнительной, если рассматриваются малые зародыши, содержащие лишь несколько атомов. В этом случае величиной  $\epsilon$  в выражении (13.36) можно пренебречь [11], но возникают новые трудности, связанные с неприменимостью понятия поверхностной энергии, которое используется Вольмером и Беккером и Дёрингом. Велтон [12] рассмотрел случай малых зародышей (например, содержащих несколько атомов вместо 100) и нашел, что в этом случае критический размер зародышей уже не определяется одинаковой вероятностью увеличения и уменьшения его величины; в этом случае критическим зародышем является такое скопление, вероятность роста которого  $\geq 1/2$  при добавлении одного атома в подходящем расположении.

Рассматривались различные предположения о форме зародышей и ее влиянии на совершенство пленки. Посредством электронного микроскопа с высокой разрешающей способностью были проведены исследования движения и ориентации зародышей. Недавно Рейсс [13] рассмотрел процессы образования и роста зародышей, исходя из простой модели зародыша на подложке (фиг. 13.10). Не делая предположения о наличии несоответствия решеток, вводится угол разориентации  $\theta$ , а затем принимается во внимание также трансляционное несоответствие. В этой работе показано, что для зародыша (например, состоящего из 25 атомов) потенциал  $V(\theta)$  в области разориентации определяется выражением

$$V(\theta) = 4V_1N^2 \left( 1 - \frac{\sin^2 \theta}{\theta^2} \right), \quad (13.41)$$

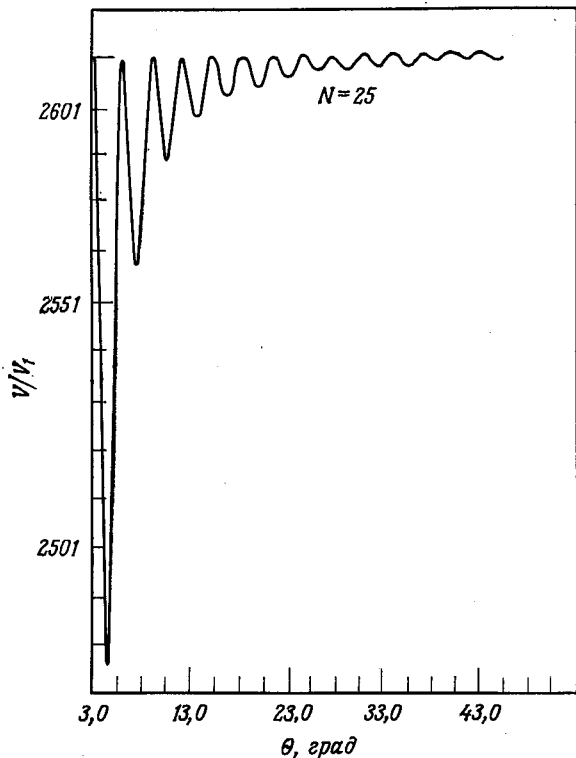
где  $V_1$  — амплитуда периодического потенциала, обусловленного подложкой,  $N$  — целое число  $[(2N + 1)^2 = n$  — число атомов в скоплении (размер зародыша)],  $\theta$  — угол поворота осей зародыша относительно подложки.



Фиг. 13.10. Зародыш квадратной формы с параметром решетки  $b/\sqrt{2}$  на подложке, имеющей параметр  $a/\sqrt{2}$ .

$\theta$  — угол разориентации. При  $a \neq b$  имеются преимущественные значения  $\theta$ .

Выражение для  $V(\theta)$  соответствует картине дифракции Фраунгофера от квадратной апертуры. При увеличении числа атомов ( $N \rightarrow \infty$ ) кривая зависимости поверхностной энергии от угла поворота сглаживается, т. е. максимумы и минимумы становятся более пологими, особенно при больших углах  $\theta$  (фиг. 13.11). Угловое расстояние скачка  $\theta$ , показанное на



Фиг. 13.11. Зависимость поверхностной энергии от угла разориентации  $\theta$  для зародыша, содержащего 2601 атом, при  $N = 25$  [13].

фиг. 13.10, равно приблизительно  $1/2N$ . Это означает, что по мере роста зародышей скачок поворота становится меньше. Очевидно, что для несоответствия решеток порядка процентов  $a_0$  зародыши больших размеров должны вырасти из зародышей, имеющих правильное положение в решетке, поглощая неправильно ориентированные зародыши. Поэтому имеются веские причины считать неприменимыми случаи  $N = 1$  или  $N = 2$  (только несколько максимумов или минимумов на кривой потенциала). Более того, Рейсс показал, что достаточно большие зародыши с угловой разориентацией ( $\theta \neq 0$ ) не только легко

поворачиваются, но также легко перемещаются. Действительно, энергия активации перемещения оказывается того же порядка, что и для одного атома. Эти два обстоятельства находятся в хорошем согласии с прямыми наблюдениями роста зародышей, проведенными Бассеттом [14]. Рассматривая дальнейший рост зародышей и возможность их выстраивания в параллельной ориентации в процессе слияния, Рейсс нашел, что максимальная концентрация зародышей порядка  $10^7 \text{ см}^{-2}$ . Сравнивая это значение с числом поверхностных состояний  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , мы видим, что на один атом подложки приходится  $10^{-8}$  зародышей, т. е. достаточно мало, чтобы предотвратить дальнейшее образование зародышей.

Рассматривая проблему диффузии, приводящей к выстраиванию зародышей, мы сначала определим инерцию растущих зародышей и силовую константу, обусловленную потенциальной энергией связи с подложкой, а затем получим выражение для частоты и амплитуды перескоков. Рейсс получил следующее выражение для амплитуды осцилляций:

$$A_0 = \frac{V_1}{\pi^2} \theta^2 \quad (13.42)$$

в том интервале значений  $\theta$ , где справедливо выражение (13.41), т. е. амплитуда обратно пропорциональна  $\theta^2$ . Для внутренних потенциальных ям силовая константа определяется выражением

$$G(\theta) = V_1 \frac{n}{\theta^2}, \quad (13.43)$$

т. е. зависит от размера  $n$  зародыша. Поскольку амплитуда и силовая константа быстро уменьшаются с увеличением  $\theta$ , частота скачков возрастает с увеличением  $\theta$ . Зародыши с  $n \approx \approx 600$  или диаметром около  $100 \text{ \AA}$  имеют типичную частоту скачков  $\nu = 1 \text{ с}^{-1}$ , что соответствует наблюдениям Бассетта.

Предположение о локальном равновесии позволяет вычислить верхний предел скорости выстраивания островков по ориентации, когда они попадают в область центрального минимума потенциала подложки. По мере роста зародышей ( $n \rightarrow \infty$ ) все более проявляется тенденция к сохранению исходной разориентации, что приводит к возникновению дислокаций, плотность которых при плотности зародышей  $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$  по некоторым оценкам составляет

$$\Delta \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}.$$

Хотя модель Рейсса позволяет выяснить действительный механизм роста, некоторые из его исходных предположений остаются пока дискуссионными. Например, параметры решетки зародышей и подложки считаются одинаковыми, и следовательно, гомоэпитаксиальный случай должен рассматриваться как



предельный, когда нет никакого другого минимума энергии, кроме центрального. Действительно, в гетероэпитаксиальном случае должна возникать преимущественная ориентация, соответствующая боковым минимумам, вследствие различной конфигурации двух решеток. Поскольку лишь малые зародыши стремятся расположиться в правильном направлении, Рейсс предложил использовать метод пульсирующего осаждения, при котором вначале происходит быстрое покрытие подложки слоем зародышей малого размера при высокой температуре, а затем идет медленное осаждение или медленный рост. Этот метод с некоторым успехом уже использовался в ряде работ. Другой проблемой является определение действительного значения угла  $\theta$ . Бассетт получил значения  $\theta$  порядка нескольких градусов (например  $3^\circ$ ), но даже углы разориентации значительно меньше  $1^\circ$  достаточны для образования линейризованных границ между срастающимися зародышами с плотностью дислокаций порядка

$$\Delta = \frac{1}{D^2} = \left[ \frac{2 \sin \theta/2}{5 \cdot 10^{-8}} \right]^2 \text{ см}^{-2}, \quad (13.44)$$

что при  $\theta/2 \approx 0,1^\circ$  дает  $\Delta \approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

*Различие в коэффициентах расширения.* Вторая причина образования нарушений решетки обусловлена процессами, происходящими при охлаждении. Существует несколько стадий осаждения:

1. Возникновение высокоподвижного предзародышевого адсорбированного слоя.
2. Образование зародышей с ограниченной подвижностью.
3. Слияние зародышей и рост по жидкоподобному механизму.
4. Стадия упруго-пластических деформаций в твердом состоянии.
5. Стадия образования твердого тела.

Стадия 1 представляет собой по существу стадию атомных столкновений при наличии равновесия сил сцепления между осаждающимися атомами и между этими атомами и поверхностью подложки.

Стадия 2 определяется образованием скоплений атомов, выпадающих из паровой фазы, и возникновением зародышей, для которых силы сцепления между отдельными атомами больше сил сцепления с поверхностью подложки.

На стадии 3 основное значение приобретают различия постоянных решеток и коэффициентов расширения. Поскольку растущий слой связан с подложкой, его деформация не может происходить свободно, поэтому в пленке возникают остаточные напряжения.

На стадии 4, где упругие деформации переходят в пластические изменения, ограниченное пластическое течение приводит пленку в соответствие с подложкой. Здесь следует применить известные соотношения, выведенные для дислокаций, образовавшихся под влиянием напряжений. Такие напряжения определяются выражением

$$\sigma = \mu_f \left[ \int_{T_1}^{T_2} \alpha_s(T) dT - \int_{T_1}^{T_2} \alpha_f(T) dT \right], \quad (13.45)$$

где  $\mu_f$  — модуль упругости пленки (для кремния  $\mu_f = 1,87 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>),  $\alpha_s$  — коэффициент теплового расширения подложки (для сапфира  $\alpha_s = 8,31 \cdot 10^{-6}$  см/°С),  $\alpha_f$  — коэффициент теплового расширения пленки (для кремния  $\alpha_f = 4,24 \cdot 10^{-6}$  см/°С при 110°С).

Коэффициент теплового расширения  $\alpha$  обычно зависит от температуры  $T$ . Для интервала от температуры осаждения до комнатной температуры ( $\Delta T \approx 800^\circ\text{C}$ ) и приведенных выше значений  $\alpha$  получаем

$$\sigma_i \approx 10^{10} \text{ дин/см}^2.$$

Если такое упругое напряжение все время действует на пленку кремния, то оно должно сильно уменьшать подвижность вследствие междолинного рассеяния. Коэффициент пропорциональности  $E_m$ , входящий в зависимость ширины запрещенной зоны от давления, для кремния положителен (а для германия отрицателен). Для минимума [100] [15]

$$E_m = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ эВ} \cdot \text{дин}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Это приводит к изменению ширины запрещенной зоны

$$\Delta E_g = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ},$$

что соответствует действию гидростатического давления  $10^5$  кг/см<sup>2</sup>. При таком давлении подвижность составляет приблизительно 10% значения, соответствующего атмосферному давлению [15]. В действительности образование дислокаций значительно уменьшает упругие напряжения. Упругое напряжение такого порядка величины было найдено при осаждении пленки на подложку, изготовленную в виде консольной балочки [16]. Энг и др. вычислили упругое напряжение, измерив отклонение балочки, и нашли значение  $\sigma$ , согласующееся с выражением (13.45).

Если принять, что кристалл кремния пластически деформирован с радиусом кривизны  $\sim 1$  см, то мы получим для плотности дислокаций выражение

$$\Delta = (rb)^{-1} \text{ см}^{-2}, \quad (13.46)$$

где  $r$  — радиус кривизны,  $b$  — вектор Бюргера (фиг. 11.1). Отсюда получаем

$$\Delta \approx 0,2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2},$$

что соответствует результатам измерений для наиболее совершенных пленок.

Выдвигалось много предположений относительно возможного использования отжига для снятия в пленках напряжений и устранения вызываемых последними дислокаций. Известно, что медленное охлаждение при росте кристалла имеет существенное значение для его совершенства. Это связано со стадией 3, где происходит жидкоподобный процесс коалесценции. Задача здесь сходна с одно- или многостадийным отжигом стекол [17]. В этом случае остаточное напряжение определяется стандартным выражением

$$\sigma(\infty) = 1,25 d^2 h \text{ кг/см}^2, \quad (13.47)$$

или

$$\sigma(\infty) = 1,25 \cdot 10^6 d^2 h \text{ дин/см}^2,$$

где  $d$  — толщина пластинки (см),  $h$  — скорость охлаждения ( $^{\circ}\text{C/мин}$ ).

Выражение (13.47) для обычных размеров, встречающихся в полупроводниковых задачах, записывается в виде

$$\sigma(\infty) = 1,25 \cdot 10^{-2} d^2 [\text{мкм}^2] h [^{\circ}\text{C/мин}]. \quad (13.48)$$

Это выражение показывает, что для пленок толщиной, измеряемой в микрометрах, можно использовать более высокие скорости охлаждения  $h$ , чем для образцов, толщина которых измеряется в сантиметрах, и получать такой же конечный результат. Другими словами, при скорости охлаждения  $100^{\circ}\text{C/мин}$ , используемой при эпитаксиальном росте, достигается такой отжиг пленки, который может быть получен для слоя толщиной 1 см при охлаждении в течение года.

Если взять пленку, отделенную от подложки, и охлаждать ее со скоростью  $1000^{\circ}\text{C/мин}$ , то эта скорость окажется еще недостаточной, чтобы вызвать в пленке начало пластического течения.

Однако, поскольку пленки связаны с подложками, их вязкая деформация не может иметь места, как это происходит в слоях свободного материала, и при достижении стадии 4, на которой происходит переход от упругих к пластическим деформациям, в пленках возникают остаточные напряжения. Вязкое течение снимает упругие напряжения на стадии 3. При слиянии зародышей, когда образуется монокристалл, межатомные кристаллические силы становятся доминирующими и вязкое течение становится невозможным; могут происходить лишь пластические изменения. Здесь следует принять во внимание образование

краевых дислокаций, которые имеют энергию активации порядка электронвольт. Температура отжига  $T$  может быть получена из соотношения

$$\frac{T}{T_0} \approx \exp\left(\frac{eV}{kT_0}\right), \quad (13.49)$$

где  $eV/kT_0 \approx 40$ ,  $T_0 = 300$  К. Отсюда следует, что  $T \gg T_m$  ( $T_m$  — температура плавления).

Можно показать, что в области пластических деформаций возможно движение дислокаций под действием либо упругих локальных напряжений, либо внешних деформаций, вызванных изгибом. Энергия упругих напряжений вокруг дислокаций (в германии или кремнии) определяется выражением

$$E_e \approx \frac{1}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_{\theta z} b dr = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right), \quad (13.50)$$

где  $\sigma_{\theta z}$  — компонента напряжения в плоскости скольжения (в цилиндрических координатах),  $b$  — вектор Бюргерса ( $b \approx 2,5 \cdot 10^{-8}$  см),  $r_0 = 10^{-7}$  см (нарушенная область, см. гл. 3),  $r_1 \gg r_0$  (например,  $r_1 = 1$  см),  $\mu$  — коэффициент Пуассона. Используя приведенные значения, получаем

$$E_e = 5 \cdot 10^{-3} \text{ эрг/см.}$$

Эта энергия для металла составляет  $2 \cdot 10^{-11}$  эрг, или 8 эВ, на каждую атомную плоскость, через которую проходит дислокационная линия (гл. 6 и [18]).

Такой высокий энергетический барьер необходимо преодолеть, чтобы вызвать пластическое течение материала, в котором соседние дислокации имеют противоположные знаки или где нужно создать поле напряжений для приведения в движение дислокаций. В случае правильно ориентированных дислокационных линий движение дислокаций может привести к более совершенному кристаллу в центральной области, но, если дислокационные линии ориентированы случайно (фиг. 9.1), последнее невозможно, так как движущиеся полосы деформации, двойники и границы зерен не сохраняют своей структуры в присутствии других дефектов, а образуют новые дислокации. Известно, что в этих случаях зарождаются новые дислокации; это было обнаружено экспериментально в кристаллах кремния и алюминия посредством прямых микроскопических наблюдений [19].

Существует определенная возможность повышения совершенства слоев при увеличении их толщины. Совершенство пленок значительно повышается на расстоянии нескольких микрометров от границы раздела пленка — подложка. Благодаря выходу дислокаций слой по мере своего роста может постепенно становиться более совершенным.

Другие соображения, такие, как появление различного рода ползучести (крипа), снимающей локальные напряжения, также приводят к заключению, что необходимы высокие температуры. Например если учитывать ползучесть истощения Мотта — Набарро или ползучести Андраде, то снятие напряжений происходит очень медленно, если пленка не находится при температуре, при которой коэффициент самодиффузии  $D$  достигает значения

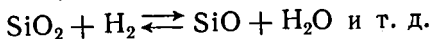
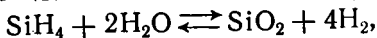
$$D \approx 10^{-13} - 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$(T = 1100 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Также маловероятно, что диффузия вакансий может восстановить совершенство пленок. Как было отмечено, разориентация зародышей непосредственно приводит к образованию дислокаций, так же как различие в коэффициентах расширения.

В случае кремния существует еще одна проблема. Кремний, больше, чем германий, имеет тенденцию к образованию различного рода двойников. В нем возникают двойники не только первого порядка, но и прежде всего второго порядка (контакты двойников второго порядка). Такие контакты распространяются в различных кристаллографических направлениях и при отжиге не имеют избранного направления движения (гл. 3, § 4). Как указывалось, контакт двойников второго порядка образуется путем вращения на угол  $38^\circ 57'$  вокруг направления  $[110]$  (фиг. 3.10 и 3.11). Двойниковые контакты второго порядка имеют направление вдоль оси  $[\bar{2}21]$  для кристалла  $A$  и вдоль  $[\bar{2}21]$  для кристалла  $B$ . В точках  $b$  связи соединяются, а в точках  $d$  поворачиваются. Кон  $[20]$  установил существование двойниковых контактов первого и второго порядков в кремнии.

*Химические изменения.* При температуре осаждения свыше  $1000^\circ\text{C}$  для кремния поверхность подложки из сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) вступает в реакцию с атомами кремния. Известно, что атомы кремния осаждаются преимущественно на узлах, занятых алюминием. Но имеет место также реакция с газообразным водородом. Кроме того, присутствие  $\text{SiO}$  и  $\text{SiO}_2$  приводит к локальным реакциям типа <sup>1)</sup>



Известны и подробно описаны многие кремниевые стеклообразные структуры [21]. Многообразие связей, образованных группой  $\text{SiO}$ , способствует возникновению многочисленных структурных модификаций. Тепловое движение таких сложных структур зависит главным образом от продольных колебаний

<sup>1)</sup> Подробно о реакциях подложка — пленка см. [57].

длины связей в структурных группах SiO, которые в свою очередь зависят от кристаллографического направления.

Другим источником неопределенности является тенденция к полимеризации групп  $[\text{SiO}_4]$  и  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ , для которых тетраэдрическая координация отнюдь не является обязательной. Тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$  могут чередоваться, как это, например, происходит в силиманите. Здесь существенное значение имеет образование цепочечных структур  $[\text{Si}_x\text{O}_y]$ . Благодаря различным возможным состояниям ионизации атомов кремния образуются группы SiO с различными межатомными расстояниями и двойные цепочечные структуры, состоящие из спаренных тетраэдров  $[\text{SiO}_4] - [\text{AlO}_4]$ , или двойные цепи  $[\text{AlSiO}_5]$ .

Изменение состава ячеек цепей  $x[\text{Al}_2\text{O}_3] \cdot y[\text{SiO}_2]$ , сопровождающееся изменением плотности, затрудняет проведение оценки коэффициента теплового расширения и делают неопределенным эффект отжига. Крайне сложная ситуация возникает в «кварцевых» цепях (Si — Si — Si) и «аморфитных» цепях (Si — Al — Si — Al). Известен также полиморфизм  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , имеющий сильную зависимость от давления [21].

Известно, что после осаждения поверхность сапфировой подложки оказывается нарушенной [16, 57]. Известно также, что электронные свойства границы раздела Si —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлены либо слоем кремния, либо сапфировой подложкой [22]. Было найдено, что этот стекловидный переходный слой содержит большое число ловушек (концентрация  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) и действует как легко ионизируемый слой, создающий вблизи границы пленки кремния инверсионный слой [22].

Даже если считать, что термообработка в течение длительного промежутка времени может сделать слой кремния более совершенным, все же возникают другие проблемы вследствие изменений эффективного уровня легирования, происходящих в процессе отжига. Эти проблемы связаны с образованием доноров и акцепторов с малой энергией активации. Их появление связано с изменением электрических свойств связей SiO при термообработке.

Кремний, находящийся в контакте со средой, содержащей кислород (кварц, сапфир и т. д.), поглощает его и в результате приобретает большую концентрацию кислорода. Кислород в свою очередь может действовать как легирующий агент. В процессе термообработки кремния, содержащего кислород, даже при такой низкой температуре, как  $450^\circ\text{C}$ , происходит столь интенсивное образование доноров, что при этой температуре в кремнии могут возникнуть электронно-дырочные переходы; это происходит при концентрации кислорода  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  [23].

Хотя максимальное количество доноров образуется при длительной (в течение многих часов) термообработке при темпера-

туре, приблизительно равной  $450^{\circ}\text{C}$ , появление доноров можно обнаружить уже после нескольких часов отжига.

Для кремния были установлены некоторые общие закономерности термообработки [24]:

1. Первоначальное образование доноров пропорционально концентрации кислорода в четвертой степени.

2. Концентрация кислорода может достигать  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> [23—25].

3. Нагревание выше  $500^{\circ}\text{C}$  в течение длительного периода времени уменьшает концентрацию доноров, а термообработка при  $1000^{\circ}\text{C}$  стабилизирует кристалл таким образом, что при последующей термообработке при  $450^{\circ}\text{C}$  концентрация возникающих доноров становится меньше.

4. Растворимость кислорода в твердом теле уменьшается с понижением температуры (теплота растворения 1 эВ).

5. Длительная термообработка приводит к образованию частиц  $\text{SiO}_2$  в виде выделений второй фазы (наличие которых подтверждают эффект Гиндаля, большая концентрация центров рассеяния, малая подвижность).

Было найдено также, что образование тетраэдров  $\text{SiO}_4$  изменяет локальную диэлектрическую проницаемость кристаллов кремния. Между этими фактами не было установлено четкой связи, так как при термообработке при  $450^{\circ}\text{C}$  в дырочном кремнии могут появляться акцепторы с малой энергией активации, а при  $1000^{\circ}\text{C}$  может происходить образование доноров [26].

Из опыта, накопленного в экспериментах по выращиванию монокристаллов, известно, что длительная термообработка выращенных кристаллов способствует снижению концентрации доноров и акцепторов с малой энергией активации, но одновременно подвижность (и время жизни) носителей сильно снижается вследствие образования нейтральных рассеивающих центров, о которых говорилось выше.

Более того, точно установлено, что уменьшение упругих напряжений вокруг включений, главным образом кислорода и окислов, обусловлено образованием разделенных или спаренных конфигураций дефектов упаковки [27, 28].

Вследствие всех этих причин отжиг пленок кремния на сапфире или на других изолирующих подложках, по-видимому, может лишь незначительно улучшить их кристаллическую структуру.

### *Экспериментальные результаты*

**Осаждение из паровой фазы.** Было проведено много работ по гетероэпитаксиальному выращиванию пленок кремния; поэтому мы будем ссылаться главным образом на эти работы. Однако многие выводы, полученные на основе результатов этих

работ по кремнию, имеют более общее значение и могут быть использованы при исследовании других материалов.

Метод химического осаждения (восстановление  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiH}_4$ ), впервые успешно примененный Тойерером в 1958 г. для гомоэпитаксиального выращивания, оказался затем доминирующим при разработке гетероэпитаксиальных пленок кремния.

Как и при осаждении в вакууме, процесс образования зародышей является решающим для формирования слоя. Но то обстоятельство, что в случае химического осаждения из паровой фазы предварительная очистка поверхности непосредственно перед осаждением значительно легче, а необходимое оборудование дешевле, чем в случае вакуумного осаждения, привело к гораздо более широкому применению в промышленности первого метода.

Материалом подложки для выращивания гетероэпитаксиальных пленок кремния обычно служит сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с различными ориентациями [29]. Используется также шпинель ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) [30], окись бериллия [31], а при осаждении через подвижные маски —  $\text{SiC}$  [32]. Ориентированные пленки были также получены на кварцевых подложках [33], и имеются основания считать, что на подложках из хризоберила ( $\text{AlBeO}_4$ ) можно обеспечить лучшее соответствие параметров кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения.

В табл. 13.2 приведены параметры структуры и тепловые параметры для кремния и некоторых подложек.

В сапфире используется ориентация в направлении  $[\bar{1}\bar{1}02]$  или  $[\bar{1}012]$  (фиг. 13.12). При использовании этих ориентаций подложки достигается сопряжение с пленкой кремния для ряда ее ориентаций в основном типа [111]. В системе кремний — шпинель наблюдается значительное несоответствие решеток.

С первого взгляда кажется очевидным, что наиболее существенным является точное соответствие постоянных решетки и коэффициентов теплового расширения. Однако, как следует из теории образования зародышей, различие в этих параметрах, по крайней мере на этапе образования зародышей, не является критичным. Конечно, эти соображения несколько оптимистичны, так как основываются на предположении, что рост совершенных кристаллов обеспечивается правильной ориентацией зародышей (см. выше).

Во всех случаях при строгом соблюдении оптимальных условий роста образуются *монокристаллические* пленки, так как даже не вполне совершенное сопряжение атомов кремния и атомов алюминия (фиг. 13.13) достаточно для ориентированного роста кристалла, характеризуемого совершенной или почти совершенной лауэграммой отражения. Для толстых слоев степень структурного совершенства заметно возрастает. В гомоэпитаксии

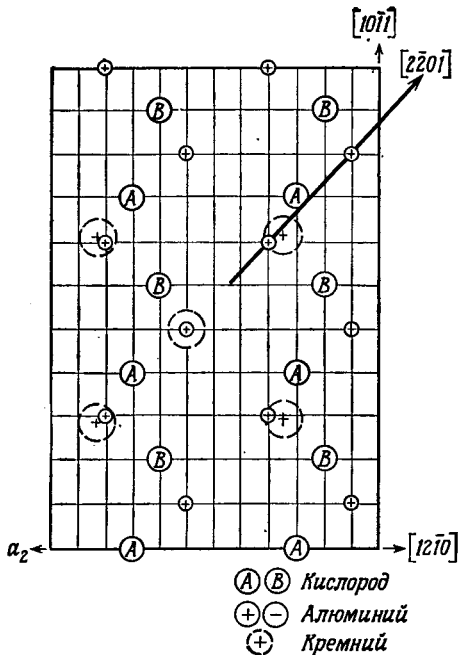


Материал	Кремний Si	Сапфир $Al_2O_3$	Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$	Хризоберил $BeO \cdot x \cdot Al_2O_3$
Структура	Кубическая (решетка алмаза)	Гексагональная	Кубическая	Орторомбическая
Постоянная решетки, Å	$a_0 = 5,43$	$a_0 = 4,75$	$a_0 = 8,02$ $a_0 = 7,96$ ( $MgO \cdot 3,31 Al_2O_3$ )	$a = 9,404$ $b = 5,476^1)$ $c = 4,427$
Теплопроводность, кал/см · с · °С	0,2 (20 °С) 0,39 (40 °С)	0,065 (100 °С)	0,03 (35 °С)	0,2—0,5 (P) <sup>2)</sup> (зависит от x)
Линейный коэффициент теплового расширения, °С <sup>-1</sup>	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$ (20—1200 °С)	$8,83 \cdot 10^{-6}$ (20—1200 °С)	$(10—15) \cdot 10^{-6}$ (P) <sup>3)</sup> (20—1200 °С)

1) Структура кристалла, синтез и магнитные свойства хризоберила [60].

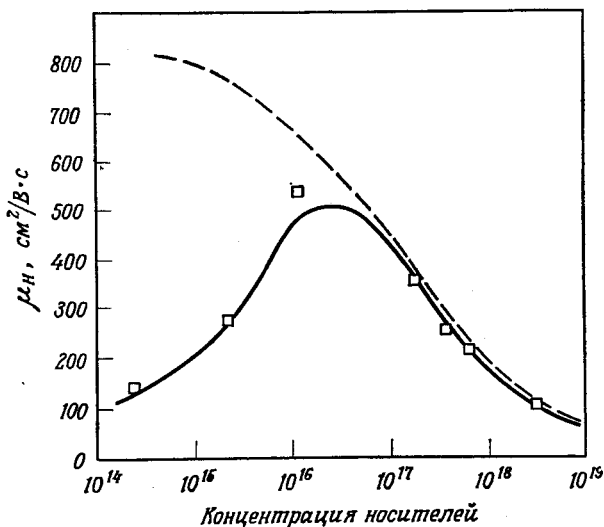
2) Промежуточное соединение системы  $BeO \cdot Al_2O_3$  [61].

3) Относительная энтропия при содержании окиси бериллия 1 : 3 по отношению к окиси алюминия [62].



Фиг. 13.12. Наложение кремния на сапфир [29].

Атомы алюминия расположены в плоскости сапфира ( $\bar{1}102$ ). Атомы кислорода расположены в плоскости, проходящей ниже. Атомы кремния в эпитаксиальном слое обозначены большими штриховыми кружками.



Фиг. 13.13. Зависимость подвижности Холла от концентрации носителей для кремния *n*-типа (100) [40].

Сплошная линия — эпитаксиальная пленка кремния на шпиннели. Штриховая линия — массивный образец кремния, подвергнутый деформации.

известно, что эпитаксиальные пленки могут быть значительно более совершенными, чем используемая подложка [34].

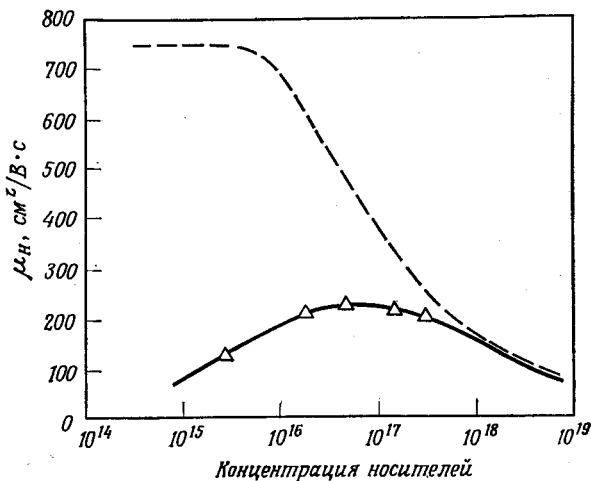
Поэтому хорошие приборные характеристики получаются для толстых пленок ( $> 1$  мкм), особенно в случае приборов, для которых существенны расстояния порядка микрометра, таких, как высокочастотные барьерные диоды Шоттки, смесительные диоды, полевые транзисторы и туннельные диоды. Перпендикулярные поверхности подложки  $p-n$ -переходы, которые используются в диодных матрицах и МОП-структурах, имеют небольшой выход вследствие свойств переходного слоя, который шунтирует часть образованного  $p-n$ -перехода [21, 35]. Если при создании прибора используются процессы диффузии, как в случае биполярных транзисторных структур, то образующаяся высокая плотность дислокаций увеличивает процент брака и ограничивает выход вследствие преимущественной диффузии вдоль дислокаций [36, 37]. Ионное внедрение не может полностью исключить эту трудность, так как оно основано на проникновении примесей в решетку вдоль заданного кристаллографического направления. Поэтому присутствие дислокаций приводит к пробоем эмиттерно-коллекторных переходов и возникновению неровных  $p-n$ -слоев [37]. Даже если размеры прибора составляют несколько квадратных микрометров при плотности дислокаций  $10^8$  см<sup>-2</sup>, на каждый изготовленный прибор приходится несколько дислокаций.

Опыт показывает, что применение гетероэпитаксиальных пленок кремния для создания каждого конкретного типа приборов требует учета таких факторов, как выход, эксплуатационные свойства, себестоимость, и может быть целесообразным, если требуется решить особые задачи (например, обеспечить высокую радиационную стойкость).

Было затрачено много усилий, чтобы получить более совершенные пленки посредством методов химического осаждения из паровой фазы. Известно, например, что при совместной диффузии двух примесей, одной с большим тетраэдрическим ковалентным радиусом Полинга, чем для атомов основной решетки, а другой с меньшим, происходит взаимная компенсация напряжений и решетка не подвергается деформациям. При этом не происходит образования дислокаций. Например, при совместной диффузии олова (малый радиус Полинга) и бора или фосфора была обнаружена такая компенсация деформаций в решетке [38]. Следовательно, возможно, что положительная деформация кремния на сапфире может быть устранена по крайней мере частично, если на ранних стадиях осаждения добавлять в паровую фазу некоторое количество олова. Но при этом первый слой, примыкающий к изолирующей подложке, будет вырожденным (концентрация олова по крайней мере  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>), и следова-

тельно, создание вертикальных  $p-n$ -переходов становится невозможным.

**Данные эффекта Холла.** Уменьшение подвижности в эпитаксиальных пленках кремния по сравнению с подвижностью в слитках обусловлено не только рассеянием на дислокациях и на нейтральных примесях, но также и пространственным зарядом, расположенным вокруг краевых дислокаций [39]. Было проведено



Фиг. 13.14. Зависимость подвижности Холла от концентрации носителей для кремния  $p$ -типа (111) [40].

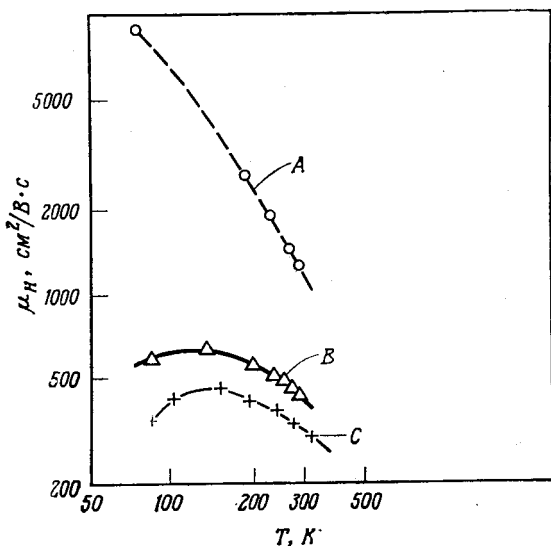
Сплошная линия — эпитаксиальная пленка кремния на шпинели. Штриховая линия — массивный образец кремния, подвергнутый деформации.

сравнение измеренных значений подвижности электронов и дырок в эпитаксиальных пленках кремния с подвижностями, полученными на массивных образцах с одинаковым легированием и подвергнутых деформациям, величина которых была равна деформации, рассчитанной для пленок [40]<sup>1)</sup>.

Результаты измерений подвижности электронов показаны на фиг. 13.13. Максимальное значение лежит между 500 и 600  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при концентрации носителей  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  и убывает в сторону как малых, так и больших значений легирования.

<sup>1)</sup> Подвижность дырок может увеличиваться под действием деформации, когда изменение зонной структуры вызывает сдвиг вершины валентной зоны, при котором эффективные массы дырок уменьшаются (фиг. 13.14; см. также [58] — квантовые эффекты в зоне проводимости). Но такие слои не являются более пригодными для приборов. После термообработки деформация будет со временем исчезать и диффузия может привести к ошибочным результатам. Существенна также большая концентрация ( $\sim 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ ) центров, имеющих глубокие уровни в запрещенной зоне кремния на сапфире [59].

Однако для массивных деформированных образцов кремния подвижность, как обычно, возрастает при уменьшении концентраций примеси. То же явление было обнаружено для дырок (фиг. 13.14). Очевидное объяснение этого поразительного уменьшения подвижности при малых значениях концентрации носителей заключается в наличии компенсации между примесями,



Фиг. 13.15. Сравнение температурных зависимостей подвижности Холла для дырок.

A — гомоэпитаксиальный кремний с малой плотностью дислокаций ( $<10^8 \text{ см}^{-2}$ ), B — гомоэпитаксиальный кремний с большой плотностью дислокаций ( $>10^6 \text{ см}^{-2}$ ) и C — гетероэпитаксиальный кремний.

присутствующими на поверхности подложки, и легирующим веществом пленки, что приводит к увеличению числа нейтральных рассеивающих центров. Это изменение подвижности также наблюдалось в пленках *p*-типа, что указывает на наличие других причин уменьшения подвижности. Такой эффект, однако, более резко выражен в пленках *n*-типа. Нужно учитывать мозаичную структуру этих пленок, которые разбиваются на кристаллиты, разделенные барьерами границ зерен. Это разбиение увеличивает измеряемое удельное сопротивление (уменьшает  $\sigma$  в выражении  $\mu = R_{HO}$ ) и понижает подвижность [41].

На фиг. 13.15 сравниваются температурные зависимости подвижности Холла для гомоэпитаксиальных пленок кремния с высокой плотностью дислокаций (степень легирования  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и для пленок кремния на подложке из шпинели. Хотя влияние дис-

локаций значительное, но все еще имеется различие между гомо- и гетероэпитаксиальными пленками.

Следовательно, имеется ряд факторов, обусловленных гетерогенными условиями роста, и представляется сомнительным, что обычные методы осаждения пленок смогут решить эту проблему без улучшения контроля параметров процесса.

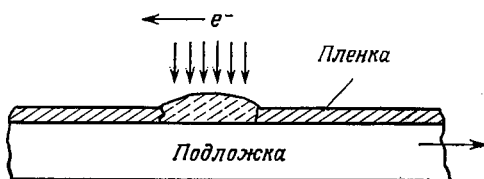
**Вакуумное осаждение.** Из ранних экспериментов по вакуумному осаждению известно, что пленки, пригодные для изготовления приборов, получать не удается вследствие высокого содержания в них кислорода. При этом даже гомоэпитаксиальное вакуумное осаждение не обеспечивает требуемого качества материала из-за загрязнения поверхности подложки, которое, по-видимому, не зависит от степени разрежения, достигнутого в установке напыления. В результате разработки методов легирования первоначальные трудности («мозаика»  $p$ - и  $n$ -областей) можно преодолеть по крайней мере для больших концентраций ( $N_d > 10^{16}$  см $^{-3}$ ). Это было показано в системе, где сурьма испаряется (из отдельного источника) одновременно с кремнием высокого удельного сопротивления (2400 Ом·см) [42]. При начальном вакууме  $10^{-7}$  мм рт. ст. были получены образцы, подвижность Холла которых при комнатной температуре превышала 500 см $^2$ /В·с.

Интересно отметить, что при окислении выращенных пленок (окисление в парах воды и отжиг в аргоне) наблюдалось заметное увеличение подвижности (на 40%). Ито и др. [42] объяснили этот эффект нейтрализацией атомов алюминия, попадающих в пленку из подложки. Такой же эффект был обнаружен на пленках, выращенных из парогазовой фазы [43]. Подобные эффекты и перераспределение примесей были описаны в работах по исследованию процесса легирования пленок кремния на сапфире гидридами ( $B_2H_6$ ,  $PH_3$ ) [44].

На данной стадии разработки процесса результаты, получаемые методом вакуумного осаждения, по-видимому, не оправдывают более высокую стоимость оборудования и необходимой системы контроля. Однако имеется прогресс в технологии осаждения в ультравысоком вакууме и выращивания при низкой температуре подложки. При давлении  $10^{-10}$  мм рт. ст. и температуре подложки всего 550°C Томас и Фрекомб [45] сублимировали кремний  $p$ -типа и, осаждая его на подложку из кремния  $n$ -типа, получили резкий электронно-дырочный переход с хорошими свойствами. Такие методы можно с успехом использовать и для гетероэпитаксиального осаждения, уменьшая при этом взаимодействие подложка — пленка, самолегирование, химические изменения, тепловые напряжения и т. п. Но необходимо еще много сделать, чтобы получить пленки толщиной меньше

микрометра на изолирующей подложке, которые можно было бы использовать для изготовления приборов.

**Микрозонное плавление, перекристаллизация посредством перемещающейся зоны раствора в расплаве, направленный рост и другие методы.** Мы видели, что четыре основных эффекта совместно приводят к тому, что прямые методы выращивания гетероэпитаксиальных пленок не позволяют получать пленочный материал, пригодный для производства приборов. Мы обсудили также проблемы термообработки. Учитывая все указанные трудности, желательно обеспечить получение слоев с минимальным числом дефектов путем повторного процесса монокристаллизации, независимого от первоначального процесса осаждения, или



Фиг. 13.16. Схема перекристаллизации электронным пучком.

путем образования слоя при таком локализованном осаждении, когда под действием кристаллографических сил реализуется рост в условиях гомоэпитаксиального микропроцесса. В таком процессе во время роста снимается локальное напряжение, так как при этом образуется лишь микроскопический (моноатомный) слой, имеющий небольшие размеры. Несколько методов осуществления микроскопического роста слоев, по-видимому, являются перспективными и будут здесь кратко рассмотрены.

**Микрозонное плавление.** Масуджян [46] использовал локализованное переплавление пленок, полученных осаждением. Переплавление осуществляется посредством локализованного электронного пучка (фиг. 13.16). Таким способом было достигнуто увеличение подвижности Холла более чем в два раза. Относительно высокие локальные температуры, достигающие точки плавления материала пленки, могут вызвать нежелательные эффекты. Поэтому использование эвтектических жидких зон более предпочтительно, когда можно контролировать легирование пленок.

**Перекристаллизация посредством перемещающейся зоны раствора в расплаве.** Перемещение нагретой зоны может осуществляться не за счет движения источника нагрева, а посредством температурного градиента вдоль подложки. Жидкая зона может быть образована либо путем нагрева, либо путем понижения

точки плавления материала пленки при его взаимодействии с подходящим растворителем. Зона расплава может иметь цилиндрическую форму (фиг. 13.17) и перемещаться благодаря действию градиента температуры  $\Delta T$  или эффекта Пельтье, увеличивающего имеющийся градиент. Пфан и др. [47] подробно исследовали такие процессы перекристаллизации, которые являются общими при зонной очистке. В системе, показанной на фиг. 13.18, границы раздела жидкой и твердой фаз на обеих сторонах имеют различные направления относительно направления тока или полярности приложенного напряжения. Поэтому влияния этих границ складываются, создавая поперечную силу, действующую на жидкий слой.

Рейсс [47] вывел соотношения, из которых можно определить скорость движения границ раздела.

Рассмотрим жидкую зону, имеющую форму горизонтально расположенного цилиндра, где твердая фаза находится слева от жидкой. Ось  $x$  направим вправо. Тогда граница раздела фаз перемещается на расстояние  $dx$  за время  $dt$  при наличии тока  $j$ . Поэтому поглощенная теплота равна  $Pjdt$ , где  $P$  — коэффициент Пельтье в вольтах, а теплота плавления (кристаллизации) равна  $Hdx$  в калориях ( $H$  в кал/см<sup>3</sup>).

При градиентах температуры в твердой и жидкой фазах  $\Delta T_s$  и  $\Delta T_L$  и коэффициентах теплопроводности этих фаз  $k_s$  и  $k_L$  теплота, выделяемая на границе раздела в направлении температурного градиента, равна

$$(k_s \Delta T_s - k_L \Delta T_L) dt \text{ кал.}$$

Теплота, поглощаемая на границе раздела вследствие разности внутренних энергий твердой и жидкой фаз, определяется выражением

$$(C_L - C_s) T dx,$$

где  $C_L$ ,  $C_s$  — теплоемкости жидкой и твердой фаз (кал/см<sup>3</sup>),  $T$  — температура плавления (К).

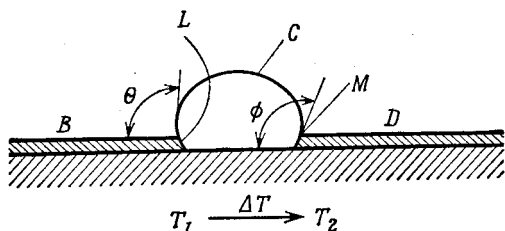
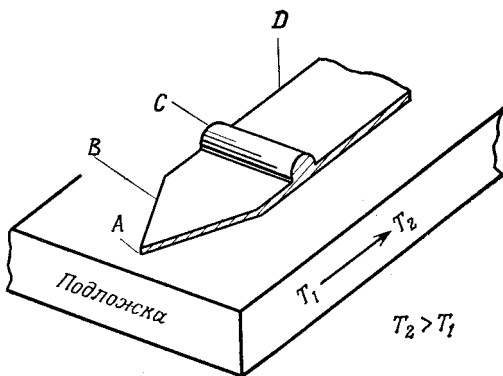
При тепловом равновесии теплота Пельтье и теплота, отводимая от границы раздела, должны быть равны теплоте плавления  $Hdx$  и поглощаемой теплоте  $(C_L - C_s) T dx$ . Это приводит к формуле Рейсса

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{(Pj/4,186) + (k_s \Delta T_s - k_L \Delta T_L)}{H + (C_L - C_s) T}, \quad (13.51)$$

где 4,186 — размерный множитель (Вт·с·кал<sup>-1</sup>) (фиг. 13.18).

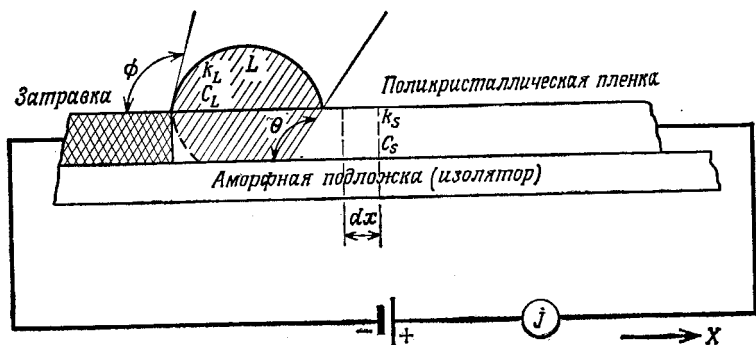
При умеренных плотностях тока порядка 10 А/см<sup>2</sup> такие границы раздела движутся со скоростями 2—3 мкм/с. Это достаточно для процесса перекристаллизации тонких пленок. При





Фиг. 13.17. Перекристаллизация посредством перемещающейся зоны расплава.

Зона расплава поддерживается при температурном градиенте  $T_1 \rightarrow T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), а поперечное сечение жидкого слоя имеет ведущий край  $M$  и задний край  $L$ .  $A$ —зародыш (затравка),  $B$ —монокристалл,  $C$ —зона расплава,  $D$ —поликристалл.



Фиг. 13.18. Движение границы раздела жидкости и кристалла под действием тока и нагревания, обусловленного эффектом Пельтье.

сочетании нагрева посредством эффекта Пельтье с локализованным оптическим нагревом и дополнительным градиентом температуры эффективная локализация и сведение к минимуму конвективных потоков позволяют провести эффективную монокристаллизацию первоначального поликристаллического или весьма несовершенного образца, полученного осаждением.

Такой процесс был осуществлен, например, для перекристаллизации GaAs с использованием зоны, обогащенной галлием. Было установлено:

1. Вследствие поверхностного натяжения жидкости жидкий слой, обогащенный галлием, не растекался.

2. Обогащенный галлием слой перемещался под действием приложенного температурного градиента ( $T_2 \rightarrow T_1$ ).

3. Пленка не отслаивалась от подложки (т. е. от поверхности  $Al_2O_3$ ).

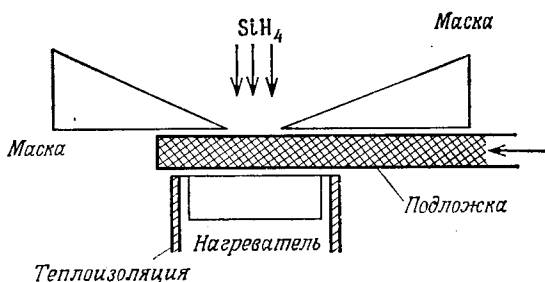
Можно использовать очищенную поверхность подложки, даже аморфную, так как рост кристалла происходит от затравки и соблюдения соотношений когерентности, как это имеет место при гетероэпитаксии, не требуется.

Для перекристаллизации кремния использовалась также жидкая зона на основе индия. Был исследован рост монокристаллов посредством перемещающейся зоны раствора в расплаве в образцах InSb и InAs и были найдены условия, при которых изготовление  $p-n-p$ - и  $n-p-n$ -структур может производиться без нарушения монокристалличности [48]. Для кремния можно создать зону низкотемпературной эвтектики, например эвтектическую зону кремний — золото ( $370^\circ C$ ). Тонкие зоны расплава такого рода создавались для получения контакта жидкость — твердая подложка — пленка, который должен уменьшить влияние поверхности подложки на образование дефектов [49]. Как и в методе перемещающейся зоны, стабильность границы раздела жидкой и твердой фаз при росте кристалла способствует его совершенству [50].

Особенность применения этого метода для выращивания тонких пленок состоит в том, что локализованный механизм роста жидкость — твердое тело исключает проблему роста кристалла на больших поверхностях, а следовательно, и проблему ориентации зародышей. При слоистом росте от затравки, находящейся в контакте с жидкой зоной, движущейся вдоль поверхности подложки, влияние подложки сводится к минимуму, так как под действием внутренних сил сцепления, которые в 60 раз больше сил, действующих на границе раздела затравочный кристалл — жидкость, кристаллизуются слои очень малой толщины (двумерные). При образовании слоя поверхность подложки вызывает появление малых нарушений внутри совершенных слоев

эпитаксиальной пленки ( $> 1$  мкм), хотя ориентирующая роль затравки при боковом росте постоянно преобладает. В случае двумерного роста для систем In—InSb при градиенте температуры  $\Delta T = 30^\circ\text{C}/\text{см}$  была измерена скорость движения границы раздела  $2 \cdot 10^{-6}$  см/с. В системах Pb—InSb для жидких зон при  $\Delta T = 60^\circ\text{C}/\text{см}$  была найдена скорость  $0,9 \cdot 10^{-6}$  см/с [51].

*Направленный рост монокристаллов посредством движущейся зоны осаждения.* Здесь можно использовать обычный метод осаждения из паров. Но для создания монокристаллической



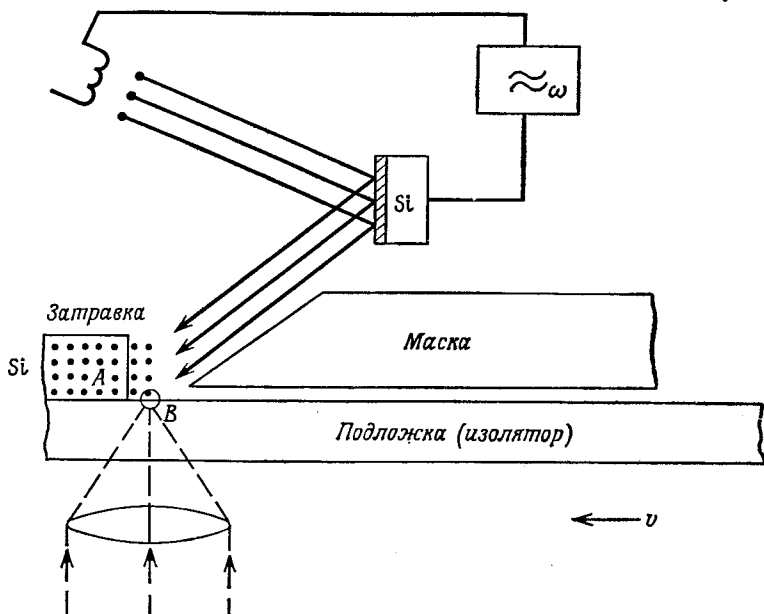
Фиг. 13.19. Осаждение из паров силана с применением движущейся маски.

поверхности посредством непрерывного бокового роста, происходящего под действием ориентирующих сил затравки, область осаждения ограничена краем подложки. Такая система показана на фиг. 13.19 [52]. Хотя первоначальные зародыши ориентированы в некотором избранном направлении, система позволяет использовать силы бокового роста, как в методе зонного выравнивания состава [47]. Это позволяет получать более совершенные пленки даже толщиной около 1 мкм. В толстых пленках образуется более совершенный верхний слой, но в непосредственной близости от поверхности подложки возникает нарушенный слой. Согласование подложки с пленкой здесь менее существенно, чем в методе осаждения из паров без затравки. В принципе возможно использование аморфных подложек:

Браунштейн [53] применил этот метод к осаждению в вакууме и провел дальнейшие исследования в этом направлении. Однако здесь можно использовать низкотемпературную эвтектику Si—Au для выращивания пленок по методу пар — жидкость — твердое тело — движущаяся маска. При этом поток паров кремния концентрируется на щели движущейся маски, где растворяется, образуя жидкий слой при температуре подложки от  $800\text{—}900^\circ\text{C}$ .

Таким способом были получены монокристаллические области размером  $20 \times 30$  мкм, а некоторые даже размером  $50 \times 300$  мкм. Преимущественная ориентация соответствовала на-

правлению [111]. Затравка не использовалась. Затравление возникает у угла треугольной маски, как в усовершенствованном методе Бриджмена. При этом рост происходит в направлении первоначального зародыша (фиг. 13.17). Подвижная щелевая маска, расположенная между фиксированной маской и источником материала в паровой фазе, постепенно открывает вершину



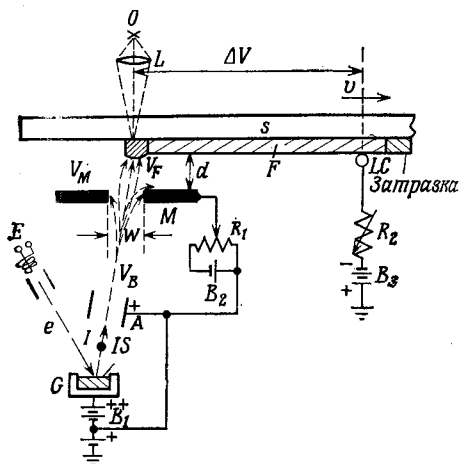
Фиг. 13.20. Установка для осаждения с применением движущейся треугольной маски и локализованного катодного распыления с оптическим нагревом (аргон,  $10^{-4}$  мм рт. ст.).

острого угла фиксированной маски. Гидравлический привод на сифонах обеспечивает плавное движение маски. Хотя таким методом и были получены области монокристаллического кремния (четкая лауэграмма), но пленок больших размеров вырастить не удалось. В настоящее время метод не дает такого совершенного материала, как при использовании кристаллизации из парогазовой фазы.

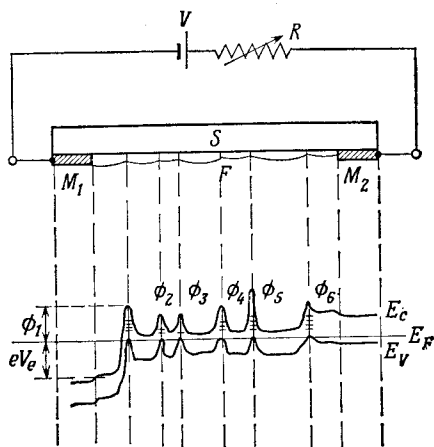
В этой методике золото создает в кремнии центры захвата и уменьшает время жизни; затравление пленки происходит самопроизвольно.

Более изящная модификация этого метода была предложена Кларком и др. [54], которые использовали осаждение кремния посредством распыления при температуре подложки  $200^{\circ}\text{C}$  (локальная температура, конечно, выше) (фиг. 13.20). Первые

результаты пока не сравнимы с результатами кристаллизации из парогазовой фазы. Но если действительно осуществим боковой рост, то этот метод, по-видимому, может обеспечить выполнение всех требований, предъявляемых к качеству монокристаллов, выращенных из расплава методом Чохральского.



Фиг. 13.21. Боковой рост пленки посредством ионного осаждения из затравки на изолирующую подложку. А — ускоряющий электрод, L — линза, М — маска,  $V_M$  — потенциал маски,  $V_F$  — потенциал пленки,  $V_B$  — потенциал пучка, LC — жидкий металлический контакт, O — оптический нагреватель, S — подложка, F — пленка, G — ионная пушка, IS — источник ионов (полупроводника), E — электронная пушка.



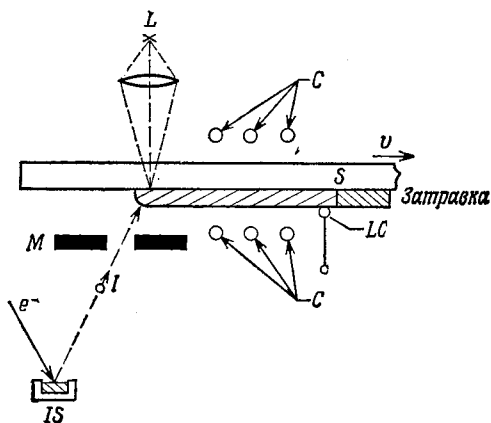
Фиг. 13.22. Зерна тонкой пленки и барьеры границ зерен при действии внешнего напряжения.

Движущаяся граница раздела жидкой и твердой фаз, очевидно, является наилучшим способом образования совершенных кристаллов, так как здесь подвижность осаждаемых атомов много выше, чем в процессах катодного распыления, а силы сцепления обычным путем образуют монокристалл из расплава.

При локализованном нагреве (например, посредством лазерного излучения) можно осуществить распыление дополнительных атомов и ввести их в жидкий поверхностный слой, а затем передвигать маску и источник нагрева по мере роста пленки. Этот метод описан в патентных заявках (Матаре — Родней); его схема показана на фиг. 13.21—13.23. В прецизионном процессе катодного распыления с электростатической фокусировкой должно осуществляться локализованное осаждение на фронте растущего кристалла, а граница между подложкой и пленкой

должна оставаться пластичной и обеспечивать контакт только с самой подложкой.

Такое селективное осаждение производится посредством фокусировки ионизованных молекул или атомов полупроводника на ведущем крае перемещающейся зоны или при помощи их электростатического притяжения к ведущему краю, где они нейтрализуются и конденсируются. Это осаждение может осуществляться также посредством нагревания ведущего края до температуры, превышающей температуру подложки, благодаря чему



Фиг. 13.23. Осаждение тонкой пленки посредством ионного пучка с оптическим нагревом и радиочастотным отжигом.

$L$  — источник света,  $IS$  — источник ионов,  $C$  — нагревательная спираль для отжига,  $S$  — подложка,  $LC$  — жидкий металлический контакт,  $M$  — маска.

пары летучих полупроводниковых соединений сравнительно легко диссоциируют и полупроводниковый материал осаждается быстрее на ведущем крае, чем на подложке, еще не покрытой ориентированной монокристаллической пленкой. Известно, что при вакуумном осаждении ориентированной непрерывной монокристаллической пленки захват реакционноспособных газов может быть уменьшен посредством осаждения материала из (коллимированного) молекулярного пучка. Действительно, при испарении в системах высокого вакуума, где давление остаточных газов составляет  $10^{-5}$  мм рт. ст. или меньше и, следовательно, длина свободного пробега много больше расстояния мишень — источник, большинство или практически все реакции между испаряющимся веществом и остаточными газами происходят после конденсации этого вещества на мишени или подложке. Если другие параметры осаждения остаются постоянными, то поток постороннего остаточного газа на осажденную в вакууме пленку или на реагирующий элемент или соединение, такие, как  $Ti$ ,  $Si$ ,

GaAs, обратно пропорционален числу молекул, конденсирующихся в единицу времени на единице площади. Поэтому обычно, если требуется осаждение на поверхности только молекул источника, используются высокие скорости испарения.

При использовании для осаждения сфокусированных пучков ионизованных молекул плотность пара на малой площади конденсации заметно возрастает, и, следовательно, уменьшается захват остаточных газов. Поскольку при адсорбции на поверхности подложки реагирующего газа (например, кислорода или азота) диффузионная длина атомов конденсируемого вещества заметно уменьшается, образуются разориентированные зародыши, дающие при росте поликристаллическую пленку, а также появляются другие дефекты. Используя для осаждения сфокусированные пучки ионов полупроводника, можно получить более совершенные полупроводниковые пленки, в частности ориентированные монокристаллические пленки.

Другим преимуществом использования ионного пучка для осаждения ориентированных монокристаллов является нагрев только самой площади осаждения, т. е. ведущего края до температуры, превышающей температуру примыкающих областей. Такой селективный нагрев ведущего края в сочетании с регулировкой плотности ионного пучка и ускоряющего потенциала весьма способствует эпитаксии при выращивании пленок.

Этот процесс иллюстрирует фиг. 13.21. Подложка из сапфира, стеклянной ленты или металлической фольги, покрытой с одной стороны эмалью, перемещается с постоянной скоростью над ионной пушкой. Посредством этой пушки происходит осаждение на движущейся подложке атомов или молекул полупроводника, образующих пленку постоянной толщины. Полупроводник может быть нагрет электронным пучком. Первоначальное осаждение происходит на нагретом левом крае ориентированной монокристаллической затравки, примыкающей к движущейся подложке. Путем соответствующего фокусирования и регулировки плотности ионного пучка край кристаллической затравки нагревается до температуры, необходимой для эпитаксиального роста пленки. Пленка образуется при конденсации положительно заряженных ионов полупроводника, которые притягиваются и нейтрализуются краем затравки и ведущим краем пленки. Как на затравке, так и на пленке поддерживается необходимый потенциал с помощью жидкого металлического контакта. Таким образом, конденсирующаяся пленка принимает ориентацию и кристаллическую структуру затравки и сохраняет ее на всей длине. Поскольку ионный пучок сфокусирован на ведущем крае полупроводниковой пленки и ионы электростатически притягиваются к этому краю, до него может конденсироваться лишь незначительное количество рассеянных ионов, и следовательно,

соответственно уменьшается возможность гетерогенного зародышеобразования. В качестве дополнительной предосторожности между ионной пушкой и движущейся подложкой можно поместить положительно заряженную маску с узкой щелью или маску, закрывающую часть подложки; которую нужно предохранить от конденсирующихся молекул.

Детали электрической схемы показаны на фиг. 13.21. Ионы полупроводникового материала  $I$  ускоряются системой электродов  $A$  и проходят через щель маски  $M$ , где ионный пучок сжимается отталкивающим напряжением маски  $V_M$  (батарея  $B_2$  и регулирующее сопротивление  $R_1$ ). Батарея  $B_3$ , связанная через сопротивление  $R_2$  с жидким металлическим контактом, подает на пленку напряжение смещения, отрицательное по отношению к потенциалу ионного пучка. Соотношения между этими различными потенциалами зависят от ионизации пучка, ускорения частиц, определяемых потенциалом  $V_F$ , а также от начального нагрева частиц электронным пучком.

Весьма существенно, чтобы маска  $M$  не пропускала частицы с малыми скоростями, которые могут отклониться от прямого пути к нагретой точке тонкой пленки, движущейся со скоростью  $v$  и имеющей жидкий контакт с монокристаллом. Чтобы оценить в первом приближении отношение напряжений смещения, подаваемых батареями  $B_2$  и  $B_3$ , достаточно рассмотреть силы, действующие на частицы пучка.

Если  $q$  — заряд частицы пучка,  $E$  — локальное поле в плоскости маски  $M$ , то сила, действующая на частицы, определится выражением

$$f = \sum_n \sum_m q_n E_m = \sum_n \sum_m q_n (-\text{grad } V_m). \quad (13.52)$$

Для одной частицы основная часть этого выражения имеет вид

$$f = \left| q \frac{V}{r} \right|, \text{ или } f = q \left| \frac{V_F}{d} - \frac{V_M}{\omega/2} \right|, \quad (13.53)$$

где  $V_F$  — потенциал пленки,  $V_M$  — потенциал маски,  $d$  — расстояние маска — пленка,  $\omega$  — ширина щели маски.

Чтобы уменьшить до минимума число нефокусированных частиц, необходимо выполнить следующее условие:

$$\frac{V_B - V_M}{\omega/2} \ll \frac{V_B - V_F}{d}, \quad (13.54)$$

где  $V_B$  — потенциал пучка. Это условие можно записать в виде

$$\frac{V_B - V_M}{V_B - V_F} \ll \frac{\omega}{2d}, \quad \frac{V_{B_2}}{V_{B_3}} \ll \frac{\omega}{2d}. \quad (13.55)$$

Такое условие можно выполнить, подбирая соответствующим образом потенциалы пленки и маски.



Другим преимуществом относительно высокого потенциала смещения от батареи  $V_3$  является установление разности потенциала поперек образующейся тонкой пленки. Плотный ионный пучок создает участок цепи с меньшим сопротивлением, чем сопротивление тонкой пленки. Поэтому на пленке устанавливается падение напряжения, которое способствует слиянию образующихся кристаллитов. При наличии разности потенциалов возникают пондермоторные силы, действующие на границы между отдельными кристаллитами. Хотя при осаждении в присутствии напряжения смещения такая разность потенциалов действует только на всю пленку в целом (фиг. 13.22), осаждение ионным пучком позволяет возбудить силы непосредственно во время образования пленки и, следовательно, более эффективно исключает образование зернистых структур. Как видно на фиг. 13.22, последовательное соединение всех отдельных зерен приводит к очень большому импедансу и соответствующему падению напряжения, хотя электрическое поле для одного барьера высоты  $\phi$  мало.

Полная разность потенциалов на пленке  $\Delta V_F$  записывается в виде

$$\Delta V_F = R_F i_F,$$

где  $R_F$  и  $i_F$  — сопротивление и ток пленки. (Мы учитываем только барьеры границ зерен, перпендикулярные или почти перпендикулярные направлению тока.) Поэтому в случае ионного пучка (фиг. 13.21) имеем

$$i_F = \frac{V_{B_3} - V_B}{\rho_F \frac{l_F}{q_F}}, \quad (13.56)$$

где  $l_F$  — длина пленки,  $q_F$  — поперечное сечение пленки,  $\rho_F$  — удельное сопротивление пленки,  $V_B$  — потенциал пучка.

Чтобы оценить пондермоторные силы, действующие на границы зерен тонкой пленки при наличии напряжения смещения, мы вычислим электрострикционные силы, действующие на образующуюся область обеднения  $n-p-n$ -структуры границы зерен, по аналогии с электрострикционными силами в жидкостях.

Известно, что на барьерах границы зерен образуется разность потенциалов (гл. 10, § 2) [55]

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{e}{8\pi e} \left( \frac{E_1^2}{N_1} - \frac{E_2^2}{N_2} \right), \quad (13.57)$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  — напряжения на обеих сторонах границы зерен,  $\Delta V = V_1 - V_2$  — внешнее напряжение,  $e$  — диэлектрическая проницаемость,  $e$  — заряд электрона,  $N_1$ ,  $N_2$  — концентрации примесей на обеих сторонах границы зерен,  $E_1$  и  $E_2$  — локальные поля на обеих сторонах границы зерен.

Полагая  $N_1 = N_2$  и считая, что при температуре образования зародышей поле внутри границы зерен уже существует, можно вывести следующее выражение для давления, действующего на диэлектрический барьерный слой в поле, создаваемом внешним напряжением смещения  $\Delta V$ :

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{\sigma} = \frac{1}{8\pi} (E_1^2 - E_2^2) \left( \frac{d\epsilon}{d\sigma} \right)_{\sigma=\sigma_1}, \quad (13.58)$$

где  $p$  — компонента давления,  $\sigma$  — плотность пленки.

При постоянной плотности (малосжимаемая жидкость) имеем для приращения давления

$$p_1 - p_0 = \frac{1}{8\pi} (E_1^2 - E_2^2) \sigma \frac{d\epsilon}{d\sigma}. \quad (13.59)$$

Используя формулу Клаузиуса — Мосотти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = C\sigma, \quad (13.60)$$

где  $C$  не зависит от  $\sigma$ , и дифференцируя по  $\epsilon$ , находим

$$\frac{3}{(\epsilon + 2)^2} d\epsilon = C' d\sigma, \quad (13.61)$$

или

$$\sigma \frac{d\epsilon}{d\sigma} = \sigma C \frac{(\epsilon + 2)^2}{3} = \frac{\epsilon + 2}{3} (\epsilon - 1).$$

Используя далее соотношения (13.59) — (13.61), получаем

$$p_1 - p_0 = \frac{1}{2} \Delta E^2 \frac{\epsilon + 2}{3} \frac{\epsilon - 1}{4\pi}, \quad \Delta E^2 = E_1^2 - E_2^2. \quad (13.62)$$

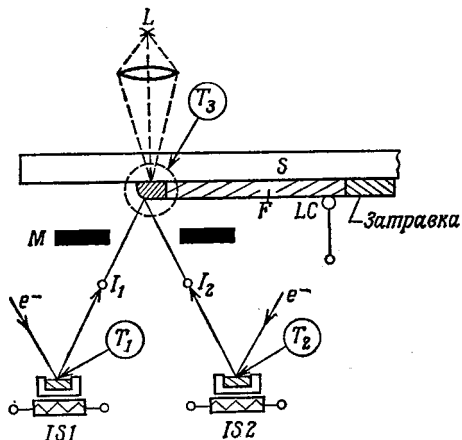
Полагая  $\epsilon = 10$ ,  $\Delta E \approx 10^5$  В/см, что соответствует разности потенциалов в несколько вольт на границе толщиной  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  см, получаем

$$\Delta p = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{9} \cdot 10^{-4} \right) \cdot 10^{10} = \frac{1}{6} \cdot 10^6 \text{ дин/см}^2.$$

Принимая поперечное сечение растущей пленки равным  $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мм}$ , получаем полное давление на границе зерен  $1 \text{ дин}$ , или приблизительно  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Таким образом, при вакууме лучше  $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  имеет место перепад давлений более чем в 100 раз. Такой градиент давления достаточен, чтобы вызвать слияние зародышей в квазижидком состоянии.

Чтобы увеличить локальную подвижность частиц при образовании края пленки, можно также использовать дополнительный нагрев. Например, электронный пучок или оптический нагреватель может быть расположен вблизи ионной пушки с любой стороны от подложки, и излучающий нагреватель может подавать тепло между ионной пушкой и заземленным контактом пленки. Оптический или электронный нагреватель может быть использован для локального нагрева с резким краем распре-

ления температур, чтобы способствовать эпитаксиальному росту и снятию тепловых напряжений. Радиационный нагреватель, расположенный между ионной пушкой и заземленным контактом, можно использовать для отжига пленки, а также для повышения ее температуры до точки, где пленка становится более проводящей и обеспечивает прохождение тока ионного пучка (фиг. 13.23).



Фиг. 13.24. Осаждение пленки полупроводникового соединения из двух источников посредством ионных пучков.

*IS1*—первый источник ионов (например, галлия), *IS2*—второй источник ионов (например, мышьяка), *S*—подложка, *LC*—жидкий металлический контакт,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ —контролируемые температуры.

Необходимость осаждения материала высокой чистоты может потребовать образования соединения прямо на месте осаждения. Эта задача может быть решена применением рассматриваемого метода для осаждения из двух источников (фиг. 13.24). Хотя осаждение из двух источников известно, но ионный пучок для этой цели ранее не применялся; использование этой методики должно привести к лучшему контролю состава пленки и более высокому ее совершенству. Известно, что импульсное испарение, обычно используемое для получения гомополярных и гетерополярных пленок полупроводников, является довольно несовершенным методом вследствие образования скоплений частиц, вызывающих появление дефектов в пленке.

Известно также, что при вакуумном осаждении таких соединений, как GaAs, парциальное давление паров более летучей компоненты должно быть выше, чем это предписывается стехиометрией. Следует заметить, что парциальное давление и скорость испарения ионизированных молекул можно контролировать с большой точностью. Используя отдельные источники ионов для вакуумного осаждения пленок полупроводникового соедине-

ния, можно контролировать с большой точностью состав пара и поддерживать условия, идеальные для осаждения пленок. Под отдельными источниками ионов мы подразумеваем не только отдельные ионные пушки для каждой компоненты, но также и отдельные источники ионизованных паров с общей ионной оптической системой для объединения и коллимации первоначально разделенных паров.

Пленки, полученные таким методом, могут быть использованы при нанесении контактов и слоев изоляторов для изготовления активных элементов, подобных МОП-структурам, а также приборам на основе эффекта поля. Вследствие движения подложки часть пленки, образованная в виде монокристалла, может быть непосредственно использована в приборных структурах или в отдельных деталях.

### Заключение

Для получения совершенных слоев кремния на сапфировой подложке использовался ряд методик: улучшение подложки посредством полировки и травления, травления при наличии газовой фазы, проведение температурных циклов осаждения, первоначальное быстрое нагнетание пара и последующее медленное осаждение, изменение давления пара, стадии отжига, а также другие методы, такие, как лазерная перекристаллизация. Но при рассмотрении ограничений в случае двумерного осаждения из парогазовой фазы при наличии химических реакций оказывается, что имеется мало возможностей для достижения желаемого совершенства пленок, необходимого для обеспечения воспроизводимости, соответствия расчетным параметрам и надежного режима работы приборов. Как мы видели, термообработка также представляет лишь очень ограниченные возможности увеличения совершенства пленок.

Поскольку основные ограничения обусловлены свойствами границы раздела подложка — кристалл, где начинается рост, предлагаются и испытываются методы, в которых рост пленок меньше зависит от свойств подложки и используются кристаллографические силы, действующие при изоморфном росте, которые в 60 раз больше сил сцепления. Наиболее перспективным направлением развития методик, по-видимому, является то направление, которое дает новые параметры, позволяющие контролировать рост пленок, а именно:

1. Образование локализованной границы раздела твердой и жидкой фаз.
2. Использование действия на такую движущуюся границу раздела градиента температуры и пьезоэлектрического эффекта.
3. Осаждение вещества из источника только на ведущем крае затравки кристалла.

4. Использование для осаждения направленного пучка ионизованных молекул и атомов<sup>1)</sup>).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Becker R., Döring W.*, Ann. Phys., **5** (24), 719 (1935).
2. *Volmer M.*, Zs. Elektrochem., **35**, 555 (1929).
3. *Turnbull D., Fisher J. C.*, Journ. Chem. Phys., **17**, 71 (1949).
4. *Thomson G. P.*, Proc. Phys. Soc., **61**, 403 (1948).
5. *Van der Merwe J. H.*, Disc. Faraday Soc., (5), 201 (1949).
6. *Johnson G. W.*, Journ. Appl. Phys., **21**, 1057 (1950); **22**, 797 (1951).
7. *Van der Merwe J. H.*, Proc. Phys. Soc., **63A**, 616 (1950).
8. *Brooks H.*, Metal Interfaces, Cleveland, Am. Soc. Metals, 1952.
9. *Mroiczkowski R. S., Wilt A. F., Gatos H. C.*, Journ. Electrochem. Soc., **115** (7), 750 (1968); *Morizana K., Witt A. F., Gatos H. C.*, Journ. Electrochem. Soc., **115** (7), 747 (1968).
10. *Sugita Y., Tamura M., Sugawara K.*, Journ. Appl. Phys., **40** (8), 3089 (1969).
11. *Turnbull D., Vonngat B.*, Industrial Eng. Chemistry, **44** (7), 1292 (1952).
12. *Walton D.*, Journ. Chem. Phys., **37** (10), 2182 (1962).
13. *Reiss H.*, Journ. Appl. Phys., **39** (11), 5045 (1968).
14. *Bassett G. A.*, Proc. International Symposium on Condensation and Evaporation of Solids (eds. E. Rutner, P. Goldfinger, J. P. Hirth), Gordon and Breach, New York, 1964, p. 599.
15. *Paul W.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **8**, 196 (1959).
16. *Ang C. Y., Manasevit H. M.*, Solid State Electronics, **8** (12), 994 (1965).
17. *Woo T. C.*, Journ. Appl. Phys., **30** (4), 2082 (1968).
18. *Cottrell A. H.*, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1953, p. 38. (Имеется перевод: А. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, Металлургияиздат, М., 1958.)
19. *Berghezan A., Fourdeux A.*, Journ. Appl. Phys., **30** (12), 1913 (1959).
20. *Kohn J. A.*, Am. Mineralogist, **43**, 263 (1958).
21. *Eitel W.*, Silicate Science, Academic, New York, 1964, vol. 1.
22. *Heiman F. P.*, Appl. Phys. Letters, **11** (4), 132 (1967); *Neumark G. F.*, Phys. Rev. Letters, **21** (17), 1252 (1968).
23. *Kaiser W., Keck P. H.*, Journ. Appl. Phys., **28** (8), 882 (1957); *Kaiser W., Breslin J.*, Journ. Appl. Phys., **29** (9), 1292 (1958).
24. *Kaiser W., Frisch H. L., Reiss H.*, Phys. Rev., **112** (5), 1546 (1958).
25. *Болтакс Б. И.*, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, М., 1961; *Постников В. В. и др.*, Кристаллография, **10** (4), 455 (1966).
26. *Mataré H. F.*, Intern. Electronische Rundschau, **10** (11), 293 (1957).
27. *Рожанский В. Н. и др.*, ФТТ, **7** (4), 937 (1965).
28. *Гиварджоз Е. И.*, ФТТ, **6** (6), 1415 (1964).
29. *Manasevit H. M., Simpson W. J.*, Journ. Appl. Phys., **35**, 1349 (1964); *Nolder R. L., Klein D. J., Forbes D. H.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 3444 (1965); *Manasevit H. M., Miller A., Morrirtz F. L., Nolder R.*, Trans. AIME, **233**, 540 (1965).
30. *Cullen G. W., Gottlieb O. E., Wang C. C., Zaininger K. H.*, Semiconductor Silicon (eds. R. Haberecht and E. Kern), Electrochemical Society Conference Proceedings, New York, 1969.
31. *Manasevit H. M., Forbes D. H., Cadoff I. B.*, Trans. AIME, **236**, 275 (1966).

<sup>1)</sup> Эти выводы являются совершенно общими и относятся не только к кремнию, но также к таким веществам, как CdS, CdTe, CdSe и др. на изолирующих подложках. Прогресс в изготовлении активных элементов [56] будет возможен только при достижении более высокого совершенства пленок.

32. Tallman R. L., Chu T. L., Oberly J. J., Solid State Electronics, **9**, 327 (1966).
33. DeLuca R. D., Semiconductor Silicon (eds. R. Haberecht, E. Kern), Electrochemical Society Conference, New York, May 4, 1969.
34. Williams F. V., Proc. Intern. Sympos. on Gallium Arsenide, Reading, England, September, 1966, p. 27.
35. Wrigley C., Semiconductor Silicon (eds. R. Haberecht, E. Kern), Electrochemical Society Conference, May 4, New York, 1969.
36. Single Crystal Silicon Films on Insulating Substrates, Final Report, Autometrics Division, NAR to Dept. of Navy Electronic Systems Command, Task 9356, Contract No. 93145, May 1, 1965, to Apr. 30, 1966; Nov. 1, 1967, Jan. 31, 1968.
37. Hunsperger R. G. H., Marsh O. J., Mead C. A., Appl. Phys. Letters, **13** (9), 295 (1968).
38. Yeh T. H., Joshi T. L., Journ. Electrochem. Soc., **116** (1), 73 (1969).
39. Mataré H. F., Laakso R. W., Appl. Phys. Letters, **13** (6), 216 (1968); Journ. Appl. Phys., **40**, 476 (1969).
40. Schlötterer H., IEEE European Meeting, Semiconductor Device Research, Bad Nauheim, Germany, Apr. 19—22, 1967; Solid State Electronics Journal, (1968).
41. Mataré H. F., Grossman J. J., Trans. 3rd Intern. Vacuum Congress, Jun. 28 to Jul. 2, 1965, Stuttgart, Germany (ed. H. Adam), Pergamon, New York, vol. 2, part II, sessions 5—8, 317.
42. Itoh T. et al., Journ. Appl. Phys., **39** (11), 5310 (1968).
43. Edagawa H., Morita Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 460 (1963); Grove A. S., Leistico O., Jr., Sah C. T., Journ. Appl. Phys., **35**, 2695 (1964); Fuller C. S., Doleiden F. H., Journ. Appl. Phys., **29**, 1264 (1958).
44. Dumin D. J., Journ. Electrochem. Soc., **116** (1), 133 (1969).
45. Thomas R. H., Fracombe M. H., Appl. Phys. Letters, **13**, (8), 270 (1968).
46. Masujian J., Solid State Electronics Journal., **3**, 477 (1963).
47. Pfann W. G., Trans. AIME, September, 1955; Journ. Metals, 961 (1955); Zone Melting, Wiley, New York, 1958.
48. Kleinknecht H. B., Journ. Appl. Phys., **37**, 5 (1966).
49. Filby J. D., Nielsen S., British Journ. Appl. Phys., **17**, 81 (1966).
50. Wolff G. A., Das B. N., Journ. Electrochem. Soc., **113** (3), 299 (1966); Seidensticker R. G., Journ. Electrochem. Soc., **113** (2), 152 (1966).
51. Hamaker R. W., White W. B., Journ. Appl. Phys., **39** (3), 1758 (1968).
52. Tallman R. L., Chu T. L., Oberly J. J., Solid State Electronics Journal, **9**, 327 (1966).
53. Braunstein M., Moving Mask Growth of Single Crystal Silicon Films on Amorphous Quartz Substrates, Conference Proc., Am. Vacuum Soc., May 1—3, 1968.
54. Clark A. H., Alibozek R. G., Journ. Appl. Phys., **39** (4), 2156 (1968).
55. Mataré H. F., Journ. Appl. Phys., **30**, 581 (1959).
56. Weimer R. K., Thin Film Active Devices в книге Handbook of Thin Film Technology, ed. I. Maissel and R. Glang, McGraw-Hill, 1970, p. 201.
57. Mercier J., Journ. Electrochem. Soc., **117** (5), 666 (1970); **117** (6), 812 (1970).
58. Dorda G., Appl. Phys. Letters, **17** (9), 406 (1970).
59. Dumin D. J., Solid State Electronics, **13**, 415 (1970).
60. Newnham R. E., MIT Techn. Report 183, Lab. Insulation Res., November 1963.
61. Foster W. R., Royal H. F., Amer. Cer. Soc. Journ., **32**, 26 (1949).
62. Dilmars D. A., Douglas T. B., Journ. Res. Nat. Bureau Stand., **71A**, 97 (1967).

Мы рассмотрели влияние дефектов на электронные свойства кристаллов. Последовательно рассмотрев проблемы деформированной решетки, мы исследовали наиболее важные нарушения решетки, такие, как свободные связи и ряды ненасыщенных связей; другие нарушения, оказывающие меньшее влияние, были лишь упомянуты.

После краткого обзора континуальной теории дислокаций и образования дислокаций под действием нуклонов, а также влияния дислокаций на электронные свойства кристаллов при облучении мы перешли к главной теме книги — электрическим свойствам дислокаций.

Описание свойств различных видов дислокаций и методов их исследования приведено для облегчения понимания следующих глав, где мы переходим от отдельных дислокаций к рядам дислокаций.

В главе 8 мы попытались дать обзор различных влияний, оказываемых дислокациями на некоторые процессы переноса. Это открыло путь для описания электронных свойств границ зерен, являющихся наиболее важными макроскопическими двумерными нарушениями в кристаллах. После этого мы перешли к описанию управляемого образования этих интересных структур и применения их в приборах. Наконец, полученная информация была использована для оценки влияния дислокаций на работу приборов и на свойства специальных материалов, применяемых для изготовления приборов.

Как мы уже упоминали, из работ, посвященных радиационным нарушениям, известны многие сложные формы дефектов. Однако положение в этой области исследований еще слишком неопределенно, чтобы ее можно было рассматривать подробно в данной книге.

При анализе электронных свойств отдельных видов дефектов мы обсудили влияние примесей, имеющихся в кристалле. При этом пока остается не выясненным, как примеси влияют на некоторые дефекты при воздействии ядерного излучения. Процессы восстановления могут быть очень сложными, на что указывает необходимость введения таких стадий, как «контролируемое диффузией восстановление коррелированных пар» [1].

Восстановление свойств зависит не только от концентрации дефектов, но и от концентрации ловушек. Не известно, однако,

каким образом некоторые дефекты мигрируют и отделяются от своих «партнеров», с которыми они составляют коррелированную пару.

В германии и кремнии даже при низких температурах вакансии мигрируют на дальние расстояния. Данные электронного парамагнитного резонанса показали, что междоузельные атомы могут перемещаться при температуре 4 К. Таким образом, даже при низких температурах происходят сложные взаимодействия, изменяющие электронные состояния.

Понятие дивакансии было привлечено для объяснения появления новых уровней дефектов, а модель дивакансии, захваченной дефектом, оказалась необходимой для интерпретаций данных ЭПР. Электронная структура вакансии в решетке алмаза представляет собой достаточно сложную проблему даже для совершенных кристаллов [2], а для реальных кристаллов оказывается еще более сложной. Даже для наиболее чистых кристаллов кремния, выращенных методом плавающей зоны и не содержащих кислорода, все результаты содержат некоторую неопределенность, связанную с влиянием углерода, всегда присутствующего в кристаллах. В своем первоначальном состоянии вакансии в электронном кремнии является акцептором (имеет отрицательный заряд остова), а в дырочном кремнии — донором (имеет положительный заряд) [3]. Это соответствует нашему простому представлению о роли нарушенных связей. Однако детальное рассмотрение ассоциаций примесь — дефект представляет собой новую сложную задачу.

Эти новые задачи стимулируют развитие исследований в области физики полупроводников, а важные практические применения вознаградят затраченные усилия. Все современные методы исследования от определения оптического поглощения до измерений ЭПР являются полезными инструментами при изучении процессов, существенных для понимания электронных свойств материалов с нарушенной структурой [4].

Во введении мы указали некоторые темы исследований линейных и плоских дефектов. Несомненно, что, кроме того, имеется еще широкий круг вопросов, связанных с термоэлектрическими и квантовыми эффектами, которые полезно было бы рассмотреть.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fletcher R. C., Brown W. L., Phys. Rev., **92**, 585 (1953).
2. Lannoo M., Leman G., Friedel J., в книге Radiation Effects in Semiconductors (ed. F. L. Vook), Plenum, 1968.
3. Watkins G. D., Radiation Damage in Semiconductors, Dunod, Paris, 1965, p. 97.
4. Radiation Effects in Semiconductors, ed. F. L. Vook, Plenum, 1968.



- $A$  — амплитуда (волн решетки); энергия активации; константа пространственного заряда (гл. 12); параметр рассеяния границы зерен (гл. 10),
- $A^0$  — акцептор (нейтральный),
- $A^-$  — акцептор (имеющий отрицательный заряд),
- $A_n$  — коэффициенты Фурье функции упругих напряжений,
- $a$  — волновое число ( $1/\lambda$ ); размер ячейки обратной решетки; расстояние между заполненными дислокационными уровнями (гл. 7),
- $\mathbf{a}$  — волновой единичный вектор,
- $a_1$  — первый борковский радиус,
- $\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_n$  — векторы обратной решетки,
- $B$  — коэффициент отражения от границы зерен (гл. 9); параметр рассеяния границы зерен (гл. 10); матрица векторов трансляции обратной решетки,
- $B_n$  — коэффициенты Фурье функции упругих напряжений,
- $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  — векторы трансляции обратной решетки,
- $b = \mu_n/\mu_h$  — отношение подвижностей электронов и дырок,
- $\mathbf{b}$  — вектор Бюргерса,
- $C$  — зона проводимости,
- $C_L, C_s$  — теплоемкость жидкой и твердой фазы (гл. 13),
- $C_n, C_p$  — концентрации электронов и дырок,
- $c$  — расстояние между ненасыщенными связями (гл. 7);  $3 \cdot 10^{10}$  см/с,
- $C_e$  — коэффициент захвата электрона (гл. 8),
- $C_h$  — коэффициент захвата дырки (гл. 8),
- $D$  — матрица векторов трансляции в прямой решетке,
- $D^0$  — донор (нейтральный),
- $D^+$  — донор (положительно заряженный),
- $D$  — расстояние между дислокациями (гл. 3),
- $D_{\parallel}$  — коэффициент диффузии в направлении, параллельном дислокации,
- $D_{\perp}$  — коэффициент диффузии в направлении, перпендикулярном дислокации,
- $D_d$  — эффективный коэффициент диффузии в дислокационной трубке (гл. 8),
- $d$  — постоянная решетки,

- $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2, \mathbf{d}_3$  — векторы трансляции решетки,  
 $E$  — энергия электронов и дырок,  
 $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля,  
 $E_F$  — энергия уровня Ферми (уровень Ферми),  
 $E_{\text{пот}}$  — потенциальная энергия,  
 $E_D$  — уровень энергии донора,  
 $E_A$  — уровень энергии акцептора,  
 $E_c$  — энергия нижнего края зоны проводимости,  
 $E_v$  — энергия верхнего края валентной зоны,  
 $E_p$  — энергия бегущей волны,  
 $E_2, E_D$  — дислокационный уровень энергии,  
 $E_H$  — энергия ионизации атома водорода,  
 $E_t$  — уровень энергии центра прилипания,  
 $E(x)$  — энергия блоховской волны в точке  $x$ ,  
 $E_a$  — энергия активации,  
 $E(k)$  — энергия в  $k$ -пространстве,  
 $E_s$  — энергия винтовой дислокации,  
 $E_{\perp}$  — энергия краевой дислокации,  
 $E_d$  — энергия активации движения иона (гл. 5),  
 $E_f$  — энергия образования пары вакансии — междоузельный атом (гл. 5),  
 $E_i$  — электростатическая энергия решетки (гл. 8),  
 $E_{\text{эфф}}$  — эффективная ширина запрещенной зоны,  
 $E_s(f)$  — электростатическая энергия пробного электрона (статистика Ферми),  
 $\langle E \rangle$  — эффективное значение электрического поля,  
 $E_e$  — энергия взаимодействия электрона с остальными свободными носителями,  
 $E_{ce}$  — энергия взаимодействия электрона с положительным пространственным зарядом,  
 $E_1, E_2$  — напряженность электрического поля на сторонах  $n-p-n$ -барьера,  
 $E_{\text{мин}}$  — минимальная энергия при атомном соударении (гл. 5),  
 $E_{1C}$  — константа потенциала деформации,  
 $e$  — заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл),  
 $F_e$  — внешняя сила,  
 $F(x)$  — сила, действующая на электрон,  
 $f$  — частота; степень заполнения уровней дислокаций границы зерен,  
 $f(E)$  — функция распределения Ферми,  
 $f_c$  — доля ловушек, занятых электронами,  
 $f_{pc}$  — доля ловушек, занятых дырками,  
 $f^-, f^+$  — уровни Ферми на отрицательной и положительной сторонах границы,

- $G$  — модуль жесткости (гл. 7); проводимость на единицу длины границы зерен (гл. 8),  
 $G_0$  — проводимость границы зерен при отсутствии напряжения смещения,  
 $g$  — диаметр сечения рекомбинации на дислокациях (только в гл. 9); скорость генерации электронно-дырочных пар,  
 $g(\epsilon)$  — фактор искажения решетки,  
 $H$  — магнитное поле,  
 $H_T$  — поперечное магнитное поле,  
 $H_{pT}, H_{pL}$  — параллельно-поперечное и параллельно-продольное магнитное поле в слое границы зерен (гл. 10, § 4),  
 $H$  — вектор напряженности магнитного поля,  
 $H_0^{(1)}$  — функция Ганкеля (первого рода нулевого порядка),  
 $H_1^{(1)}$  — функция Ганкеля (первого рода первого порядка),  
 $h$  — расстояние между дислокациями (гл. 9); постоянная Планка,  
 $\hbar = h/2\pi$ ,  
 $\langle I \rangle$  — эффективное значение тока,  
 $\langle (\Delta I_m)^2 \rangle$  — среднеквадратичное значение шумового тока,  
 $I_h$  — ток дырок,  
 $I_r$  — ток насыщения электронов,  
 $I_s$  — ток насыщения дырок,  
 $i$  — ток;  $\sqrt{-1}$  (мнимая единица),  
 $J_m$  — функция Бесселя первого рода  $m$ -го порядка,  
 $j$  — плотность тока,  
 $K$  — отношение плотностей тока,  
 $K$  — волновой вектор фонона,  
 $k$  — постоянная Больцмана,  
 $k$  — волновой вектор,  
 $L_{pb}$  — длина диффузии дырок в базе (гл. 13),  
 $L_{ne}$  — длина диффузии электронов в эмиттере (гл. 13),  
 $L$  — длина дислокации,  
 $L_p$  — длина диффузии дырок,  
 $L_n$  — длина диффузии электронов,  
 $l$  — индекс Миллера,  
 $M$  — масса атома,  
 $M^*$  — приведенная масса атома,  
 $m$  — масса электрона (свободного),  
 $m^*, m_{эфф}^*$  — эффективная масса электрона,  
 $m_{ne}^*, m_{pe}^*$  — эффективная масса электрона (дырки) в эмиттере,  
 $m_{nb}^*, m_{pb}^*$  — эффективная масса электрона (дырки) в базе,  
 $N$  — число легирующих атомов; число носителей,  
 $N_d$  — концентрация доноров в объеме,

$N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,

$N(x)$  — локальная концентрация носителей,

$n$  — концентрация носителей (гл. 10),

$n_e$  — концентрация электронов,

$n_i$  — собственная концентрация свободных носителей в кристалле,

$P$  — давление,

$\delta P$  — приращение давления,

$P_{m, n}$  — вероятность перехода,

$P_x$  — импульс кристалла,

$p$  — число плоскостей решетки; концентрация дырок,

$p_{\text{эфф}}$  — эффективная концентрация дырок в слое границы зерен,

$p(x)$  — концентрация дырок в точке  $x$ ,

$Q$  — полный заряд,

$q$  — плотность зарядов состояний границы зерен (гл. 8 и 10),

$q_i$  — точечный заряд ненасыщенных связей (гл. 8),

$q_0$  — равновесная плотность зарядов состояний границы зерен (гл. 10),

$R$  — газовая постоянная (гл. 11, § 4); радиус дислокационного цилиндра пространственного заряда; сопротивление на единицу длины (только гл. 8),

$R_0(r), R_1(r)$

и т. д. — коэффициенты Фурье радиальных составляющих упругих напряжений,

$\mathbf{r}$  — вектор смещения,

$r_c$  — циклотронный радиус,

$S$  — энтропия (гл. 2); упругое напряжение сдвига (гл. 3, § 5); амплитуда сигнала (гл. 8),

$S_x, S_y, S_z$  — структурные коэффициенты,

$s$  — поверхность кристалла,

$T$  — внешние силы (компоненты  $T_x, T_y, T_z$ ); абсолютная температура; коэффициент передачи носителей через линейризованную структуру (гл. 9),

$t_d$  — время дрейфа вдоль дислокационной трубки (гл. 8),

$t_e$  — среднее время пребывания дырок в дислокационной трубке.

$t_r$  — рекомбинационное время пребывания дырок в дислокационной трубке,

$U$  — скорость рекомбинации,

$U_i$  — энергия связи постороннего (примесного) атома,

$U(x)$  — потенциальная функция,

$U(x, k)$  — периодическая амплитуда блоховской волны,

- $V_g$  — напряжение на затворе (управляющее напряжение),  
 $V_s$  — разность потенциалов сток — исток,  
 $V_B$  — э. д. с. батареи,  
 $V_0$  — объем грамм-атома ( $\delta V$  — изменение объема),  
 $V_L$  — напряжение гетеродина,  
 $V_e$  — внешнее напряжение на барьере (напряжение смещения),  
 $V_1, V_2$  — напряжение на сторонах  $n - p - n$ -барьера,  
 $v$  — скорость волны,  
 $v_e$  — скорость продольной волны,  
 $v_t$  — скорость поперечной волны,  
 $v_d$  — скорость дрейфа носителей,  
 $W$  — вероятность; энергия активации образования вакансий,  
 $W_D$  — поток атомов расплава от границы зерен в объем,  
 $W(\theta)$  — вероятность рассеяния,  
 $w$  — ширина канала,  
 $X$  — параметр фактора рассеяния  $F(x)$ ,  
 $X = l/l_0$  — средняя длина свободного пробега в объеме, деленная на среднюю длину свободного пробега, обусловленную дислокациями (гл. 8),  
 $x$  — длина,  
 $y$  — длина,  
 $Z$  — характеристический импеданс (гл. 8),  
 $eZ_i$  — избыточный заряд остова атома,  
 $z$  — длина,  
 $\alpha$  — направляющий косинус выходящего пучка (дифракция Лауэ),  
 $\alpha_0$  — направляющий косинус входящего пучка (дифракция Лауэ),  
 $\alpha(h\nu)$  — коэффициент поглощения излучения,  
 $\beta, \gamma$  — направляющие косинусы компоненты пучка в трехмерной дифракции,  
 $\gamma$  — скорость захвата (гл. 10),  
 $\Delta$  — смещение атома,  
 $\delta_{ik}$  — символ Кронекера,  
 $\delta$  — расстояние между рядами решетки,  
 $e_{ij}$  — тензор деформации,  
 $\epsilon$  — доля объема, занятая цилиндрами пространственного заряда,  
 $\bar{\epsilon}$  — энергия излучения,  
 $\zeta$  — электрохимический потенциал; уровень Ферми (гл. 5),  
 $\eta$  — доля времени дрейфа, в течение которого дырка находится в цилиндре пространственного заряда (гл. 8); коэффициент прилипания (гл. 8),

$\eta_r$  — эффективность безызлучательной рекомбинации (гл. 8),

$\theta$  — угол разориентации (гл. 3); отношение числа свободных зарядов к числу захваченных (гл. 13); угол между рядами решетки; фазовый сдвиг (только гл. 8),

$\theta_p$  — угол Холла (дырки),

$\theta_n$  — угол Холла (электроны),

$\kappa$  — восприимчивость,

$\kappa_{эфф}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость,

$\lambda$  — длина волны ( $\lambda v = v$ ); длина волны де Бройля ( $\lambda = h/p$ ); постоянная Ламэ (гл. 4),

$\mu$  — модуль сдвига (гл. 3),

$\mu$  — подвижность электронов,

$\mu_p$  — подвижность дырок,

$\mu_0$  — подвижность вакансий,

$\mu_{\parallel}$  — подвижность носителей в направлении, параллельном дислокации,

$\mu_{es}$  — подвижность носителей, обусловленная рассеянием на колебаниях решетки, ограниченным потенциальной стенкой,

$\mu_{\perp}$  — подвижность носителей в направлении, перпендикулярном дислокации,

$\mu_v$  — подвижность вакансий,

$\mu_L$  — подвижность носителей, обусловленная рассеянием на колебаниях решетки,

$\mu_i$  — подвижность носителей, вызванная рассеянием на ионизованных примесях,

$\mu_d$  — подвижность, обусловленная рассеянием носителей в поле упругих напряжений дислокаций,

$\mu_{pd}$  — подвижность дырок в дислокационной трубке (гл. 8),

$\nu$  — частота; коэффициент Пуассона (гл. 3),

$\xi = 2\pi x/d$ ,

$\pi = 3,14$ ,

$\pi_{pq}$  — коэффициенты пьезосопротивления,

$\rho$  — удельное сопротивление,

$\sigma$  — удельная проводимость,

$\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{yz}$  и т. д. — компоненты тензора упругих напряжений,

$\sigma_r$  — радиальная компонента упругого напряжения,

$\sigma_n$ ,  $\sigma_p$  — электронная (дырочная) проводимость,

$\Sigma$  — сумма,

$\tau_r$  — время релаксации,

$t$  — время жизни,

$\bar{t}$  — среднее время жизни,

$\phi$  — угол ориентации границы зерен; высота барьера в эВ; угловое направление силовых линий (гл. 6),

$\phi_{e0}$  — потенциал электрона в электронной плазме (гл. 7),

$\Phi$  — электростатический потенциал; фазовый угол; угол падения; волновая функция рассеянной волны (гл. 7),

$\psi$  — волновая функция,

$\psi(x)$  — волновая функция одновременного уравнения Шредингера,

$\psi(r)$  — волновая функция трехмерного уравнения Шредингера,

$\psi_i$  — потенциальная функция (гл. 8),

$\omega = 2\pi\nu = 2\pi f$  — круговая частота,

$\omega$  — вектор вращения (гл. 3),

$\omega_c$  — циклотронная частота.

2.1. Ван Бюрен классифицирует дефекты по их размерности независимо от того, являются ли они заряженными частицами или нарушениями решетки. Зейтц рассматривает следующие виды дефектов: 1) нормальные колебания решетки (фононы), 2) электроны, 3) примеси, 4) дислокации. Здесь виды дефектов расположены в порядке возрастания степени нарушения решетки. В некотором смысле обе классификации рассматривают дефекты с точки зрения степени нарушения решетки, которое они вызывают, однако в первом случае имеются в виду механические свойства, а во втором — электрические.

2.2. См. фиг. 7.2. На двойниковой границе угловые соотношения атомных плоскостей изменяются, что приводит к различным коэффициентам сегрегации на обеих сторонах двойника и, следовательно, к электронным эффектам, возникающим из-за различия в типе примесей на этих сторонах. Двойники незначительно влияют на подвижность носителей заряда и даже на время жизни. Однако в гетерополярных решетках (фиг. 2.6) на двойниковой границе электростатические силы изменяются и эффекты более заметны.

2.3. Наименьшую энергию имеют те парные вакансии, которые объединяют положительную и отрицательную вакансии, расположенные либо в одном ряду, либо в одном столбце.

3.1. Происходит спаривание свободных связей положительных и отрицательных краевых дислокаций, причем зоны растяжения увеличивают деформации решетки.

3.2. Ряд вакансий эквивалентен линейаризованной границе, состоящей из отдельных краевых дислокаций, расположенных на расстоянии  $d > R$  друг от друга, где  $R$  — радиус трубки пространственного заряда.

3.3. В центре дислокации свойства вещества кристалла неопределенны («плохой» кристалл).

3.4.

$$E_{\perp} = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \sigma_2 dr = \frac{b}{2} \int_{r_0}^{r_1} \frac{\mu b}{2\pi r (1-\nu)} dr,$$

$$E_{\perp} = \frac{b^2 \mu}{4\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r} = \text{const} \lg \left( \frac{r_1}{r_0} \right).$$

Таким образом, имеет место логарифмический рост. При изменении  $r_1$  на порядок величины  $E_{\perp}$  изменяется на  $3,5 \cdot 10^{-4}$  эрг/см ( $r_0 = 10^{-7}$  см).

3.5. Если нет внешнего приложенного напряжения, то все силы, действующие по окружности в хорошем материале, при сложении взаимно уничтожаются и не дают результирующей силы, действующей на плохой материал<sup>1)</sup>.

1) Действительно, в хорошем материале ( $b \ll r$ ), где справедливы соотношения теории упругости (в частности, закон Гука), напряжения  $\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{r\theta}$



3.6. а) Энергия двух отдельных границ зерен равна

$$E_1 + E_2 = E_0 \{ \theta_1 [A - \ln \theta_1] + \theta_2 [A - \ln \theta_2] \}.$$

б) Энергия объединенной границы с  $\theta = \theta_1 + \theta_2$  равна

$$\bar{E} = E_0 (\theta_1 + \theta_2) [A - \ln (\theta_1 + \theta_2)].$$

а)  $\sum E = (A (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2)),$

б)  $\bar{E} = (A (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 + \theta_2) \ln (\theta_1 + \theta_2)),$

но

$$\theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2 < (\theta_1 + \theta_2) \ln (\theta_1 + \theta_2).$$

Например, при  $\theta_1 = \theta_2 \ln \theta < \ln 2\theta$ . Следовательно,  $E < \sum E$ .

3.7. Согласно формуле (3.23), энергия краевой дислокации  $E_{\perp} = (b^2 \sigma_0 / 2) [A - \ln \theta]$ , а плотность дислокаций на границе зерен равна  $1/D$ . Поэтому энергия границы зерен на единицу площади

$$E'_{\perp} = \frac{b^2 \sigma_0}{2D} [A - \ln \theta].$$

Следовательно, имеет место квадратичное возрастание  $E'_{\perp}$  с увеличением вектора Бюргера и линейное с уменьшением  $D$ . Поэтому граница зерен с меньшей величиной вектора Бюргера и с большей плотностью дислокаций имеет меньшую энергию.

3.8. См. фиг. 7.2. Образование боковой ступеньки вызывает диагональное смещение атомов. Поэтому деформация возрастает и, следовательно, энергия увеличивается.

5.1. В этом случае  $\theta_{\perp} \neq \theta_2$  и, следовательно,  $\sum_i b_i = (r \times u) [\sin (\theta/2) + \sin (\theta/2)].$

5.2. Используя значения для германия  $\mu = 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>,  $b = 5 \cdot 10^{-8}$  см,  $\nu = 0,4$  и формулу (4.15), получаем

$$E = \frac{10^{12} \cdot 5^2 \cdot 10^{-16}}{4\pi \cdot 0,6} \left[ \ln \left( \frac{2}{10^{-7}} \right) - 1 \right] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ эрг/см.}$$

5.3. Формула (5.4) <sup>1)</sup>.

записываются в виде  $\sigma_{iR} \sim (1/r)f(\theta)$  [см. формулы (6.7)], здесь  $f(\theta)$  — знакопеременная периодическая функция ( $\cos \theta$  или  $\sin \theta$ ) с периодом  $2\pi$ . Поэтому вдоль окружности, охватывающей дислокацию, суммарные составляющие напряжений равны нулю, т. е.  $\oint \sigma de = \oint \sigma r d\theta = 0$ . Следовательно, можно считать, что хороший материал не оказывает действия на сердцевину, состоящую из плохого материала (сильно деформированного). Граница, разделяющая плохой и хороший материалы, условна. Принято считать, что закон Гука нарушается, если деформации превышают значение 0,1, следовательно,  $b/(2\pi r_0) = 0,1$ , что дает  $r_0 = 10^{-7}$  см. — *Прим. перев.*

<sup>1)</sup> Для полного решения этой задачи необходимо использовать информацию, содержащуюся в других монографиях (см., например, Мейер, Эрикссон, Дэвис, Ионное легирование полупроводников, изд-во «Мир», М., 1973, гл. 3).

1. Бомбардирующие частицы теряют энергию на столкновения с электронами (электронное торможение) и с атомами решетки (ядерное торможение). При больших энергиях (в начале пробега) преобладает электронное торможение, при малых (в конце пробега) — ядерное торможение.

2. Поэтому можно условно считать, что бомбардирующая частица передает энергию главным образом решетке (испытывает ядерное торможение),

$$5.4. \Delta E_{\max} = 4 \cdot 2 \cdot \frac{70/14}{(70/14 + 1)^2} \cdot 10^6 \approx 10^6 \text{ эВ.}$$

Пороговая энергия равна  $(0,228 + 0,273) \cdot 10^6 \text{ эВ} \approx 0,5 \cdot 10^6 \text{ эВ}$ , поэтому число смещенных атомных пар равно  $2^1$ .

$$6.1. 2a[111] = 2a[100] + 2a[010] + 2a[001]; a[010] + a[100] = a[110]; a[001] + a[100] + a[\bar{1}, \bar{1}, 0] = a[01\bar{1}].$$

6.2. Для краевой дислокации вектор скольжения перпендикулярен вектору Бюргерса. Поэтому, учитывая, что напряжения винтовой дислокации перпендикулярны вектору Бюргерса краевой дислокации, получаем соотношение между напряжениями краевой  $\sigma_{\perp}$  и винтовой  $\sigma_s$  дислокаций в следующем виде:  $\sigma_{\perp} = \sigma_s / (1 - \nu)$  [см. формулы (6.4) и (6.5)].

$$6.3. E_{\perp} = \frac{5 \cdot 10^{12} \cdot 16 \cdot 10^{-16}}{4\pi(1 - \nu)} \ln(10^7) \approx 1,64 \cdot 10^{-2} \text{ эрг/см,}$$

$$E_s = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ эрг/см.}$$

6.4. Микротрещины вызывают уменьшение напряжения сжатия решетки и частичное исключение перекрытия областей сжатия — расширения. Поэтому усиливается диффузия примесей от свободной поверхности на глубину около 20 мкм (см гл. 11, § 4, табл. 11.4).

$$6.5. \text{ а) } \sum_n \sigma_{xy} = \frac{\sigma_r}{D} \frac{2Lx(x^2 - y^2 + L^2)}{[x^2(y + L)^2][x^2 + (y - L)^2]} \approx \\ \approx \frac{\sigma_r}{D} \frac{2Lx(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)(x^2 + y^2)} \approx \frac{\sigma_r}{D} \frac{2L}{x} \left( \frac{2L}{x} < 1 \right).$$

$$\text{ б) } \sum_n \sigma_{xy} = 0.$$

$$\text{ в) } \sum_n \sigma_{xy} = \frac{\sigma_2}{D} \frac{2L}{x}, \text{ как и в случае а.}$$

При  $x \gg y$  и  $L \gg x$ ,  $L \gg y$  имеем

$$\sum_n \sigma_{xy} = \frac{\sigma_r}{D} \frac{2Lx(L^2 + x^2)}{(x^2 + L^2)(x^2 - L^2)} \approx -\frac{\sigma_r}{D} \frac{2x}{L}.$$

6.6. Сила  $F_y$ , действующая на примесь в направлении дислокационной плоскости, убывает экспоненциально с увеличением  $x/D$ . Если  $D$  убывает при фиксированном  $x$ , то сила, действующая на примесь, быстро уменьшается с увеличением расстояния от плоскости. Поэтому для больших или средних значений  $\theta$  сила, действующая на примесь, пренебрежимо мала.

начиная с энергии, при которой потери на ядерное и электронное торможение равны. Для атома азота, бомбардирующего решетку кремния, такая энергия составляет  $\sim 20$  кэВ.

3. Если считать, как это делает автор, что пороговая энергия смещения составляет 15 эВ, то атом азота образует на конце своего пробега 1300 частиц. Вся энергия этих частиц (15 эВ) за очень короткий промежуток времени («время остывания»  $\sim 10^{-11}$  с) переходит в тепловую энергию решетки, т. е. имеет место локальное «плавление». На самом деле происходит сильное локальное разупорядочение решетки, которое может сохраняться в виде замороженной фазы. — *Прим. перев.*

1) Полученные значения пороговой энергии и числа смещенных атомов относятся к случаю облучения электронами. При бомбардировке ионами эти величины зависят от типа ионов и их энергии. — *Прим. перев.*

7.1. Изогнутая винтовая дислокация не лежит в одной фиксированной плоскости (параллельной вектору скольжения). Вследствие больших промежутков между свободными связями энергия такой дислокации меньше, чем для краевой дислокации, но больше, чем для обычной винтовой дислокации.

7.2. В германии увеличение ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g \approx 0,15$  эВ (с. гл. 6, § 1) добавляется к высоте барьера  $\phi$ , который обусловлен наличием уровней свободных связей. При этом вырожденное состояние валентной зоны может быть менее заметным.

7.3. Используя соотношения  $D = b/2 \sin(\theta/2)$  и  $\sin(\theta/2) = b/2D$ , получаем  $\sin(\theta/2) = 5 \cdot 10^{-8}/4 \cdot 10^{-4} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ , т. е. угол  $\theta$  составляет лишь несколько угловых секунд (линеаризованная граница).

$$7.4. R = \sqrt{\frac{f}{c}} \sqrt{\frac{1}{\pi(N_d - N_a)}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см.}$$

7.5. Температура и радиус трубки пространственного заряда связаны соотношением (7.15)

$$R = \frac{\text{const}}{\sqrt{1 + e^{\Delta E/kT}}}$$

При повышении  $T$  радиус  $R$  возрастает для фиксированного уровня энергии дислокации  $E_2$  ( $\Delta E = E_2 - E_F$ ).

7.6. Результат приведен в гл. 8, § 5.

7.7. См. Nabarro F. R., Theory of Crystal Dislocations, Oxford University Press, 1967, p. 597, ср. фиг. 7.16.

7.8. Поверхность  $A$  имеет меньше ненасыщенных связей для атомного спаривания. Следовательно, скорость роста на поверхности  $B$  больше, чем на поверхности  $A$  (см. фиг. 7.18).

8.1.  $G = G_p = (RDat_e)^{-1}$ ,  $t_d = 2,5 \cdot 10^{-10}$  с. Из формулы (8.10) емкость  $C$  на единицу длины

$$C = \frac{1}{D_d R} = \frac{1}{200 \cdot 10^{10}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ с. Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

8.2. См. фиг. 13.2.

а) Трубка оказывает шунтирующее действие, обусловленное ее высокой проводимостью.

б) Область пространственного заряда трубки, зависящая от электрического поля, перекрывается с областью пространственного заряда коллектора (см. гл. 8, § 3 и гл. 10, § 5).

8.3. См. фиг. 10.28. При температурах от 10 до 100 К имеет место рассеяние на нейтральных примесях и, следовательно, подвижность описывается формулой Декстера — Зейтца. Ниже 10 К  $\mu$  сохраняет постоянное значение, обусловленное увеличением проводимости за счет трубок пространственного заряда. В высокотемпературном интервале ( $T > 100$  К) подвижность приближается к значению  $\mu$ , определяемому рассеянием носителей на колебаниях решетки с учетом рассеяния на поверхности. Подвижность соответствует отсутствию зависимости  $R$  и  $\sigma$  от температуры только при температурах  $T < 10$  К.

8.4.  $F(X) = 0,7$  при  $l_D/l = 0,2$ ,  $X = l/l_D$  (фиг. 8.6) означает, что только 20% носителей имеют нормальное значение средней длины пробега, или  $\epsilon = 0,8$ . Поэтому  $\sigma = \sigma_0(1 - \epsilon)/(1 + \epsilon) = \sigma_0(0,2/1,8) = 0,11\sigma_0$  и  $R = R_0/(1 - \epsilon) = R/0,2 = 5R_0$ ,  $\mu = \sigma R = \sigma_0 R/(1 + \epsilon) = 0,55\sigma_0 R$ . Уменьшение удельной проводимости  $\sigma$  частично компенсируется увеличением постоянной Холла  $R$  благодаря проводимости трубок пространственного заряда.

8.5. См. текст гл. 8.

8.6.  $f$  изменяется от 0,06 до 0,09 в зависимости от используемой статистики.  $E_0$  определяется формулой (8.67)

$$E_0 = \frac{e^2}{ka\bar{f}}, \quad \bar{f} = \frac{c}{a}.$$

Если промежуток между ненасыщенными связями  $c$  считать равным  $3 \cdot 10^{-7}$  см (граница зерен с  $\theta = 10^\circ$ , см. фиг. 10.26), то при  $f = 0,06$  имеем  $a = c/f = 5 \cdot 10^{-6}$  см и

$$E_0 = \frac{4,8^2 \cdot 10^{-20}}{16 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{-2}} \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг},$$

или

$$E_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \approx 1,2 \text{ кТ при } 300 \text{ К}.$$

При  $f = 0,09$   $a = 3,3 \cdot 10^{-6}$  см и

$$E_0 = \frac{4,8^2 \cdot 10^{-20}}{16 \cdot 3,3 \cdot 10^{-6} \cdot 9 \cdot 10^{-2}} \approx 5,5 \cdot 10^{-14} \text{ эрг},$$

или

$$E_0 = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \approx 1,4 \text{ кТ при } 300 \text{ К}.$$

8.7.  $N_D = \bar{f}f/DC$  см $^{-2}$  [формула (8.85)]. При 150 К и  $\theta = 10^\circ$   $D \approx c \approx b$  и  $N_D \approx \bar{f}^2/b^2 \approx (0,08)^2/b^2$  см $^{-2}$  (предполагается, что  $\bar{f}$  — функция распределения Ферми). При  $b = 5 \cdot 10^{-8}$  см получаем  $N_D \approx 2,5 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ .

8.8.  $f = q/q_0 = 1/2(1 + \sqrt{1 + eV_e/\phi})$  [формула (8.81)], т. е.  $f$  есть возрастающая функция  $V_e$ . При  $\phi = 0,1$  эВ и  $V_e$  от 0,1 до 10 В  $f$  изменяется от 1,2 до 5,5.

8.9.  $\omega_{\text{макс}} = 2(\alpha/m^*)^{1/2}$  [формула (8.148)]; при  $\alpha = 4,8 \cdot e^2/\epsilon a^3$

$$\omega_{\text{макс}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{4,8 \cdot e^2}{\epsilon a^3 m^*}} = 2 \sqrt{\frac{4,8 \cdot 2,5 \cdot 10^{-19}}{16 \cdot 1,25 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-28}}} \approx 1,6 \cdot 10^{14} \text{ Гц}.$$

Эта частота соответствует длине волны

$$\lambda = 2\pi \frac{c}{\nu} = 2\pi \frac{3 \cdot 10^{10}}{1,6 \cdot 10^{14}} \approx 11,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 11,8 \text{ мкм},$$

или  $\nu = 5300$  см $^{-1}$ . Данная длина волны лежит в далекой инфракрасной области спектра и не может быть непосредственно определена в обычных измерениях спектра поглощения (фотоприемники на основе PbSnTe и PbSnSe или фотоэлементы Голея).

8.10. См. фиг. 8.28, где для германия изображены возможные межзональные переходы с излучением фотона.

8.11. При низких частотах генерационно-рекомбинационные шумы не зависят от  $\omega$  (имеют постоянное значение). При высоких частотах, согласно формуле (8.156)  $F(\omega) = \tau_0/[1 + (\omega\tau_0)^2]$ , интенсивность шума уменьшается до нуля [ $F(\omega) \rightarrow 0$ , если  $\omega \rightarrow D$ ].

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	7
<b>Глава 1. Введение . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>Глава 2. Классификация дефектов в кристаллах . . . . .</b>	<b>15</b>
§ 1. Вакансии . . . . .	17
§ 2. Стехиометрические дефекты . . . . .	22
Задачи . . . . .	28
Литература . . . . .	28
<b>Глава 3. Дислокации как нарушения одномерной и двумерной решетки . . . . .</b>	<b>29</b>
§ 1. Краевые дислокации . . . . .	31
§ 2. Линеаризованные и малоугловые границы . . . . .	36
§ 3. Винтовые дислокации . . . . .	39
§ 4. Двойникование . . . . .	42
§ 5. Дислокационные плоскости . . . . .	46
Задачи . . . . .	49
Литература . . . . .	50
<b>Глава 4. Континуальная теория дислокаций . . . . .</b>	<b>51</b>
Литература . . . . .	55
<b>Глава 5. Радиационные нарушения и дислокации . . . . .</b>	<b>56</b>
Задачи . . . . .	72
Литература . . . . .	72
<b>Глава 6. Основные механические свойства дислокационных плоскостей . . . . .</b>	<b>74</b>
§ 1. Поле напряжений и энергия деформации . . . . .	74
§ 2. Энергия границы зерен и устойчивость . . . . .	81
Задачи . . . . .	89
Литература . . . . .	89
<b>Глава 7. Основные электрические свойства дислокаций в полупроводниках . . . . .</b>	<b>90</b>
§ 1. Электронные свойства двойниковых границ . . . . .	93
§ 2. Винтовые дислокации . . . . .	100
§ 3. Краевые дислокации . . . . .	102
§ 4. Малоугловые линеаризованные границы и границы зерен . . . . .	108
§ 5. Зависимость дислокационной структуры от типа основной решетки . . . . .	113
Задачи . . . . .	116
Литература . . . . .	117
<b>Глава 8. Анизотропия переноса носителей заряда . . . . .</b>	<b>118</b>
§ 1. Краевая дислокационная трубка . . . . .	118
§ 2. Рассеяние на дислокациях (статистическое распределение) . . . . .	128
§ 3. Краевая дислокация и создаваемый ею пространственный заряд . . . . .	139
§ 4. Заполнение дислокационных центров электронами . . . . .	157
Приложение. Перенос электронов через дислокационные кулоновские цилиндры . . . . .	164
§ 5. Дислокация и безызлучательная рекомбинация . . . . .	167

§ 6. Дислокации и излучательная рекомбинация . . . . .	179
§ 7. Электронные шумы и дислокации . . . . .	187
Задачи . . . . .	194
Литература . . . . .	195
<b>Глава 9. Электронные свойства дислокационных границ</b> . . . . .	197
§ 1. Линеаризованные границы . . . . .	197
Литература . . . . .	205
<b>Глава 10. Малоугловые и среднеугловые границы зерен</b> . . . . .	206
§ 1. Проводимость слоя . . . . .	206
Литература . . . . .	226
§ 2. Барьеры границ зерен . . . . .	227
Литература . . . . .	250
§ 3. Данные эффекта Холла . . . . .	251
Литература . . . . .	256
§ 4. Исследование магнетосопротивления . . . . .	256
Литература . . . . .	269
§ 5. Анизотропия переноса . . . . .	269
Литература . . . . .	282
§ 6. Эффект поля . . . . .	282
Литература . . . . .	290
§ 7. Фотоэлектрические эффекты . . . . .	290
Литература . . . . .	304
<b>Глава 11. Контролируемый рост дислокаций</b> . . . . .	305
§ 1. Пластическая деформация . . . . .	305
Литература . . . . .	307
§ 2. Выращивание бикристаллов методом двойной затравки . . . . .	307
Литература . . . . .	321
§ 3. Рост и совершенство бикристаллов . . . . .	321
Литература . . . . .	331
§ 4. Диффузия по границам зерен и распределение примесей . . . . .	331
Литература . . . . .	343
<b>Глава 12. Приборы на основе дислокационных структур</b> . . . . .	344
§ 1. Фотоэлектрические (микрометрические) применения . . . . .	344
Литература . . . . .	351
§ 2. Фотоэлектрические преобразователи частоты . . . . .	351
Литература . . . . .	362
§ 3. Полевой дислокационный транзистор . . . . .	362
Литература . . . . .	370
§ 4. Датчики упругих напряжений и деформаций . . . . .	370
Литература . . . . .	377
<b>Глава 13. Дислокации и электронные свойства полупроводниковых приборов</b> . . . . .	378
§ 1. Дислокации в приборах с электронно-дырочными переходами . . . . .	379
Литература . . . . .	396
§ 2. Дислокации и деградация полупроводникового лазера . . . . .	397
Литература . . . . .	400
§ 3. Дислокации в объемных приборах . . . . .	400
Литература . . . . .	407
§ 4. Образование дислокаций при гомоэпитаксии и гетероэпитаксии . . . . .	407
Литература . . . . .	446
<b>Глава 14. Заключение</b> . . . . .	448
Литература . . . . .	449
Обозначения . . . . .	450
Ответы и решения задач . . . . .	457